

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

На правах рукописи

Кораблёва Галина Максимовна

**ИЗУЧЕНИЕ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА И ПРОТЕКАНИЯ
ТОКОГЕНЕРИРУЮЩИХ РЕАКЦИЙ В ЭЛЕКТРОДАХ
ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ
СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА**

Специальность 1.3.8

«Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, доцент
Бредихин Сергей Иванович

Черноголовка – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1. Литературный обзор	14
1.1 Твёрдооксидные топливные элементы	14
1.1.1 Принцип работы	14
1.1.2 Классификация ТОТЭ	18
1.1.3 Материалы ТОТЭ	22
1.1.4 Виды сопротивлений, возникающих в ТОТЭ	32
1.1.5 Трёхфазная граница.....	37
1.1.6 Модели реакции окисления топлива	38
1.1.7 Внутренняя конверсия в ТОТЭ	39
1.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния света	45
1.2.1 Физический смысл.....	45
1.2.2 Преимущества КР-спектроскопии.....	47
1.2.3 Исследование характеристик материалов топливных элементов с помощью КР-спектроскопии.....	49
1.2.4 Исследование процессов деградации ТОТЭ.....	55
Глава 2. Экспериментальные методики и образцы	59
2.1 Исследовательские методики.....	59
2.1.1 Метод Лауэ.....	59
2.1.2 Сканирующая электронная микроскопия	59
2.1.3 Измерение спектров пропускания света	60
2.1.4 Комбинированная установка для одновременных спектроскопических, электрохимических и газовых исследований.....	60
2.1.4.1 Электрохимические исследования	60
2.1.4.2 Высокотемпературная спектроскопия комбинационного рассеяния света	63
2.1.4.3 Проточный газовый анализ	64
2.2 Приготовление образцов для исследований.....	66

2.2.1	Монокристаллические анионные проводники	66
2.2.2	Измерение спектров пропускания мембран твёрдого электролита	67
2.2.3	Изготовление модельных образцов ТОТЭ для оптических исследований со специальной геометрией.....	72
2.2.3.1	Образцы с поддерживающим электролитом	73
2.2.3.2	Образцы с поддерживающим анодом	82
2.2.3.3	Образцы для исследования процессов внутренней конверсии	88
Глава 3. <i>In-situ</i> исследования внутреннего интерфейса анод электролит в условиях работы ТОТЭ.....		95
3.1	Методика получения и обработки высокотемпературных спектров КРС	95
3.2	Зависимость химического потенциала кислорода от рабочих условий в аноде топливного элемента с конструкцией поддерживающего электролита	99
3.2.1	Зависимость анодного перенапряжения от состава топливной смеси ..	99
3.2.2	Исследование зависимости анодного перенапряжения от тока методом КР-спектроскопии	102
3.2.3	Анализ полученных электрохимических данных	106
3.3	Химический потенциал кислорода в топливном электроде ТОТЭ с конструкцией поддерживающего анода	117
3.3.1	Зависимость анодного перенапряжения от состава топливной смеси	117
3.3.2	Зависимость анодного перенапряжения от приложенной токовой нагрузки	120
3.3.3	Анализ полученных электрохимических данных от образца с анод-поддерживающей конструкцией.....	123
3.4	Сравнение зависимости химического потенциала кислорода в Ni-GDC аноде образцов с электролит- и анод-поддерживающей конструкцией	131
3.5	Выводы по главе 3	137
Глава 4. Исследование процессов внутренней конверсии оксигенатов и углеводов в процессе работы ТОТЭ.....		139

4.1	Внутренняя паровая конверсия на аноде ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции	142
4.1.1	Результаты анализа состава выходной газовой смеси.....	143
4.1.2	Результаты электрохимических исследований	144
4.1.3	<i>In-situ</i> исследования процесса осаждения углерода на внутренней границе ТОТЭ.....	145
4.2	Углекислотная конверсия метана в процессе работы ТОТЭ электролит-и анод-поддерживающей конструкции.....	147
4.2.1	Результаты электрохимических исследований	153
4.2.2	<i>Ex-situ</i> исследования поверхности анода ТОТЭ после продолжительной работы в режиме углекислотной конверсии метана.....	155
4.3	Выводы по главе 4.....	165
	Заключение	167
	Список использованных сокращений и обозначений	169
	Список литературы	171

Введение

Актуальность работы

В современном мире особое внимание уделяется проблемам экологии и, как следствие, развитию технологий получения электроэнергии с помощью возобновляемых источников энергии. Использование традиционных способов генерации энергии, основанных на электромеханических способах преобразования энергии ископаемого топлива, когда тепловая энергия сгорания топлива преобразуется в механическую энергию вращения, которая, в свою очередь, в электрогенераторе превращается в электрическую, имеют ряд существенных недостатков, основными из которых являются низкий коэффициент полезного действия (КПД) и загрязнение окружающей среды продуктами сгорания топлива. Чтобы снизить количество вредных выбросов, обусловленных низкоэффективными процессами сжигания углеводородного топлива, мировое сообщество совершает переход от традиционных методов генерации энергии к более экологичным. Одним из наиболее перспективных направлений «альтернативной энергетики» является создание автономных источников прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую при помощи твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Твердооксидные топливные элементы дают возможность преобразовывать химическую энергию окисления водорода и углеводородов в электрическую и высокопотенциальную тепловую энергию. Эффективность ТОТЭ рекордно высока по сравнению с другими источниками энергии, особенно в случае гибридной системы с газовыми турбинами. Другим важным преимуществом твердооксидных топливных элементов является многотопливность, то есть ТОТЭ может работать, используя химическую энергию окисления углеводородов: метана, пропана, бутана и др., а также дизельного топлива. Вместе с тем заслуживают внимания экологичность,

длительный срок службы и длительный интервал межсервисного обслуживания энергоустановок на ТОТЭ.

Одними из самых распространённых типов ТОТЭ являются топливные элементы с несущей мембраной электролита (electrolyte-supported cell, ESC). Широкое распространение они получили благодаря относительно простому способу изготовления с помощью дешёвых и масштабируемых технологий. Наличие достаточно толстой анионной мембраны в составе ESC является причиной высоких рабочих температур ТОТЭ (800-850 °С), что приводит к необходимости использования дорогостоящих высокотемпературных конструкционных материалов и накладывает достаточно жёсткие ограничения на режим работы батарей ТОТЭ. Для снижения рабочей температуры ТОТЭ требуется существенное уменьшение толщины анионной мембраны для снижения омического сопротивления, что ведёт к необходимости использования тонкоплёночных технологий. При этом возникает необходимость перенести основную механическую нагрузку на иной функциональный слой топливного элемента, например, анод (ASC), катод (CSC) или внешнюю поддержку (MSC).

Переход на тонкоплёночный электролит позволяет минимизировать вклад сопротивления от анионной мембраны, при этом возрастает доля сопротивления электродов. Для создания эффективно работающих электродов необходимо изучить механизмы смены носителей заряда и особенности протекания окислительно-восстановительных реакций в электродах, что позволит оптимизировать состав и микроструктуру электродов, и минимизировать внутреннее сопротивление топливного элемента. Одним из этапов оптимизации, имеющим ключевое значение, является изучение механизма окисления топлива на аноде ТОТЭ.

Исследование ТОТЭ различными традиционными методиками затруднено по ряду причин: высокие температуры (500-900 °С), наличие агрессивных сред, разделённые газовые пространства, высокие плотности тока (2-3 А/см²). Более того, классические методики структурного и элементного анализа, такие как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная

микроскопия (ПЭМ), рентгеноструктурный анализ (РСА), энергодисперсионный рентгеновский анализ и др. производятся *ex-situ* или *post mortem*, то есть либо до, либо после работы топливного элемента. При этом методики, которые возможно использовать в процессе работы ТОТЭ – *in-situ* – электрохимические исследования (например, измерение вольт-амперных характеристик, импедансная спектроскопия) носят кумулятивный характер, то есть дают представление о протекающих процессах в общем и часто основываются на неоднозначных моделях.

В этом свете спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) представляет собой перспективный метод для *in-situ* исследований процессов, протекающих внутри топливного электрода. Метод КР-спектроскопии является дистанционным, неинвазивным (поглощаемая мощность возбуждающего излучения относительно невелика, и исследования существенно не влияют на работу ТОТЭ), молекулярно-чувствительным. Более того, за более чем столетнюю историю КР-спектроскопии собрана обширная база спектров КРС для различных материалов, в том числе используемых при создании ТОТЭ.

Однако у КР-спектроскопии существует ряд особенностей. Одним из ограничений данной методики является малая глубина проникновения возбуждающего излучения, в связи с чем большинство исследований ограничивается лишь внешними поверхностями, тогда как электрохимические процессы происходят, в основном, вблизи внутренних границ раздела. Другой сложностью является получение спектров КРС при высоких температурах из-за высокоинтенсивного теплового излучения нагретого тела (печи и исследуемого образца).

В ходе выполнения данной работы были созданы образцы специальной геометрии, позволяющие проводить исследования вблизи внутренних границ раздела ТОТЭ, на которых происходят процессы смены носителей заряда, и протекают электрохимические реакции. Развитые методы и подходы применения спектроскопии КРС с одновременным использованием электрохимических методик (хронопотенциометрия, измерение вольт-амперных характеристик,

импедансная спектроскопия) и проточного газоанализа, позволившие изучить механизм протекания токогенерирующих реакций и механизмы внутренней конверсии в топливном электроде модельных образцов ТОТЭ электролит- и анод-поддерживающей конструкции, несомненно являются **актуальными**.

Целью данной работы является *in-situ* изучение механизма протекания токогенерирующей реакции и внутренней конверсии углеводородного топлива (метана) в топливном электроде ТОТЭ при помощи комбинированной методики, включающей в себя спектроскопию комбинационного рассеяния света, электрохимические методики и проточный газовый анализ.

Для достижения поставленной цели был решен ряд **задач**:

1. Проведено дооборудование комбинированной установки для исследования спектров КРС и электрохимических характеристик модельных образцов ТОТЭ системой газопроточного анализа для анализа продуктов реакции окисления топлива и конверсии метана (CH_4) на аноде ТОТЭ.

2. Предложен способ изготовления образцов ТОТЭ электролит- и анод-поддерживающих конструкций специальной геометрии (торообразный катод и прозрачная мембрана твёрдого электролита) для проведения исследований механизма переноса заряда и протекания окислительно-восстановительных реакций в Ni-GDC аноде в процессе работы ТОТЭ.

3. Разработана методика выделения и обработки полезного сигнала КРС, связанного с процессами переноса заряда в Ni-GDC аноде ТОТЭ.

4. Определён механизм протекания токогенерирующих реакций в топливном электроде модельных образцов ТОТЭ электролит- и анод-поддерживающей конструкции с помощью *in-situ* исследований методами КРС-спектроскопии и электрохимическими методиками.

5. Изучены процессы внутренней паровой и углекислотной конверсии метана в керметном аноде топливного элемента модельных образцов ТОТЭ электролит- и анод-поддерживающей конструкции.

6. Исследованы условия и особенности протекания процессов деградации топливных элементов за счёт осаждения углерода различной морфологии на керметном аноде ТОТЭ с установлением его модификации.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Разработана геометрия и отработана технология изготовления модельных ТОТЭ электролит- и анод-поддерживающей конструкции специальной геометрии (торообразный катод, прозрачная анионная мембрана) для проведения оптических исследований.

2. Показана возможность определять величину анодного перенапряжения из анализа зависимости спектров КРС, полученных от Ni-GDC анода с внутренней границы анод|электролит, от рабочих условий ТОТЭ. При помощи предельного случая уравнения Батлера-Фольмера (при малых плотностях тока) был произведён расчёт сопротивления из зависимости перенапряжение-токовая нагрузка, полученной из данных КР-спектроскопии.

3. Показано, что получаемые с помощью оптического метода значения сопротивлений для образцов с несущим электролитом соответствуют поляризационному сопротивлению топливного электрода, отвечающему кинетике протекания реакции. Показано, что с помощью метода КР-спектроскопии возможно выделить и проводить наблюдения только за поляризационным вкладом от кинетики протекания реакции в общее сопротивление топливного электрода.

4. Установлено, что в случае образцов с анод-поддерживающей конструкцией сопротивление, рассчитанное из данных КР-спектроскопии, отвечает общему поляризационному сопротивлению топливного электрода.

5. Установлено, что при протекании ионного тока анионы кислорода на трёхфазной границе Ni-GDC анода окисляют катионы Ce^{3+} до Ce^{4+} , при этом реакция окисления топлива происходит на двухфазной границе внутри анода ТОТЭ. Такое поведение отвечает механизму окисления топлива на аноде ТОТЭ под названием «*oxygen spillover*».

6. Впервые с помощью КР-спектроскопии *in-situ* было зафиксировано образование углеродных отложений не только на внешних поверхностях анода, но и на внутренней границе анод|электролит в виде инкапсулирующего углерода в процессе работы ТОТЭ в углеродсодержащих топливных смесях, что отвечает проведённым термодинамическим расчётам.

Научная новизна работы

Впервые проведены *in-situ* исследования переноса анионов кислорода и протекания окислительно-восстановительных реакций в Ni-GDC аноде ТОТЭ в зависимости от концентрации водорода в топливной смеси и от величины рабочего тока, текущего через ТОТЭ.

Впервые установлено, что перенапряжение на модельных ТОТЭ с поддерживающим электролитом, полученное путем расчётов данных КР-спектроскопии, с хорошей точностью совпадает с эффективным анодным перенапряжением, измеренным электрохимическими методами. В области низких плотностей тока ($I_{\text{нагр}} < 100 \text{ мА/см}^2$) значения сопротивлений, полученные с помощью уравнения Батлера-Фольмера из кривой перенапряжений (полученной оптическими методами), соответствуют поляризационному сопротивлению, отвечающему кинетике протекания реакции в топливном электроде ТОТЭ.

Установлено, что уменьшение парциального содержания водорода в топливной смеси, равно как и возрастание прикладываемой токовой нагрузки, ведёт к увеличению интенсивности пика КРС симметричных колебаний в $\text{CeO}_{2-\delta}$ (частота $\sim 450 \text{ см}^{-1}$), что соответствует процессу встраивания кислорода в кристаллическую решётку GDC. При этом снятие токовой нагрузки или увеличение концентрации водорода в топливной смеси ведёт к уменьшению интенсивности линии КРС $\text{CeO}_{2-\delta}$. Таким образом, методом КР-спектроскопии показано, что ионы кислорода подходят к трёхфазной границе Ni-GDC анода, а реакция с адсорбированными атомами водорода происходит на поверхности композитного анода. Это соответствует механизму токогенерирующей реакции под названием «*oxygen spillover*».

Впервые были получены спектры КРС инкапсулирующего углерода с внутренней границы раздела анод|электролит. Данный результат был достигнут благодаря специальной геометрии образцов (прозрачная монокристаллическая или тонкоплёночная поликристаллическая мембрана анионного проводника и торообразный катод). Показано, что углерод на границе анод|электролит осаждается в виде слабосвязанных островков разупорядоченного графита, что отвечает произведённым термодинамическим расчётам.

Практическая значимость

Показана практическая возможность выделения вклада от кинетики протекания реакции в поляризационном сопротивлении благодаря использованию *in-situ* КР-спектроскопии в сочетании с электрохимическими методиками.

Благодаря установленному механизму токогенерирующей реакции возможно провести оптимизацию поляризационного сопротивления топливного электрода ТОТЭ, что повысит общую энергоэффективность топливного элемента в процессе работы ТОТЭ.

Показана техническая возможность продолжительной работы топливных элементов в режиме внутренней углекислотной конверсии метана. При этом модельные ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции показывают результаты значительно лучше, чем образцы с поддерживающим электролитом как по выходу синтез-газа, так и по общей продолжительности времени работы.

Благодаря внесению методом инфильтрации в состав топливного электрода частиц церия возможно увеличить содержание водорода в продуктах реакции, увеличить продолжительность работы топливного элемента и подавить образование углеродных отложений на поверхности зёрен никеля.

Личный вклад автора

Автором лично были изготовлены электродные слои модельных образцов с несущим монокристаллическим электролитом и несущим анодом для проведения оптических исследований. Автором была создана и апробирована методика

получения и обработки высокотемпературных спектров КРС. Автор занимался проведением исследований методом КР-спектроскопии, которые состояли в получении *ex-situ* спектров КРС и высокотемпературных *in-situ* спектров КРС исследуемых материалов и модельных образцов ТОТЭ, а также их обработкой и интерпретацией. Автором были проведены электрохимические измерения, включающие в себя получение вольтамперных и мощностных характеристик, импедансных спектров модельных ТОТЭ. Лично автором были произведены все численные расчёты, приводимые в работе. Автором также были произведены теоретические термодинамические расчёты внутренней конверсии метана при заданных условиях. Лично автором были произведены ресурсные испытания модельных образцов ТОТЭ с помощью электрохимических методик и метода проточного газового анализа. Все результаты, представленные в диссертации, получены лично автором, либо при его непосредственном участии.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на следующих национальных и международных конференциях: Всероссийская конференция с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе" (Черноголовка, 2023, 2022, 2021, 2020, 2019, 2018), 17th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XVII, Digital Meeting) (2021), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2021" (2021, Москва), 16th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XVI) (2019, Киото, Япония), 22nd International Conference on Solid State Ionics (SSI-22) (2019, Южная Корея), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2019" (2019, Москва), 62 научная конференция МФТИ (2019, Долгопрудный), III Всероссийская конференция (с международным участием) «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым батареям» (2019, Новосибирск), 2018 Asian Solid State Ionics Conference (2018, Япония), 14-е Совещание с международным участием "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела", г. Черноголовка (2018,

Черноголовка), Российская конференция и школа молодых ученых по актуальным проблемам спектроскопии комбинационного рассеяния света (с участием иностранных ученых) "Комбинационное рассеяние – 90 лет исследований" (2018, Новосибирск).

Публикации

У автора имеется 26 научных работ в области твердооксидных топливных элементов и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Основные результаты по теме диссертации изложены в 4 публикациях из них:

[A1] Raman spectra studies of inner “anode | electrolyte” interface on ESC and ASC SOFCs / G.M. Eliseeva, D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov [et al.] // ECS Transactions. – 2019. – Vol. 91. – P. 457-469.

[A2] In-situ Raman spectroscopy studies of oxygen spillover at solid oxide fuel cell anodes / G.M. Eliseeva, I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov [et al.] // Chemical Problems. – 2020. – Vol.1 (18). – P. 9-19.

[A3] Comparison of In-situ Raman Studies of SOFC with Thick Single-crystal and Thin-film Magnetron Sputtered Membranes» / D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, G.M. Eliseeva [et al.] // Solid State Ionics. – 2020. – Vol. 344. – P. 115091.

[A4] Application of High-temperature Raman Spectroscopy (RS) for Studies of Electrochemical Processes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) and Functional Properties of their Components / G.M. Korableva, D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov [et al.] // ECS Transactions. – 2021. – Vol. 103 (1). – P. 1301-1317.

Также по результатам, представленным в диссертации, был оформлен **патент на полезную модель**: №189528, «Мембранно-электродный блок ТОТЭ для оптических исследований с тонкопленочным электролитом», С.И. Бредихин, Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, Г.М. Елисеева, И.В. Ионов, А.А. Соловьев.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 191 наименований, изложена на 189 страницах, содержит 106 рисунков и 13 таблиц.

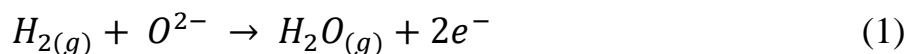
Глава 1. Литературный обзор

1.1 Твёрдооксидные топливные элементы

1.1.1 Принцип работы

Твёрдооксидный топливный элемент (ТОТЭ) – это электрохимическое устройство, позволяющее преобразовать химическую энергию подаваемого извне топлива непосредственно в электрическую и тепловую [1, 2]. Единичный элемент ТОТЭ, в основе которого лежит так называемый мембранно-электродный блок (МЭБ), представляет собой керамический пакет, состоящий из двух электродов – топливного (анод) и воздушного (катод) и разделяющего их твёрдого анионного проводника (электролит). Такие мембранно-электродные блоки объединяются между собой токовыми коллекторами, обеспечивающими электрический контакт между смежными МЭБами и равномерное распределение топливной/окислительной газовых смесей по площади электродов, образуя последовательно соединённую цепочку – батарею ТОТЭ.

Принцип работы единичного топливного элемента схематично представлен на рисунке 1.1. В твердооксидном топливном элементе топливо (H_2 , CH_4 , CO и др.) не сгорает, а подвергается электроокислению на аноде ионами кислорода, проходящими через анионный проводник. При этом в случае использования водорода в качестве топлива образуются водяные пары, которые разбавляют поступающее извне топливо. Суммарно данную реакцию можно записать следующим образом [3]:



Высвобожденные электроны проходят по внешней цепи к воздушному электроду (катоде), где они восстанавливают молекулы кислорода воздуха до анионов:

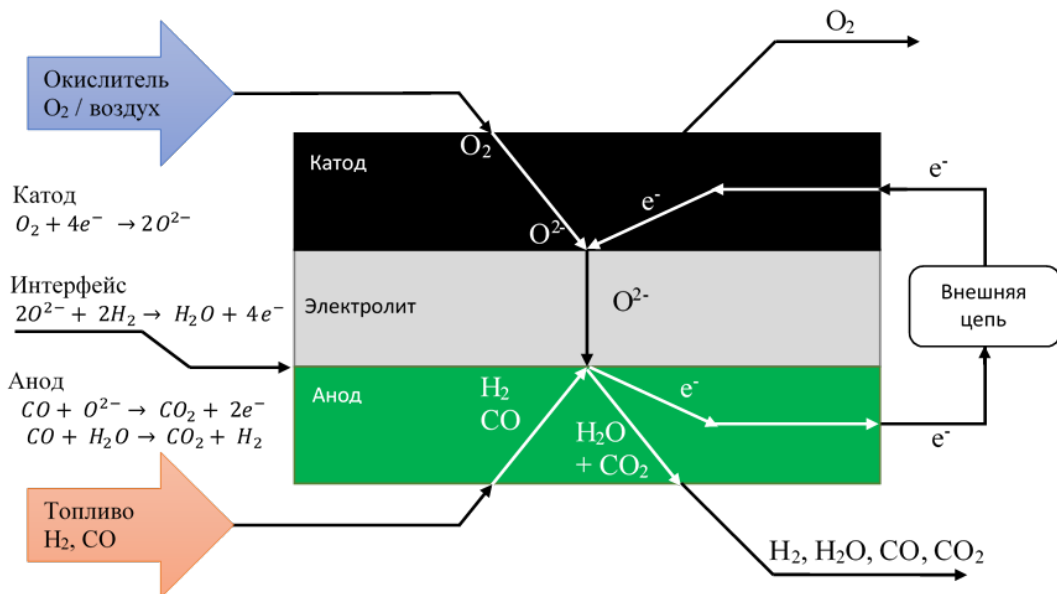


Рисунок 1.1 – Схематичное изображение принципа работы единичного твердооксидного топливного элемента [4].

Реакция окисления водорода и реакция восстановления кислорода могут происходить только в области контакта трёх фаз: материала электрода (электронный или смешанный проводник), электролита (ионный проводник) и газов (топлива со стороны анода или воздуха со стороны катода). Таким местом является так называемая трёхфазная граница (ТФГ).

Твердооксидные топливные элементы работают в температурном диапазоне от 500 до 1000 °С. Благодаря достаточно высоким температурам ТОТЭ обладает следующими преимуществами: высокой удельной мощностью (порядка 200 – 2000 мВт/см²), возможностью использовать различное топливо (как по составу, так и по чистоте), высокой экологичностью [5]. Также стоит отдельно отметить, что ТОТЭ обладает возможностью проведения внутреннего риформинга топлива. Другими словами, возможна генерация водорода в объёме анода (в основном на его

пористой поверхности) путём проведения, например, паровой конверсии углеводородов (например, метана) [6]:



и последующей реакции конверсии монооксида углерода водяным паром (water gas shift reaction):



В качестве катализаторов данных реакций выступают металлы, входящие в состав электродов, такие как Pt, Ni и другие. Экзотермические электродные реакции обеспечивают тепло, необходимое для эндотермического процесса паровой конверсии. Также возможно прямое электроокисление углеводородного топлива (УВ) ионами кислорода в том случае, если используется сухой газ.

Единичный топливный элемент, работающий на водороде и кислороде, в равновесии обеспечивает напряжение разомкнутой цепи (НРЦ или OCV) или равновесный потенциал Нернста, равный 1,229 В при стандартных условиях ($T = 298,15\text{K}$, $p = 1 \text{ атм}$) [7]. Измеряемое значение НРЦ в МЭБ будет несколько ниже теоретической величины, достигаемой при равновесии, в связи с наличием остаточной электронной проводимости электролита и возможностью перехода газа через микротрещины в мембране (рисунок 1.2). Более того, согласно уравнению Нернста, теоретически достижимое напряжение на ячейке зависит как от температуры и давления, так и от используемой топливной смеси [8]:

$$\varepsilon(P, T) = \varepsilon_o(T) - \frac{RT}{nF} \ln(K^*), \quad (6)$$

где ε_o – стандартный потенциал электрода, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, n – количество участвующих в реакции заряженных частиц, F – постоянная Фарадея, K^* – константа, зависящая от парциального давления компонентов газовых смесей. Таким образом, НРЦ в условиях использования водорода в качестве топлива и кислорода в качестве окислителя составляет 1,185 В при температуре 1000 °С и давлении 1 атм [9].

При подаче тока на топливную ячейку происходит падение напряжения на элементе V_{cell} согласно следующему выражению [9]:

$$V_{\text{cell}} = E_{\text{rev}} - U_L - IR - (\eta_{\text{act}} + \eta_{\text{conc}}), \quad (7)$$

где E_{rev} – теоретический потенциал разомкнутой цепи, U_L – падение напряжения из-за остаточной электронной проводимости электролита, I – подаваемый на ячейку ток, R – омические потери (электронное и ионное сопротивления ячейки), η_{act} – активационная поляризация, η_{conc} – концентрационная поляризация. Такое падение напряжения происходит благодаря электронному и ионному сопротивлению ячейки (омические потери), процессам переноса заряда (активационная поляризация), а также потерям на концентрационную поляризацию (массоперенос) [10-14]. Теоретическая вольтамперная (ВАХ) и мощностная характеристики представлены на рисунке 1.2. Основное падение напряжения обусловлено омическими потерями, а загиб в нижней части ВАХ вызван ограничением поступления реагентов в места протекания реакции (газовое голодание).

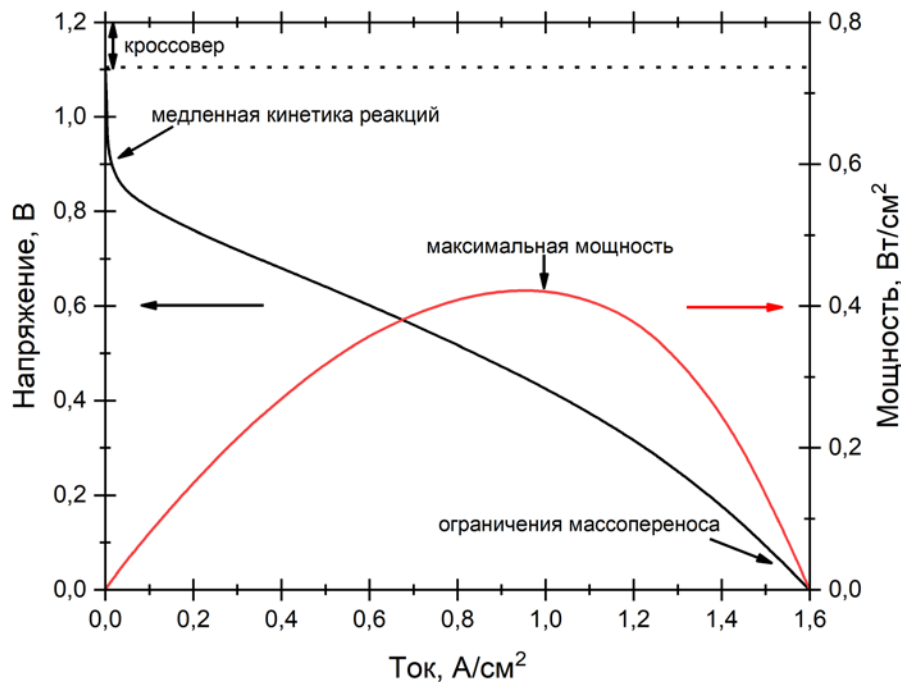


Рисунок 1.2 – Теоретические вольтамперная и мощностная характеристики ячейки ТОТЭ [10].

1.1.2 Классификация ТОТЭ

По мере разработок ТОТЭ появилось множество различных типов и конфигураций топливных элементов. Так, твердооксидные топливные элементы можно классифицировать по температурному диапазону работы, по геометрии единичного элемента и по типу несущего элемента.

Классификация по температурному диапазону работы

ТОТЭ можно разделить на три больших группы в зависимости от их температуры работы: высокотемпературные ($T > 800\text{ °C}$), среднетемпературные ($600\text{ °C} < T < 800\text{ °C}$) и низкотемпературные ($T < 600\text{ °C}$).

Исторически первыми были разработаны ТОТЭ, работающие при температурах более 800 °C . Это связано прежде всего с тем, что достаточно высокая ионная проводимость у наиболее распространённого материала электролита – стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония ($Zr_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$) – появляется только при температурах выше 800 °C . Кроме того, высокая температура работы устройства приводит к снижению сопротивления топливного элемента за счёт ускорения кинетики протекающих реакций. По сравнению с ТОТЭ, работающими в других температурных диапазонах, высокотемпературные ТОТЭ наименее требовательны к чистоте топлива, что позволяет произвести прямую конверсию углеводородного топлива непосредственно на аноде. Однако выбор функциональных материалов ТОТЭ, способных работать при высоких температурах без потери своих характеристик, сильно ограничен. Кроме того, в высокотемпературном интервале работы ТОТЭ возможно взаимодействие материалов функциональных слоёв ТОТЭ, что также снижает производительность устройств [12].

Для перехода к средним ($600\text{ °C} < T < 800\text{ °C}$) и низким температурам ($T < 600\text{ °C}$) необходим поиск новых материалов как электролита, так и электродов.

Это связано в первую очередь с тем, что ионная проводимость электролита подчиняется Аррениусовской зависимости и сильно уменьшается при понижении температуры. Снижение омического сопротивления ТЭ может быть достигнуто за счёт уменьшения толщины функциональных слоёв, что становится возможным благодаря применению тонкоплёночных технологий, что значительно повышает стоимость и усложняет производство топливных элементов.

Классификация по геометрии ячейки

Среди многочисленных возможностей реализации геометрии единичного топливного элемента следует выделить две основные: трубчатая и планарная (рисунок 1.3). При этом как трубчатые, так и планарные ТОТЭ изготавливаются с использованием одного из слоёв ячейки в качестве опорного элемента с довольно большой толщиной (сотни микрометров – миллиметры), а остальные слои имеют толщину порядка десятка микрометров [11].

Наиболее широко распространённая до недавнего времени на коммерческом рынке конструкция ТОТЭ состоит из трубчатых единичных элементов, использующих в качестве поддержки катодную основу (рисунок 1.3, а) [15, 16]. Трубчатые катодные основы обычно изготавливаются методом экструзии. При этом слои электролита, анода и соединительных элементов наносятся различными методами мокрой химии. К неоспоримым преимуществам трубчатых топливных элементов относится отсутствие большого количества соединительных швов, уменьшение механических напряжений и возможность достаточно быстрого разогрева стека. Однако такая конструкция ведёт к неэффективному расходу газа и проблемам с снятием мощности с единичного элемента.

При этом ТОТЭ планарной конструкции (рисунок 1.3, б) привлекают всё большее внимание из-за их более высокой удельной плотности мощности, коротких токовой путей и, соответственно, более высокой эффективности, а также более простых методов изготовления, что приводит к снижению стоимости устройств [17, 18]. Для ТОТЭ планарной геометрии возможно использовать более дешёвые материалы токовых коллекторов (сплавы нержавеющей стали вместо керамических LaCrO_3 [19, 20]). Однако установки на основе ТОТЭ планарной

геометрии требуют высокотемпературных газовых уплотнений, обладают большими массогабаритными характеристиками и малым запасом прочности при термоциклировании.

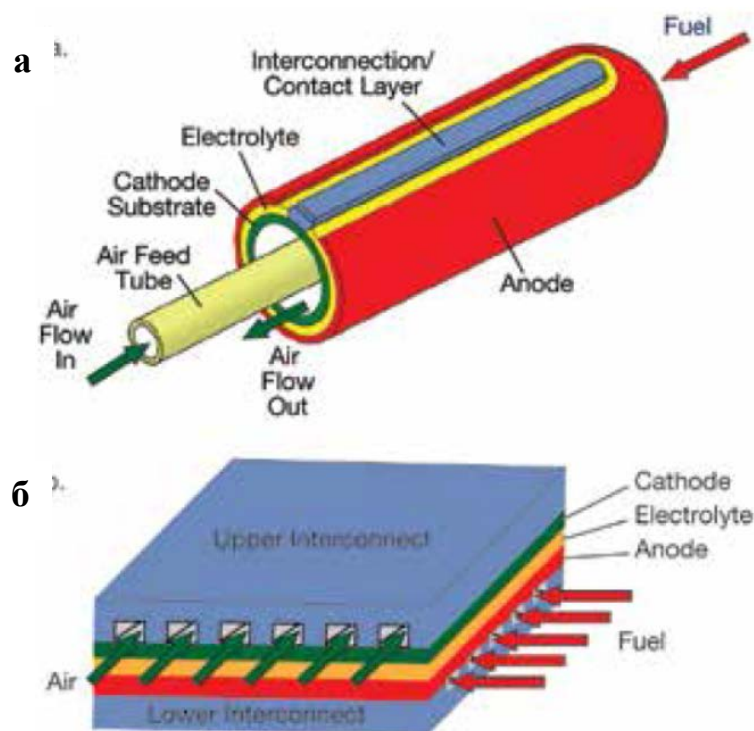


Рисунок 1.3 – Виды геометрии ячейки единичного ТОТЭ: а) трубчатая, б) планарная [21].

Наиболее распространёнными способами создания опорных слоёв ТОТЭ планарной геометрии является шликерное литьё (tape casting) [22] и одноосное прессование порошка [23]. Нанесение остальных слоёв может быть произведено двумя группами методов: метод мокрой химии (трафаретная печать [24], коллоидное распыление [25], электрофоретическое осаждение [26] и др.) и методы прямого осаждения (магнетронное напыление [27], электрохимическое осаждение [28], плазменное напыление [29] и др).

Классификация по типу несущего элемента

В топливном элементе любой геометрии один из функциональных слоёв должен нести на себе основную механическую нагрузку. Существует несколько

вариантов конструкции ТОТЭ с точки зрения механической поддержки: электролит-, анод- или катод-поддерживающая и элементы с внешней поддержкой (рисунок 1.4).



Рисунок 1.4 – Схематическое изображение ТОТЭ с разным типом поддерживающих элементов. Слева направо: электролит- и анод-поддерживающие конструкции, конструкция с внешней поддержкой.

В ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции (рисунок 1.4 слева) основная нагрузка приходится на достаточно толстую (>120 мкм) мембрану твёрдого кислородпроводящего электролита. При этом толщина других функциональных слоёв существенно ниже и составляет около 10-50 мкм. Такая конструкция является наиболее распространённой за счёт простых и достаточно дешёвых методов изготовления. Однако основные омические потери в ТОТЭ с поддерживающим электролитом относятся к потерям на перенос ионов кислорода через относительно толстую мембрану электролита. Для уменьшения рабочей температуры ТОТЭ необходимо снижать толщину твёрдого электролита. При этом возникает предел (около 200 мкм) для такого снижения из-за потери механической прочности керамического электролита [15].

Переход на элементы с другими видами поддержки (катод, анод, внешняя поддержка) позволяют перейти к тонкоплёночным технологиям создания твёрдого электролита (рисунок 1.4 посередине, справа). В случае топливного элемента с поддерживающим анодом несущим элементом является толстая (300-1000 мкм) пористая подложка из функционального анода. При этом слой электролита

формируется на поверхности подложки в виде тонкой плёнки (например, с помощью магнетронного напыления, аэрозольного осаждения и других методов). Уменьшение толщины электролита позволяет значительно снизить омические потери и таким образом повысить плотность снимаемой мощности с единичного элемента. При этом определённые трудности при создании элементов с поддерживающим анодом представляет получение газоплотного тонкоплёночного электролита, а также возможные механические трудности, связанные с сильным изменением размеров при восстановлении никелевого анода.

1.1.3 Материалы ТОТЭ

Единичная ячейка ТОТЭ состоит из следующих элементов (рисунок 1.5): анод или топливный электрод, электролит (анионный проводник), катод или воздушный электрод, интерконнектор (токосъёмная и газораспределительная пластина). Наборы таких повторяющихся элементов составляют батарею ТОТЭ. Подбор материалов играет важную роль в дальнейшем жизненном цикле как отдельного топливного элемента, так и батареи в целом. Основные материалы, использующиеся в ТОТЭ, будут приведены ниже.



Рисунок 1.5 – Компоненты топливного элемента [3].

Анионные проводники

Анионные проводники – это твёрдые оксидные материалы, в которых перенос заряда осуществляется анионами. В данном случае речь идёт о проводимости высокоподвижных анионов кислорода O^{2-} [2]. При этом для обеспечения высокой проводимости кристаллическая структура проводника должна обладать высокой концентрацией носителей заряда, большим числом равномерно распределённых кислородных вакансий, низкой энергией активации ионного транспорта [2, 8]. Стоит отметить, что ионная проводимость является термически активированным процессом, что ограничивает использование ТОТЭ диапазоном достаточно высоких температур ($T > 500$ °С).

К любому кислородпроводящему твёрдому оксидному материалу в составе ТОТЭ предъявляется ряд жёстких требований. Необходимо, чтобы материал обладал не только химической стабильностью во всём диапазоне рабочих температур и газовых сред, но и механической прочностью. Также необходимо наличие высокой анионной проводимости для уменьшения сопротивления топливного элемента. При этом необходимо минимизировать электронную составляющую проводимости для устранения токовых утечек по мембране твёрдого электролита во время работы ТОТЭ [30]. Кроме того, для эффективного использования анионного проводника в качестве газоразделяющей мембраны ТОТЭ он должен быть газоплотным.

Наиболее часто используемыми твёрдыми электролитами в ТОТЭ являются системы на основе допированного диоксида циркония. Впервые наличие кислород-ионной проводимости у ZrO_2 , допированного 15 весовыми процентами Y_2O_3 , было продемонстрировано Нернстом в 1899 году [31]. Однако широкое распространение в качестве электролита ТОТЭ данный материал приобрёл в 70-х годах прошлого века.

Термодинамически устойчивой (при нормальных условиях) фазой диоксида циркония является моноклинная ($m-ZrO_2$) [2]. Материал с такой кристаллической структурой обладает хрупкостью и невысокой проводимостью. Улучшить его характеристики возможно с помощью стабилизации кристаллической структуры.

Так, при повышении температуры до $\sim 1170^\circ\text{C}$ происходит переход в тетрагональную форму ($t\text{-ZrO}_2$), а при дальнейшем повышении температуры до $\sim 2350^\circ\text{C}$ осуществляется переход в кубическую фазу ($c\text{-ZrO}_2$). Схематическое изображение P-T фазовой диаграммы для диоксида циркония приведено на рисунке 1.6.

Другим путём получения стабильной кубической модификации диоксида циркония является его стабилизация с помощью введения двух- и трёхвалентных допирующих катионов, ионный радиус которых близок к радиусу циркония (например, Yb, Y, Sc и др.) [32, 33]. При легировании оксидом иттрия образуется твёрдый раствор состава $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ или $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ (YSZ – диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия), причём x может варьироваться в широких пределах (кубический раствор сохраняется вплоть до 67 мол. % Y_2O_3 [34]).

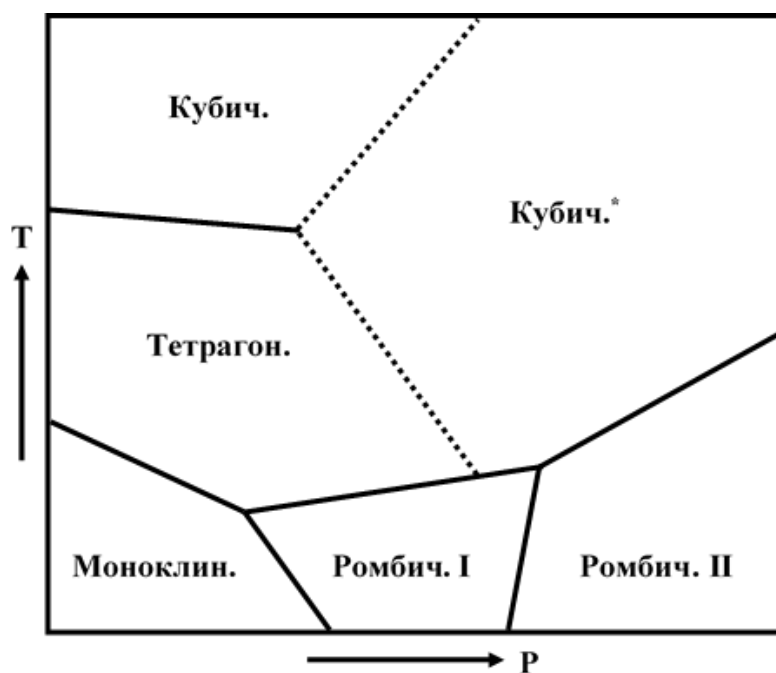
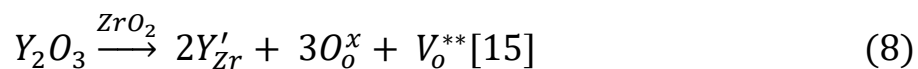


Рисунок 1.6 – Схематическая P-T фазовая диаграмма для ZrO_2 [2].

Допирование редкоземельными металлами приводит к образованию вакансий кислорода в матрице диоксида циркония, что влечёт за собой появление высокой кислород-ионной проводимости (рисунок 1.7). При этом для соблюдения условия электронейтральности избыточный заряд двух допируемых

трёхвалентных катионов компенсируется зарядом одной кислородной вакансии. Механизм образования кислородных вакансий можно описать следующей квазихимической реакцией:



При увеличении мольного содержания оксида иттрия удельная проводимость возрастает и достигает своего максимума при 8 мол. % (8YSZ) и составляет ~0,16 См/см при температуре 1000 °С (рисунок 1.7). При этом такого количества допанта достаточно для стабилизации кубической фазы при комнатной температуре [12]. Дальнейшее добавление Y_2O_3 уменьшает проводимость из-за механизма ассоциации точечных дефектов в кластеры, которые являются стоком дефектов, что ведёт к снижению подвижности дефектов [15]. Более того, 8YSZ показывает себя стабильным материалом, кристаллическая структура и электрохимические свойства которого не меняются при длительной выдержке в условиях работы ТОТЭ [36]. Таким образом, твёрдый раствор диоксида циркония ZrO_2 , стабилизированного 8 мол. % оксида иттрия Y_2O_3 (8YSZ), обладает оптимальной концентрацией стабилизирующей добавки и благодаря своим свойствам является самым распространённым материалом для анион-проводящей мембраны ТОТЭ.

Следует отметить, что допирование другими редкоземельными элементами (например, Sc, Yb и др) является более перспективным с точки зрения увеличения величины ионного транспорта [37], однако это негативно сказывается на механической прочности (образование фаз отличных от флюоритоподобной), а также приводит к возрастанию стоимости материала. Тем не менее исследования по допированию диоксида циркония представляют огромный научный интерес и по сей день [38-41].

При снижении рабочей температуры ТОТЭ до среднетемпературного интервала (600-800 °С) электропроводность материалов на основе диоксида циркония резко снижается. В связи с этим большой интерес использования в качестве мембраны твёрдого электролита представляет твёрдый раствор

на основе допированного редкоземельными оксидами диоксида церия. Его основным преимуществом является быстрый ионный транспорт по сравнению со стабилизированным диоксидом циркония в указанном температурном диапазоне.

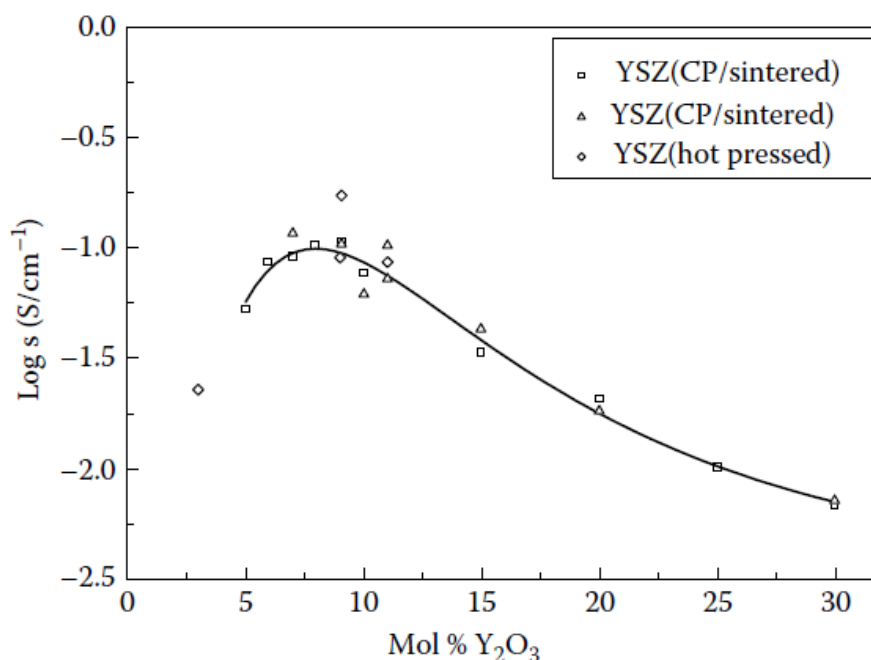


Рисунок 1.7 – Проводимость стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония (YSZ) в зависимости от мольного содержания Y₂O₃ при температуре 1000 °С [35].

Чистый диоксид церия CeO₂ имеет кубическую структуру, устойчивую вплоть до температуры плавления, и, в отличие от ZrO₂, не нуждается в допировании для стабилизации структуры [42]. При этом CeO₂ обладает пренебрежимо малой ионной проводимостью. Введение допантов с меньшей валентностью (Gd³⁺, Sm³⁺, Nd³⁺) позволяет повысить проводимость на порядок. Так, наибольшими значениями ионной проводимости при допировании гадолинием обладают твёрдые растворы состава Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} (GDC), где x = 0,1 – 0,2 [43]. Следует заметить, что величины проводимости в литературе сильно различаются [43-46]. Такое несовпадение данных связано с заметным вкладом зернограничного сопротивления, так как границы зёрен способны заметно

затруднить ионный перенос. Более того, на границах зёрен могут скапливаться различные примеси (например, SiO_2), которые также могут оказывать влияние на ионную проводимость [47]. Таким образом, способ и условия приготовления материала электролита GDC сильно влияют на его электрохимические характеристики [12].

Однако основной проблемой при использовании допированного оксида церия является частичное восстановление Ce^{4+} до Ce^{3+} в восстановительных анодных условиях [30, 43, 48-51]. Последствием данного восстановления является, во-первых, появление электронной проводимости n-типа, которая приводит к возникновению короткого замыкания в электролите, а, во-вторых, происходит генерация кислородных вакансий и, как следствие, расширение кристаллической решётки, что ослабляет механическую прочность материала. В связи с этим использование GDC целесообразно в качестве твёрдого электролита только в низкотемпературном интервале работы ТОТЭ. Другим возможным применением может стать использование GDC в качестве защитных подслоёв между слоями твёрдого электролита и катода [52-54]. Это возможно благодаря тому, что материалы на основе диоксида церия в отличие от YSZ не вступают во взаимодействие с основными катодными материалами ТОТЭ.

Топливный электрод

Основной функцией топливного электрода (анода) является электрохимическое окисление топлива. В связи с этим к аноду ТОТЭ предъявляются два основных требования: обеспечение высокой каталитической активности в реакции окисления топлива и наличие достаточной электронной проводимости. Также немаловажным свойством является химическая и физическая стабильность в восстановительных условиях анодного пространства ТОТЭ [9, 42, 55, 56]. Кроме того, наличие ионной проводимости позволит увеличить количество реакционных центров для окисления топлива. Как и любой электрод, анод должен быть достаточно пористым для обеспечения транспортной доступности топливной реакционной смеси к месту протекания реакции.

Начиная с 1964 года, никель является основным анодным материалом, используемым в ТОТЭ благодаря своим высоким электрохимическим характеристикам и дешевизне [55]. Однако на начальном этапе обычно используется оксид никеля, который при нагревании и последующем восстановлении переходит в металлическую форму, что приводит к отслоению материала от поверхности электролита (например, YSZ). Это отслаивание связано с большой разницей коэффициентов термического расширения (КТР) между металлическим никелем и твердым электролитом. Так, КТР 8YSZ составляет $\sim 10,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [57], тогда как КТР Ni – $16,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [58]. Для сохранения требуемой пористой структуры никеля и обеспечения надёжного механического контакта в течение длительного времени при высоких температурах, в качестве носителя используют материал электролита (например, YSZ). В этом случае функциями YSZ в составе топливного электрода являются: создание пористой матрицы, в которой находятся частицы никеля, препятствие укрупнению металлических частиц при работе топливного элемента и обеспечение КТР анода близкого к КТР мембраны твёрдого электролита [3].

Созданию и электрохимическим исследованиям керметных анодов Ni-YSZ посвящено множество работ [55, 56, 59, 60]. При этом электрохимические свойства Ni-YSZ сильно зависят не только от внутренней каталитической активности поверхности материала, но также от морфологии, размера частиц и соотношения исходных компонентов. Например, эффективная проводимость увеличивается по мере уменьшения размера частиц NiO при условии неизменяемости других параметров [61, 62]. Согласно зависимости на рисунке 1.8, удельная проводимость керметного анода увеличивается на порядок (от 10 до 103 См/см) по мере уменьшения размера частиц оксида никеля от 16 до 1,8 мкм. При этом в качестве YSZ берётся один и тот же порошок с размером частиц $\sim 0,3$ мкм, а объёмная доля Ni к YSZ остаётся неизменной. Такие изменения связаны с тем, что уменьшение размера частиц ослабляет тенденцию к кластеризации NiO и снижает порог перколяции.

В случаях, когда в качестве топлива для ТОТЭ используется углеводородные соединения, дополнительным преимуществом керметного анода на основе никеля является возможность проведения внутреннего риформинга либо частичного окисления топлива [15].

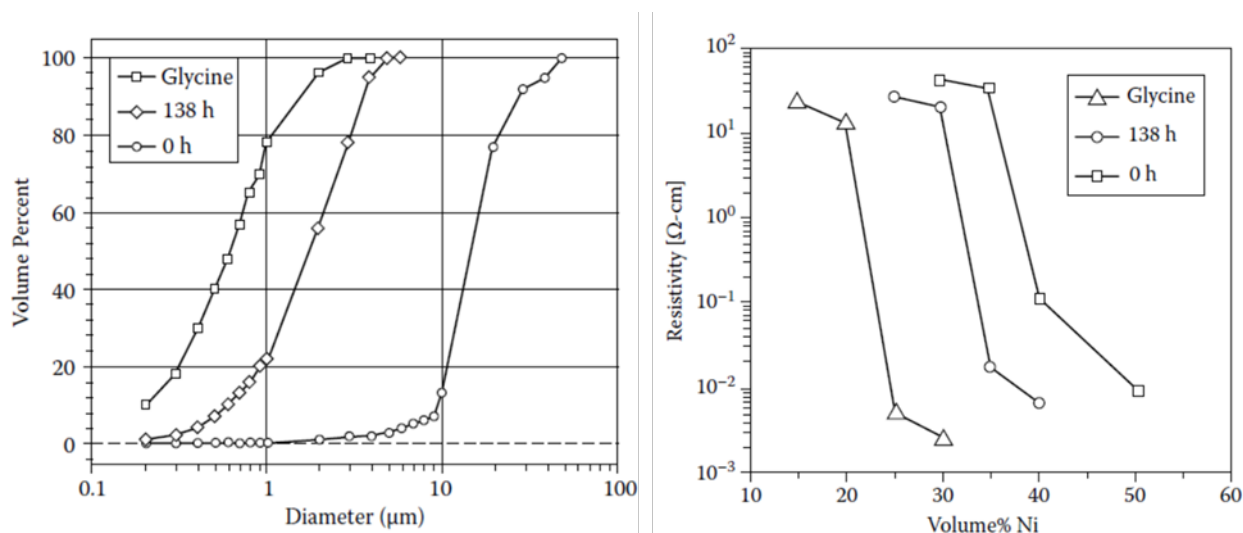


Рисунок 1.8 – Слева: распределение частиц по размерам для трёх порошков NiO-YSZ (квадрат – порошок, синтезированный глицин-нитратным методом, ромб и круг – коммерческий порошок после и без помола соответственно). Справа: удельное сопротивление в зависимости от объёмного процента Ni для трёх разных порошков при 1000 °С в восстановительной атмосфере [61].

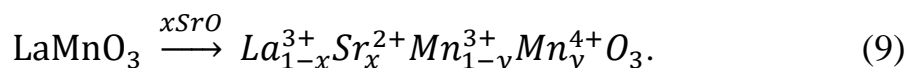
Воздушный электрод

Согласно своему названию, воздушный электрод (или катод) в ТОТЭ выполняет функцию восстановления кислорода, например, из подаваемого извне воздуха. Таким образом, материал катода должен быть стабильным в окислительных условиях, обладать достаточной электронной проводимостью и быть каталитически активным для реакции восстановления кислорода в условиях работы ТОТЭ. Поскольку ТОТЭ работает при высоких температурах ($T > 500$ °С), материал катода должен быть химически и термически совместимым с другими компонентами топливного элемента (электролит, интерконнектор) от комнатной температуры вплоть до температуры, при которой изготавливается МЭБ [63].

Также катод должен обладать достаточной пористостью для обеспечения проникновения газа к местам протекания реакции. Помимо этих требований, другими желательными свойствами катода ТОТЭ являются высокая прочность и низкая стоимость.

По причине высокой рабочей температуры ТОТЭ ($T > 500\text{ }^\circ\text{C}$) в качестве катодных материалов могут быть использованы только благородные металлы или оксиды, обладающие либо только электронной, либо смешанной электронно-ионной проводимостью. Благородные металлы (например, платина, родий) использовать нецелесообразно в первую очередь из-за их чрезвычайно высокой стоимости. А среди всего многообразия оксидных систем лишь небольшая часть может удовлетворять требованиям термической и физической совместимости с материалом твёрдого электролита. В настоящее время в качестве воздушного электрода ТОТЭ наиболее часто используемым является допированный манганит лантана (LaMnO_3). Такое широкое распространение LaMnO_3 получил благодаря высокой электропроводности в окислительных средах, совместимостью с материалом твёрдого электролита YSZ и приемлемым КТР.

LaMnO_3 принадлежит классу оксидов со структурой перовскита, которые можно описать следующей общей формулой: ABO_3 . Недопированный LaMnO_3 из-за искажений кристаллической решётки имеет орторомбическую симметрию при комнатной температуре и обладает структурным кристаллографическим превращением (орторомб/ромбоэдр) при температуре $\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ [64]. Частичное замещение позиций лантана на катионы с более низкой степенью окисления (например, Sr^{2+} , Ca^{2+}) увеличивает концентрацию Mn^{4+} , что позволяет подавить структурный переход. Более того, увеличение концентрации катионов марганца 4+, ведёт к повышению уровня как ионной (за счёт образования кислородных вакансий), так и электронной проводимости (благодаря образованию ионов $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$) манганита лантана [42]:



$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) может обладать как кислородно-избыточной нестехиометрией, так и кислород-дефицитной. Обычно кислородная нестехиометрия обозначается $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$, где «+» означает избыток кислорода, а «-» - недостаток. Как известно, при нормальных условиях работы топливного элемента LSM находится в области нестехиометрии с избытком кислорода и становится дефицитным по кислороду только при очень низком парциальном давлении кислорода ($p_{\text{O}_2} < 10^{-10}$ Па при 900 °C) [65-68]. Допированный манганит лантана обладает электронной проводимостью р-типа, которая осуществляется по механизму с участием поляронов малого радиуса. На рисунке 1.9 показана аррениусовская зависимость проводимости как для чистого LaMnO_3 , так и для допированного стронцием. Можно заметить, что проводимость увеличивается при повышении содержания стронция в рассматриваемом интервале концентраций.

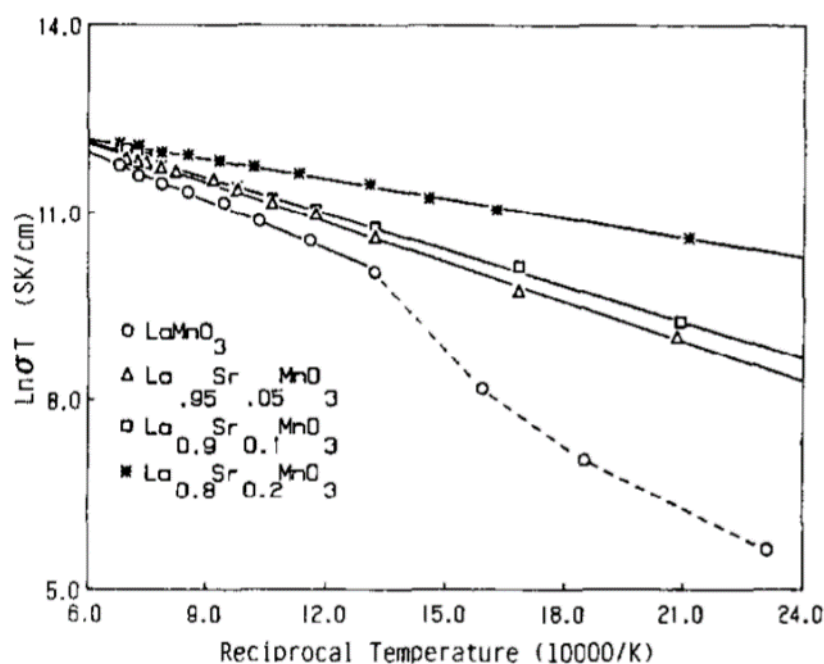


Рисунок 1.9 – Температурная зависимость проводимости для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,20$) [69].

Однако, при допировании стронцием значение КТР увеличивается от $11,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для LaMnO_3 [70] до $12,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ [71]. Для приближения значения КТР катода к КТР других компонентов ТОТЭ, а также для увеличения

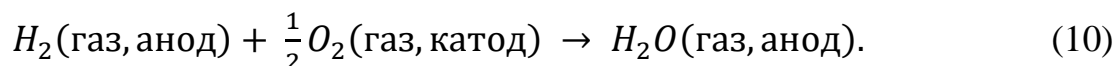
протяжённости ТФГ, к материалу воздушного электрода добавляется анионный проводник. Самым широко используемым материалом катода на сегодняшний день являются композиты на основе LSM и YSZ [72-74]. Также использование композитов позволит улучшить адгезию электрода и тем самым предотвратить его отслаивание как при спекании, так и в процессе работы.

1.1.4 Виды сопротивлений, возникающих в ТОТЭ

Поляризационное сопротивление

Поляризация (η) – отклонение потенциала электрода от равновесного значения (состояние при нулевом токе) при протекании тока [8]. Можно выделить три вида поляризации: омические потери, концентрационная поляризация и активационная поляризация.

Общую реакцию, протекающую в ТОТЭ, можно представить в виде окисления водорода с образованием воды [55]:



В условиях отсутствия тока (условия открытой цепи), электрохимический потенциал ионов кислорода находится в равновесии на протяжении всей кислород-проводящей мембраны твёрдого электролита. Между катодом и анодом возникает разность потенциалов или потенциал Нернста. Это связано с изменением свободной энергии Гиббса (ΔG) реакции [75]:

$$\Delta G = -nFE = -2FE, \quad (11)$$

где n – количество электронов, принимающих участие в реакции, F – постоянная Фарадея, E – потенциал Нернста. Напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) согласно уравнению Нернста:

$$E = -\frac{\Delta G}{2F} = -\frac{\Delta G^o}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2O}^a}{p_{H_2}^a p_{O_2}^k{}^{1/2}} \right) = E^o + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{O_2}^k p_{H_2}^a{}^2}{p_{H_2O}^a{}^2} \right), \quad (12)$$

где R – газовая постоянная, F – постоянная Фарадея, T – температура, $p_{O_2}^k$ – парциальное давление кислорода в катодном газе, $p_{H_2}^a$ и $p_{H_2O}^a$ – парциальное давление водорода и воды в анодном газе, соответственно [75].

В случае, когда расходы топлива и окислителя достаточно высоки, можно считать, что потенциал Нернста не зависит от плотности тока. Однако, благодаря наличию поляризационного сопротивления, E является функцией от плотности тока. На рисунке 1.10 схематично показана поляризационная кривая зависимости напряжения от плотности тока [76]. На данном рисунке также показаны различные типы поляризации. Так, активационная поляризация обычно преобладает при низких плотностях тока, а концентрационная – при высоких, когда перенос реагентов к границе раздела электролит-электрод становится ограничивающим фактором протекания реакции в ячейке. При любой заданной плотности тока часть потенциала открытой цепи отражается в виде потерь на выделение тепла. Если напряжение на внешней нагрузке равно $V(i)$, а поляризация – $\eta(i)$, то

$$E(i) = V(i) + \eta(i) \quad [75]. \quad (13)$$

Омические потери

Известно, что почти все материалы оказывают сопротивление движению электрических зарядов. В простейшем случае такое поведение можно описать законом Ома, а линейное поведение между падением напряжения и плотностью тока может быть описано удельным сопротивлением, которое является свойством конкретно рассматриваемого материала. Таким образом, в простейшем случае к омическим потерям в ТОТЭ будет относиться ионное сопротивление электролита и электронное сопротивление электродов (катода и анода). Также необходимо учесть контактное сопротивление, возникающие при контакте материалов разной природы. Потерю напряжения из-за данных омических сопротивлений можно записать следующим образом:

$$\eta_{\text{омич}} = (\rho_{\text{э}} l_{\text{э}} + \rho_{\text{к}} l_{\text{к}} + \rho_{\text{а}} l_{\text{а}} + R_{\text{конт}}) i, \quad (14)$$

где $\rho_{\text{э}}$, $\rho_{\text{к}}$, $\rho_{\text{а}}$ – удельные сопротивления электролита, катода и анода, соответственно, $l_{\text{э}}$, $l_{\text{к}}$, $l_{\text{а}}$ – толщина электролита, катода и анода, соответственно,

$R_{\text{конт}}$ – контактные сопротивления между всеми компонентами ячейки [76]. Омическую поляризацию можно описать с помощью эквивалентной схемы, включающей резистор, включённый последовательно с остальными процессами.

В общем случае наибольший вклад в сопротивление вносит материал твёрдого электролита, так как его ионное сопротивление намного больше, чем электронное сопротивление катода или анода. Например, ионное сопротивление YSZ составляет $\sim 50 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ (при $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$) [77], при этом электронное сопротивление LSM катода составляет $\sim 10^{-2} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ [78], а сопротивление керметного анода (Ni/YSZ) – $10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ [79].

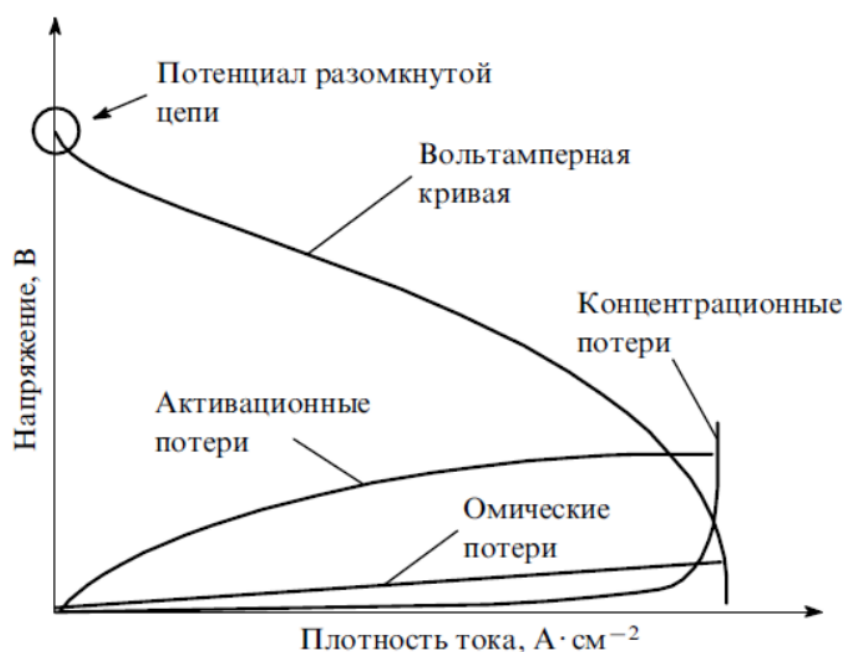


Рисунок 1.10 – Схематическое изображение вольтамперной характеристики топливного элемента с обозначением различных типов поляризации [76].

Концентрационная поляризация

На электродах ТОТЭ происходят реакции с участием газообразных веществ. Так, газообразный водород на аноде должен транспортироваться из топливного потока через пористый анод к месту протекания реакции – границе раздела анод-электролит. Затем H_2 вступает в реакцию с ионами кислорода, продиффундировавшими через мембрану твёрдого электролита после

восстановления на катоде. В результате данной реакции образуется газообразная вода и высвобождаются электроны, которые совершают полезную работу во внешней электрической цепи. Поток H_2 и H_2O должен соответствовать суммарному току, протекающему через элемент (с учётом равенства зарядов). В установившемся состоянии выполняется следующее равенство [80]:

$$|j_{H_2}| = |j_{H_2O}| = 2|j_{O_2}| = \frac{iN_A}{2F}, \quad (15)$$

где j_{H_2} – поток водорода через анод к границе анод|электролит, j_{H_2O} – поток водяного пара, j_{O_2} – поток кислорода через катод.

Перенос газообразных частиц обычно происходит путём диффузии, описываемой уравнением Фика, которая сильно зависит от микроструктуры материала. Физическое «сопротивление» переносу газообразных веществ через анод при заданной плотности тока отражается как «потеря электрического сопротивления». Данные потери известны как концентрационная поляризация, которая зависит от микроструктуры анода, парциального давления и плотности тока [81]:

$$\eta_{\text{конц}}^a = f(D_{H_2-H_2O}, \text{микроструктура, парц. давление, плотность тока}). \quad (16)$$

Концентрационные потери являются нелинейной функцией от плотности тока и будут иметь особое значение при высоких значениях плотности тока, что отражено на рисунке 1.10.

Активационная поляризация

Реакции, протекающие в электродах ТОТЭ, включают в себя перенос заряда в качестве основного этапа, на котором нейтральная частица превращается в ион или наоборот. Таким образом, реакции окисления топлива и восстановление кислорода подразумевают под собой перенос электронов.

В процессе протекания реакции, например, окисления топлива, могут реализоваться несколько этапов, многие из которых являются термически активированными. При этом скорость реакции прямо пропорциональна суммарной плотности тока. Со скоростью реакции или протекания тока связана потеря

напряжения, которая является активационной поляризацией или перенапряжением. Зависимость между активационной поляризацией электрода и плотностью тока обычно нелинейная, и в общем виде может быть записана следующим образом [55]:

$$\eta_{\text{акт}}^a = f \left(\begin{array}{l} \text{свойства материала, микроструктура, температура,} \\ \text{газовая среда, плотность тока} \end{array} \right). \quad (17)$$

Феноменологическая теория, которая даёт количественное соотношение между плотностью тока и поляризацией, известна как уравнение Батлера-Фольмера:

$$i = i_o^a \left\{ \exp \left[\frac{\beta z F \eta_{\text{акт}}^a}{RT} \right] - \exp \left[- \frac{(1-\beta) z F \eta_{\text{акт}}^a}{RT} \right] \right\}, \quad (18)$$

где β – коэффициент переноса, т. е. безразмерное положительное число, меньшее единицы (для одноступенчатого процесса переноса заряда), i_o^a – плотность обменного тока, z – количество электронов, участвующих в электродной реакции, F – константа Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, $\eta_{\text{акт}}^a$ – поляризация [82].

Предельные формы уравнения Батлера-Фольмера позволяют выразить $\eta_{\text{акт}}^a$ как функцию плотности тока. Так, при низкой плотности тока ($\left| \frac{\beta z F \eta_{\text{акт}}^a}{RT} \right| \ll 1$) [8]:

$$|\eta_{\text{акт}}^a| \approx \frac{RT}{z F i_o^a} i \quad [68]. \quad (19)$$

Следует отметить, что множитель $\frac{RT}{z F i_o^a}$ имеет размерность удельного сопротивления ($\text{Ом} \cdot \text{см}^2$). В простейшем случае процесс переноса заряда описывается параллельным соединением сопротивления и ёмкости (RC схема), и время отклика этого процесса гораздо выше, чем процессов, связанных с омическими потерями.

В случае высоких плотностей тока ($\left| \frac{\beta z F \eta_{\text{акт}}^a}{RT} \right| \gg 1$) уравнение Батлера-Фольмера можно записать в упрощённом виде как уравнение Тафеля [8]:

$$|\eta_{\text{акт}}^a| \approx \frac{RT}{\beta z F} \ln i_o^a - \frac{RT}{\beta z F} \ln i \approx a + b \ln i \quad (20)$$

1.1.5 Трёхфазная граница

Электрод ТОТЭ представляет собой многокомпонентную систему, в которой твёрдая фаза электролита осуществляет перенос ионов кислорода, газовая фаза доставляет реагенты и отводит продукты реакции, а твёрдая фаза электрода отводит электроны. Таким образом, возникает область пространства, где все три фазы встречаются – трёхфазная граница (рисунок 1.11). При этом электрохимическая реакция происходит преимущественно в таких местах. Таким образом, кинетика электрода должна зависеть от протяжённости трёхфазной границы (ТФГ). Протяжённость ТФГ может быть увеличена за счёт обеспечения разветвлённой системы пор в материале, а также оптимизации размера частиц. Также наличие высокой ионной проводимости в электроде позволяет расширить область ТФГ, ускоряя тем самым кинетику протекания реакции.

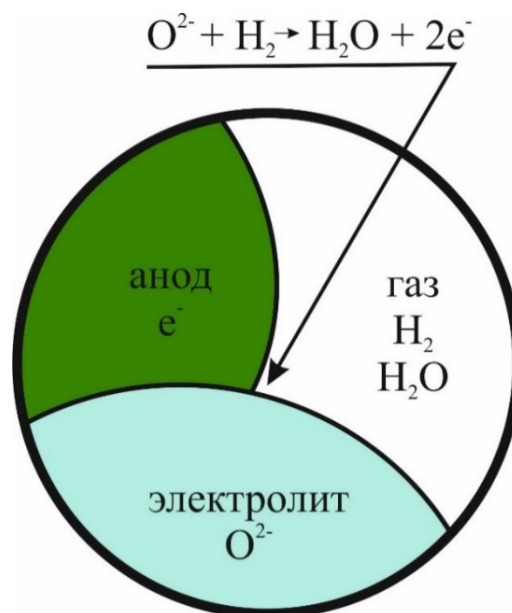


Рисунок 1.11 – Схематическое изображение трёхфазной границы для топливного электрода.

1.1.6 Модели реакции окисления топлива

Существует несколько возможных путей протекания реакции через ТФГ в керметном аноде ТОТЭ: прыжок кислорода (oxygen spillover), прыжок водорода (hydrogen spillover) и внутренний перенос водорода (hydrogen interstitial). Эти пути схематически показаны на рисунке 1.12 [83]. В случае hydrogen spillover (рисунок 1.12 а) частицы никеля адсорбируют атомы водорода, затем адсорбированный водород переходит через ТФГ к поверхности YSZ. При этом электроны высвобождаются во внешнюю цепь через Ni-электрод. Адсорбированный водород может присоединиться как к ионам O^{2-} , так и к OH^- .

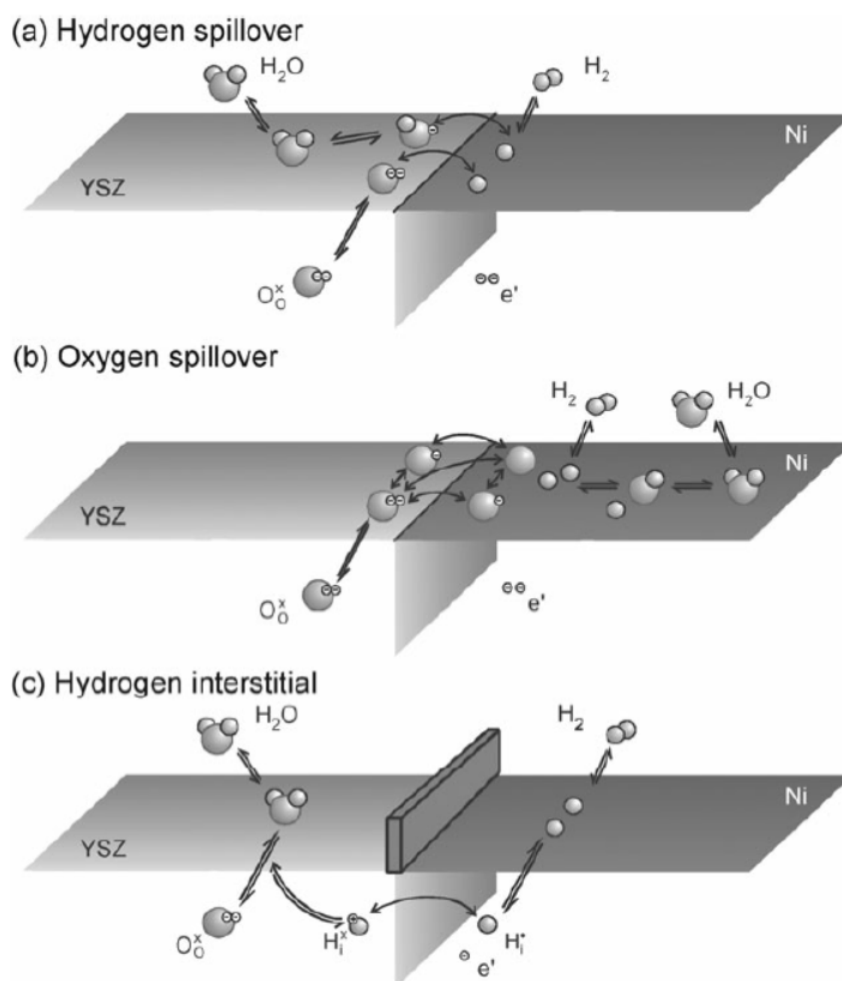


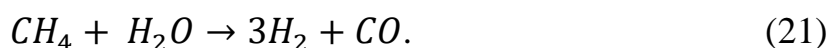
Рисунок 1.12 – Возможные механизмы переноса заряда через ТФГ в керметном аноде Ni/YSZ [83].

При реализации пути oxygen spillover (рисунок 1.12 b), ионы кислорода O^{2-} из толщи электролита подходят к трёхфазной границе, затем переходят через неё и уже на поверхности никеля ионы кислорода соединяются с адсорбированными атомами водорода, образуя воду. При этом два электрона могут отсоединиться от O^{2-} до, в процессе или после перехода через ТФГ. При этом пути «spillover» предполагают, что поверхности никеля и электролита находятся в непосредственном контакте. Однако, существуют ситуации, в которых ТФГ заблокирована вторичными фазами («стена» на рисунке 1.12 c). В этом случае возможен перенос заряда путём «внутреннего переноса водорода». Здесь атомы водорода растворяются в объёме Ni, и перенос заряда осуществляется на двухфазной границе Ni-YSZ. При этом образуются промежуточные протоны в объёме YSZ. Все три пути протекания реакции химически и термодинамически обоснованы, и без количественного анализа скорости реакции невозможно установить наиболее вероятный механизм. При этом понимание механизма реакции окисления топлива позволяет направлено оптимизировать состав и микроструктуру анода, повысив тем самым эффективность топливного элемента.

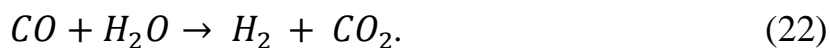
1.1.7 Внутренняя конверсия в ТОТЭ

Твёрдооксидные топливные элементы способны непосредственно преобразовывать различные углеводородные топлива (например, синтез-газ, метан, этилен и др.) в электроэнергию с высокой долей эффективности преобразования [84,85]. Такая высокая толерантность к используемому топливу возможна благодаря наличию в составе керметного анода никеля, который выступает в качестве катализатора конверсии углеродсодержащих топлив. Так известно, что никель является превосходным катализатором парового риформинга метана [86] и активен при термическом разложении углеводородов [87].

Наиболее часто углеводородные смеси могут быть преобразованы в водород при протекании реакций с использованием водяного пара. Например, паровая конверсия метана протекает в присутствии Ni катализатора в результате реакции:



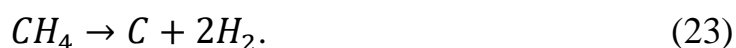
При этом, может происходить каталитическая конверсия монооксида углерода водяным паром (water-gas shift reaction), катализатором которой также является никель:



Возможность проведения внутренней конверсии непосредственно на аноде ТОТЭ во время работы топливного элемента обусловлена достаточно высокими рабочими температурами ($T \geq 400$ °C) [88]. Однако, паровая конверсия обладает рядом недостатков. Во-первых, для проведения паровой конверсии требуется значительное количество воды в топливной смеси, что приводит к разбавлению топлива, что в свою очередь оказывает негативное влияние на напряжение на топливном элементе и снижает электрохимическую эффективность. Во-вторых, паровой риформинг является эндотермическим процессом, что может вызвать большие перепады температур внутри керметного анода, которые могут повредить элемент. В-третьих, возникают дополнительные затраты, связанные с необходимостью организации теплообменников и дополнительного оборудования для получения пара [89].

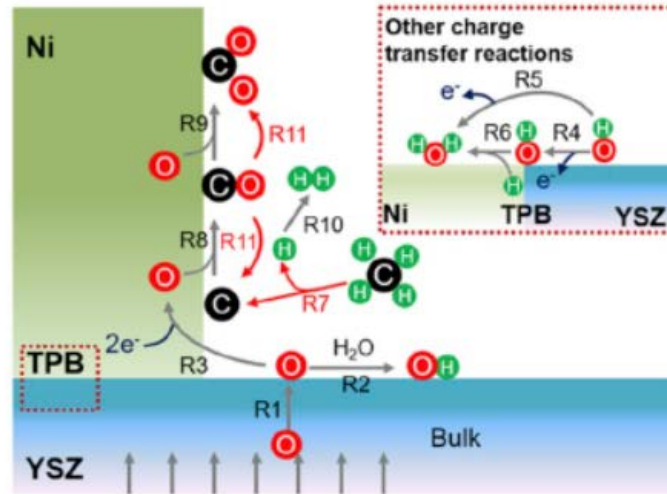
Ещё одним возможным способом применения углеводородов в качестве топлива ТОТЭ является их непосредственная утилизация на топливном аноде. При прямой конверсии углеводородное топливо подаётся непосредственно в анодную камеру (без смешивания с H_2O или CO_2) [89]. Это позволяет повысить термодинамическую эффективность и снизить температурный градиент внутри ячейки, который возникает при паровой конверсии.

Однако, при внутренней конверсии углеводородов (УВ) на топливном электроде могут протекать процессы осаждения углерода, что ведёт к падению мощностных характеристик ТОТЭ и сказывается на долговечности всей энергоустановки [90, 91]. Одной из возможных химических реакций является разложение метана на водород и уголь, который осаждается на поверхности зёрен никеля:

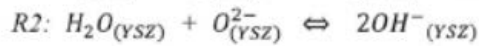


Углерод осаждается на поверхности анодов ТОТЭ в результате разложения углеводородов или диспропорционирования СО [92, 93]. Данные реакции являются многостадийными, протекающими преимущественно на поверхности двухкомпонентного анода [94, 95]. Схематически все стадии реакции осаждения углерода показаны на рисунке 1.13 [96]. Как было упомянуто выше, электрохимическое окисление топлива может протекать только на трёхфазной границе. Вода и углеводороды (УВ) адсорбируются на поверхности никеля в результате реакций R6, R7 (обозначены на рисунке 1.13). В результате окисления поверхностного углерода могут образовываться монооксид и диоксид углерода. При этом в процессе разложения CH_4 на неактивных участках катализатора могут протекать процессы осаждения углерода (реакция R7). Как правило, образование зародышей углерода можно разделить на три основных этапа: осаждение углерода из газовой фазы, образование промежуточных частиц поверхностного/подповерхностного карбида и образование зарождающегося углерода в sp^2 -гибризованном состоянии [97].

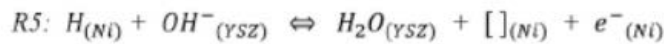
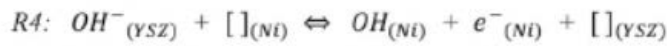
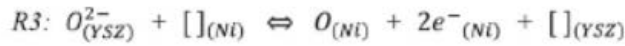
Осаждение углерода на поверхности никеля может вызвать агрегацию частиц металлического катализатора и одновременно блокировать поверхностно-активные центры, тем самым физически подавляя поверхностный обмен и препятствуя переносу электронов через трёхфазную границу (рисунок 1.13) [96, 98]. Кроме того, осажденный углерод в форме графита может дополнительно растворяться в кристаллической решетке никеля, тем самым искажая его структуру и ускоряя коррозию металла при высоких температурах [99]. Термодинамика и кинетика реакции осаждения углерода сильно зависят от природы анода (например, размер частиц Ni) и внешних условий (температура, состав газа, внешняя токовая нагрузка). Стоит отметить, что несмотря на повышенную каталитическую активность в реакциях разложения и/или конверсии внутри более толстого анода в случае элементов с поддерживающим анодом, такая конструкция элемента в большей степени подвержена осаждению углерода, чем элементы с поддерживающим электролитом, из-за более высоких скоростей разложения в присутствии метана [100].



YSZ surface:



TPB regions:



Ni surface:

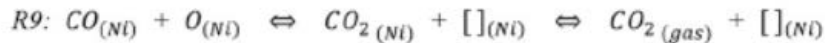
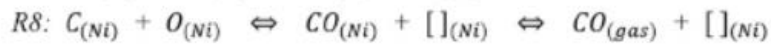
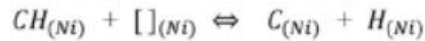
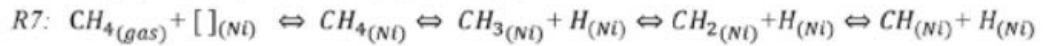
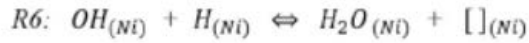


Рисунок 1.13 – Схематическое изображение элементарных этапов реакции окисления метана на Ni/YSZ аноде [96].

Морфология осажденного на аноде ТОТЭ углерода сильно зависит как от вида топлива, так и от материала анода и рабочих условий. Можно выделить три модификации углерода, образующегося на поверхности топливного электрода: 1) пиролитический углерод, 2) углеродные нанотрубки и 3) инкапсулирующий углерод (encapsulating carbon) [101].

Пиролитический углерод представляет собой углеродные плёнки, образующиеся на внешней свободной поверхности твёрдых тел. Такой тип углерода образуется при нагревании более тяжёлых углеводородов в составе топлива, чем метан. Благодаря тому, что пиролитический углерод не осаждается на внутренних поверхностях твёрдых тел, он формируется преимущественно вне керметного анода [102].

Наиболее разрушающей формой углерода считается нитевидный углерод (углеродные нанотрубки). Например, в процессе паровой конверсии (рисунок 1.14) метан диссоциирует на поверхности никеля, в результате чего высаживается одноатомный углерод. За счёт высокой реакционной способности одноатомный углерод может быть легко удалён с поверхности никелевого катализатора. Однако, при низком содержании водяного пара или переизбытке углесодержащего топлива, углерод может образовывать устойчивые кристаллические формы, такие как углеродные нанотрубки [103]. Процесс образования углеродных нанотрубок можно описать с помощью механизма растворения-осаждения. Осаждённый на поверхности углерод растворяется в зёрнах никеля, диффундирует к их определённым границам, где затем он высаживается в виде тонкого волокна. Схематично этот процесс изображён на рисунке 1.14 [101]. По мере возрастания концентрации осаждённого углерода, из графита образуются одностенные нанотрубки, которые имеют тенденцию к укрупнению. Это ведёт к возникновению напряжений на границах зёрен керметного анода, что в конечном итоге может привести к разрушению структуры топливного электрода [104].

Инкапсулирующий углерод (encapsulating carbon) состоит из тонкой пленки C_n или нескольких слоев графита, покрывающих частицы никеля. Это ведёт к потере каталитической активности частиц никеля. Такой вид углерода образуется преимущественно при конверсии тяжёлых углеводородов с высоким содержанием ароматических соединений [101, 103]. Однако, инкапсулирующий углерод в виде слоёв графита был обнаружен при сухом и влажном метанировании керметного анода при температурах выше $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ [105-106]. При дальнейшем повышении температуры углерод может растворяться в зёрнах никеля, делая их структуру

«рыхлой», а также укрупняя размер самих зёрен, что ведёт к деградации керметного электрода вплоть до полного его разрушения [107 -108].

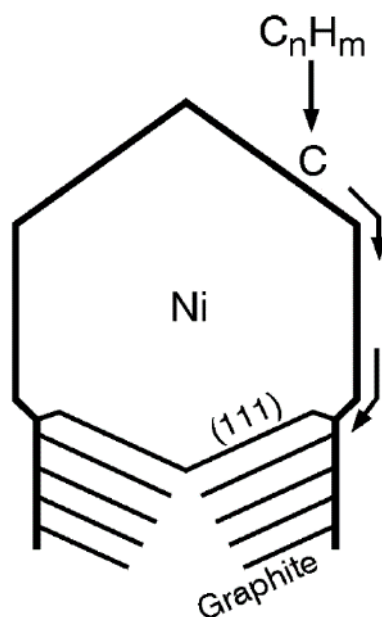


Рисунок 1.14 – Схематическое представление процесса образования углеродных нанотрубок на поверхности никеля в процессе паровой конверсии [101].

Углеродные отложения могут быть удалены с поверхности анода несколькими способами. Так, если поток кислорода к аноду увеличивается, то углерод может быть удалён с поверхности топливного электрода. Увеличение потока кислорода может быть организовано либо за счёт внутреннего переноса ионов кислорода O^{2-} (приложение обратной поляризации), либо за счёт увеличения содержания кислородсодержащих добавок в топливной смеси (введение в состав топливной смеси кислорода или повышение влажности подаваемого топлива) [109]. Однако, поток O^{2-} эффективно удаляет углерод только в области ТФГ и не оказывает влияния на металлический никель вдали от ТФГ [102].

1.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Как и многие открытия XX века, явление, при котором наблюдается отклонение частоты света от возбуждающей, было теоретически предсказано. В 1928 году одновременно в России (Л.И. Мандельштам, Г.С. Ландсберг) и в Индии (Ч.В. Раман, К.С. Кришнан) был открыт эффект комбинационного рассеяния света (КРС). При этом группы исследователей обнаружили эффект как в твёрдых телах (Л.И. Мандельштам, Г.С. Ландсберг) [110-112], так и в газообразных и жидких (Ч.В. Раман, К.С. Кришнан) [113-114]. Исследования спектров КРС различных веществ быстро заинтересовали учёных из различных стран. Так, уже в 1928 году ему было посвящено около 70 публикаций, а концу года – 200. К 1939 году были получены спектры комбинационного рассеяния порядка 2500 соединений, хотя уровень развития техники оставался на недостаточном уровне. Однако особый рывок в исследования спектров КРС различных веществ состоялся после создания в 1960-х годах мощного монохроматического источника излучения – лазера.

1.2.1 Физический смысл

При рассеивании света молекулой большинство фотонов рассеиваются упруго, и рассеянные фотоны имеют ту же частоту (энергию), что и падающие фотоны. Однако небольшая часть падающего света рассеивается на оптических фононах, при этом частота рассеянного света может быть как меньше, так и больше, чем исходная. Такой процесс, отвечающий неупругому рассеянию света, называется эффектом комбинационного рассеяния света [115]. Обычно термин «комбинационное рассеяние» применяется для обозначения изменений в колебательной энергии молекулы [116].

Эффект комбинационного рассеяния возникает, когда фотон взаимодействует с электрическим диполем молекулы. В квантовой механике рассеяние описывается как возбуждение в виртуальное состояние с более низкой энергией, чем реальный электронный переход с почти одновременным снятием возбуждения и изменением колебательной энергии [117]. На рисунке 1.15 приведено описание виртуального состояния рассеяния, где 0 – соответствует основному состоянию, а 1 – возбуждённому. Разница энергий между падающим фотоном ($h\nu_L$) и фотоном комбинационного рассеяния ($h\nu_R$) равна энергии колебания рассеивающей молекулы ($h\nu_m$):

$$h\nu_m = h\nu_L - h\nu_R \quad (24)$$

Рассеянные фотоны включают, в основном, рэлеевское излучение и очень небольшое количество комбинационно рассеянного света [117]. Интенсивность комбинационного рассеяния света меньше интенсивности возбуждающего излучения примерно на шесть порядков.

Как показано на рисунке 1.15, существует два вида комбинационного рассеяния: стоксово и антистоксово [118]. Тепловая заселенность колебательно-возбужденных состояний при комнатной температуре невелика. Следовательно, начальное состояние является основным состоянием, и рассеянный фотон, в основном, будет иметь меньшую энергию (частоту), чем возбуждающий фотон. Такое рассеяние называется стоксовым (рисунок 1.15 справа). Однако небольшая часть молекул находится в колебательно-возбужденном состоянии уже при комнатной температуре. Комбинационное рассеяние на колебательно-возбужденных молекулах переводит молекулу в основное состояние, и рассеянный фотон будет обладать большей энергией. При этом спектр комбинационного рассеяния с антистоксовым смещением всегда слабее, чем спектр со стоксовым смещением. Стоксов и антистоксов спектры рассеяния содержат одинаковую информацию о колебательных частотах молекулы. Согласно закону Больцмана, отношение интенсивностей антистоксового к стоксовому рассеянию света на любой частоте колебаний является мерой температуры.

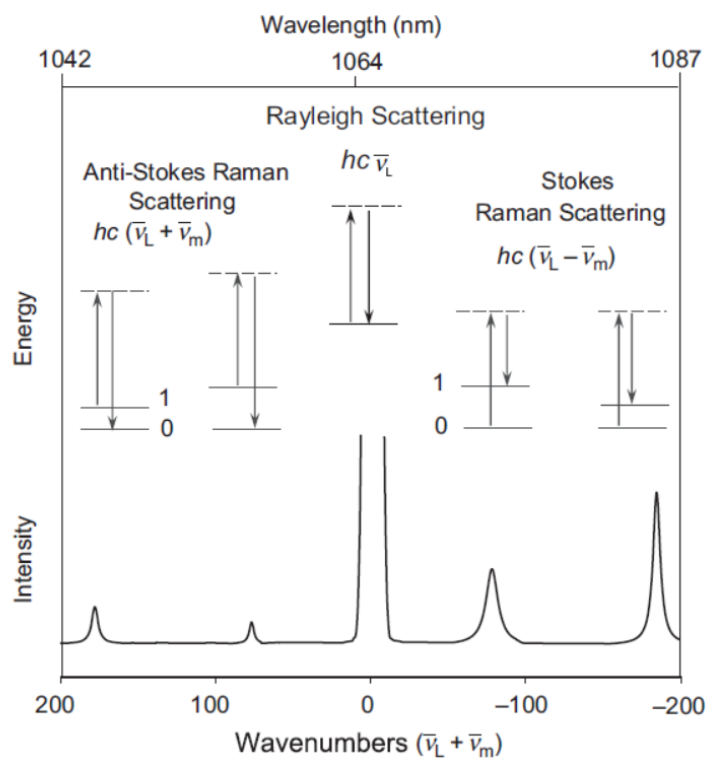


Рисунок 1.15 – Схематическое изображение спектров рассеяния: линия Релея, стоксовая и антистоксовая линия спектра КРС [118].

Стоит заметить, что комбинационно-активными являются колебания молекул, при которых изменяется поляризация молекулы, но при этом не наблюдается изменение дипольного момента молекулы. Таким образом, активными в случае КР-спектроскопии являются симметричные колебания относительно центра симметрии молекулы, так как в этом случае молекула растягивается и сжимается, то есть меняется локальная концентрация электронов в элементе объёма. Такие колебания на примере молекулы CO_2 приведены на рисунке 1.16.

1.2.2 Преимущества КР-спектроскопии

В спектре КРС наблюдаются определённые полосы (характеристические колебания), характерные для определённых колебаний связей. Таким образом, каждое вещество благодаря особенностям структуры имеет свой определённый спектр КРС, который можно интерпретировать как «отпечатки пальцев» данного

вещества [119]. Более того, интенсивности линий в спектре КРС пропорциональны концентрациям отдельных компонентов. Таким образом, КР-спектроскопия является молекулярно-чувствительным методом исследования.

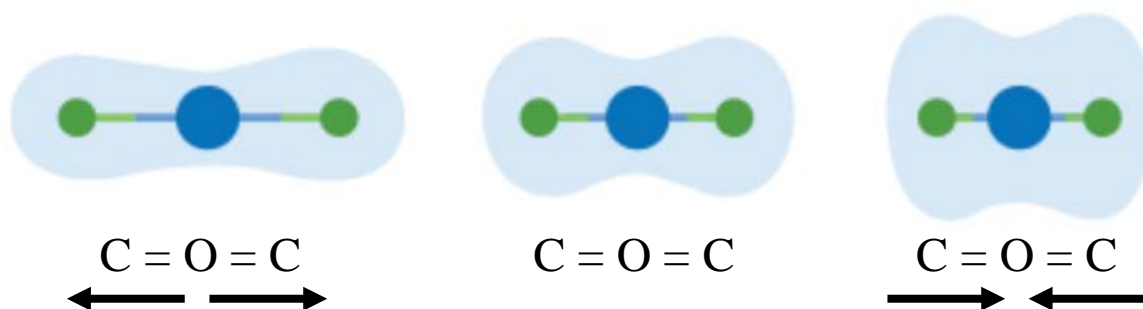


Рисунок 1.16 – Упрощённое изображение симметричных валентных колебаний, чувствительных в КР-спектроскопии, в молекуле CO₂.

Для возбуждения спектров КРС обычно используются лазерные пучки малой мощности [113-117]. Таким образом, КР-спектроскопию можно считать неразрушающим методом исследования, который не влияет ни на химическое, ни на физическое состояние исследуемого объекта. Более того, в большинстве случаев спектр КРС не зависит от частоты возбуждающего излучения. Это позволяет использовать любое доступное накачивающее излучение.

Благодаря неинвазивности и дистанционности метода КР-спектроскопии, информацию о химическом составе образца возможно получать в условиях, затруднительных для использования традиционных методик, таких как высокие давления, высокие или низкие температуры, агрессивные среды. Также получение спектров веществ не требует какой-либо предварительной подготовки образцов.

Однако, глубина проникновения возбуждающего излучения сравнительно мала – менее 1 мкм (сопоставима с длиной волны). В связи с этим такие исследования предоставляют информацию лишь о приповерхностном слое вещества, если речь идёт о твёрдых, протяжённых образцах. Также некоторые соединения могут не быть комбинационно-активными, а некоторые из тех, которые являются комбинационно-активными, могут флуоресцировать при возбуждении

фотонами с частотами в видимом диапазоне. Флуоресценция представляет особое затруднение для регистрации комбинационного рассеяния, потому что её интенсивность на несколько порядков выше, чем интенсивность КРС.

1.2.3 Исследование характеристик материалов топливных элементов с помощью КР-спектроскопии

Электрохимические методы исследования, такие как измерение мощностных и вольтамперных характеристик, импедансная спектроскопия, обычно представляют информацию об электрохимическом поведении образца в целом или основываются на неоднозначных моделях. Методы исследования структуры, например, рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), зачастую используются для изучения структуры в основном *ex-situ*, то есть либо до, либо после работы исследуемого образца ТОТЭ. При этом для *in-situ* изучения топливных элементов в процессе работы необходимы дистанционные, неразрушающие, молекулярно-чувствительные методики, такие как КР-спектроскопия.

Различные свойства и характеристики материалов компонентов ТОТЭ как до, так и после работы были исследованы с помощью КР-спектроскопии. Так, до начала эксплуатации того или иного материала измеряются ключевые свойства, такие как химический и фазовый состав, уровень допирования, степень окисления. Между тем, исследование компонентов ТОТЭ после работы позволило изучить процессы деградации, взаимодействие компонентов, отравление углеродом и серой, эффект от окислительно-восстановительных циклов. Были проведены многочисленные исследования электродов [120-125], материалов анионной мембраны [126-128], соединительных элементов [129], уплотнительных материалов [130]. Стоит отметить, что несмотря на большое количество работ в области изучения компонентов ТОТЭ методом КР-спектроскопии, они

в основном посвящены *ex-situ* исследованиям, при этом особый интерес представляют работы, проводимые *in-situ*, количество которых весьма мало.

Исследование структурных особенностей кислородпроводящих твёрдых электролитов

Из всех компонентов ТОТЭ наиболее важной является анионпроводящая мембрана, выбор которой определяет рабочую температуру ТОТЭ. Были исследованы такие распространённые мембраны твёрдого электролита, как материалы на основе диоксида циркония [128, 131-134], и диоксида церия [135- 140]. При выборе подходящего материала электролита необходимо обращать внимание на его фазовый состав. Было показано, что КР-спектроскопия обладает более высокой чувствительностью к составу кристаллической решётки, чем методы рентгено-фазового анализа [133, 141].

Известно, что кубическая фаза диоксида циркония обладает самой высокой ионной проводимостью, поэтому весьма актуальной является задача изучения, во- первых, исходного фазового состава допированного ZrO_2 [38-41], и, во-вторых, процессов старения и деградации электролита после работы в условиях ТОТЭ. На рисунке 1.17 приведены спектры КРС поверхности электролита состава $(Sc_2O_3)_{0,10}(CeO_2)_{0,01}(ZrO_2)_{0,89}$ (10Sc1CeSZ) до и после работы топливного элемента в условиях повышенной влажности (28,5 об. % водяного пара) [142]. Видно, что изначально твёрдый электролит обладает преимущественно кубической структурой, которой соответствует в спектре КРС линия на частоте 620 см^{-1} . По мере увеличения времени работы топливного элемента, кристаллическая структура на поверхности 10Sc1CeSZ изменяется сначала на тетрагональную, а затем на монокристаллическую.

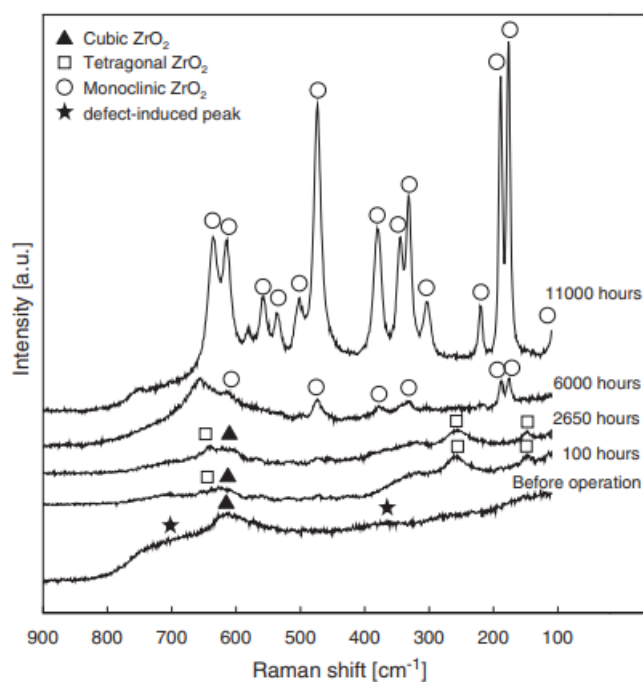


Рисунок 1.17 – Спектр КРС поверхности электролита 10Sc1CeSZ до и после работы топливного элемента в условиях повышенной влажности (28,5 об. % водяного пара) [142].

Ещё одним материалом, изучение которого представляет особый интерес, является допированный редкоземельными элементами (РЗЭ) диоксид церия. Типичные спектры КРС диоксида церия и его легированных модификаций приведены на рисунке 1.18 [143]. Недопированный CeO₂ имеет структуру кубического флюорита $Fm\bar{3}m$ [144]. Из-за высокой симметрии кристаллической структуры, комбинационно-активным колебанием является только мода F_{2g} с частотой 465 см⁻¹, которая отвечает симметричному колебанию O-Ce-O [145]. Мода F_{2g} представляет собой симметричное колебание тетраэдрически распределённых ионов кислорода вокруг центра элементарной ячейки. Поскольку катионы не колеблются, частота не зависит от массы катиона [140]. С другой стороны, любое изменение длины связи или образование кислородно-вакансионных дефектов будут оказывать прямое влияние на частоту колебаний и, следовательно, такие изменения будут отображаться в спектрах КРС.

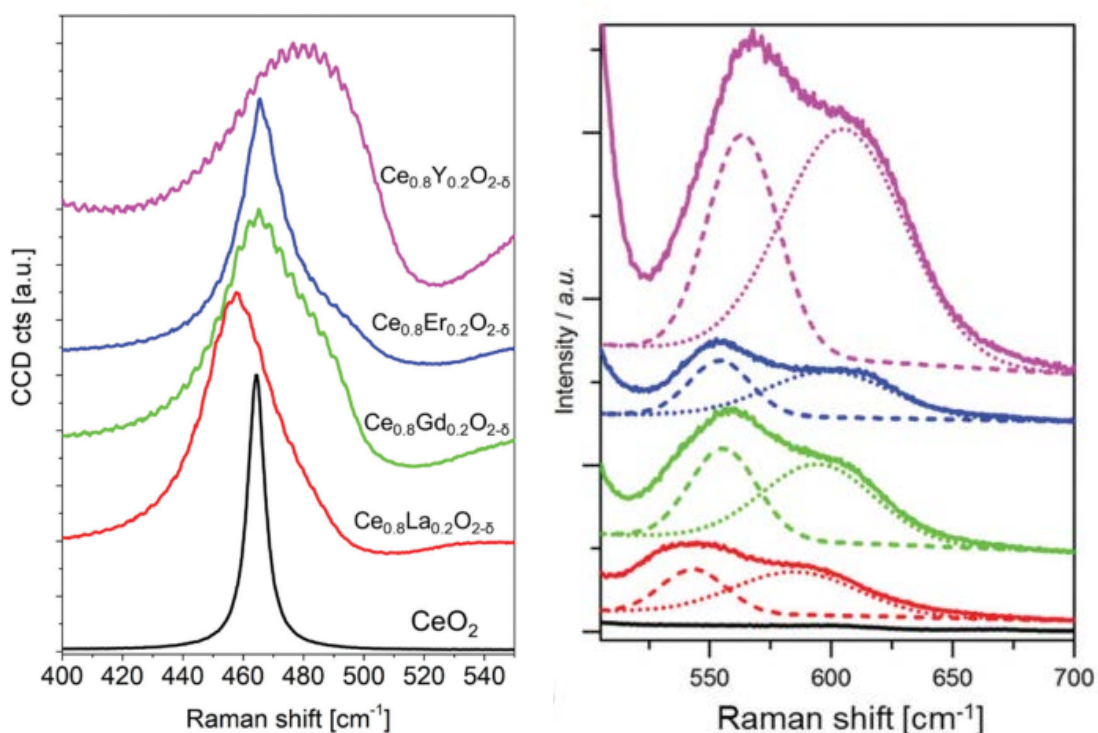


Рисунок 1.18 – Спектры КРС, полученные от диоксида церия и от материалов состава $\text{Ce}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, где $\text{M} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Y}$ [143].

Например, при допировании диоксида церия различными трёхвалентными катионами РЗЭ (например, Gd, La, Y), происходят изменения спектров КРС, такие как сдвиг моды F_{2g} и её расщепление на дополнительные моды (рисунок 1.18). Так, линии, наблюдаемые на частотах 550 и 600 cm^{-1} , связаны с кислородными вакансиями, которые образовались при допировании [139, 143]. Стоит отметить, что спектр допированного диоксида церия также зависит как от размера частиц исходных порошков, так и от размера фракций полученного порошка GDC [146- 148].

Таким образом, поскольку кристаллографические характеристики (концентрация и распределение вакансий, симметрия решётки и т.д.) влияют на ключевые параметры спектров КРС (интенсивность, ширина и положение колебательной линии), КР-спектроскопия может предоставить дополнительную информацию о структурных характеристиках и особенностях кислородпроводящих твёрдых электролитов в зависимости от широкого диапазона параметров.

Изучение электродных материалов ТОТЭ

КР-спектроскопия показывает полезные результаты в области исследования электродных материалов ТОТЭ как топливного [122-125], так и для воздушного электродов [120, 121].

Особенное внимание уделяется изучению керметных анодов на основе оксида никеля. Так, проводилось *in-situ* исследование поведения спектров КРС NiO при нагревании (рисунок 1.19) [149]. При комнатной температуре спектр оксида никеля содержит 6 фононных колебаний: 2 однофононных колебания (поперечная оптическая (ТО) и продольная оптическая (ЛО) моды) на частотах 403 см^{-1} и 520 см^{-1} , 3 двухфононных колебания (2ТО, ТО+ЛО, 2ЛО) на частотах 720, 900, 1100 см^{-1} , 1 двухмагنونное колебание (2М) на частоте 1500 см^{-1} [150-152]. Видно, что при повышении температуры первым исчезает линия 2М, затем полосы, соответствующие однофононным колебаниям (ЛО, ТО). При температурах выше 673 К благодаря структурным изменениям NiO появляются новые частоты 1345 и 1580 см^{-1} . Такие изменения могут объясняться потерей кислорода [149]. При этом линия 2ЛО сохраняется до температур вплоть до 873 К, но теряет интенсивность.

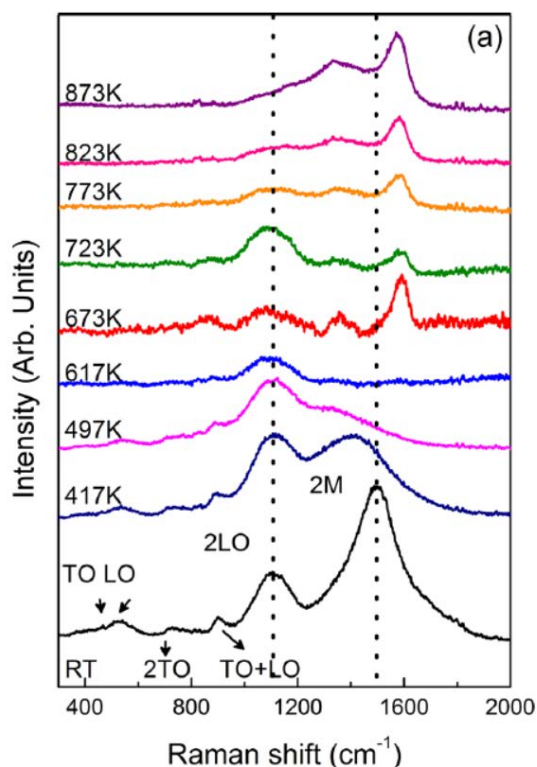


Рисунок 1.19 – Спектр КРС NiO в зависимости от температуры на воздухе [149].

В процессе исследования топливных элементов особое внимание уделяется изучению протекания окислительно-восстановительных реакций во время работы ТОТЭ. Например, проводились *in-situ* исследования окисления никельсодержащих анодов [124]. На рисунке 1.20 внизу приведены последовательно снятые спектры КРС от времени, показывающие окисление Ni на поверхности анода, а на рисунке 1.20 вверху приведены зависимости напряжения разомкнутой цепи образца (SCP Trace) и кинетики роста NiO (полученной из спектров КРС) от времени, прошедшего с начала восстановления. Хорошо заметно, что появление сигнала от никеля, окисленного до NiO (спектральная линия на частоте 1100 cm^{-1}), хорошо коррелирует с изменениями в измеряемом напряжении разомкнутой цепи на топливном элементе.

Таким образом, КР-спектроскопия обладает высокой чувствительностью к изменению структурных особенностей и химического состава функциональных материалов ТОТЭ.

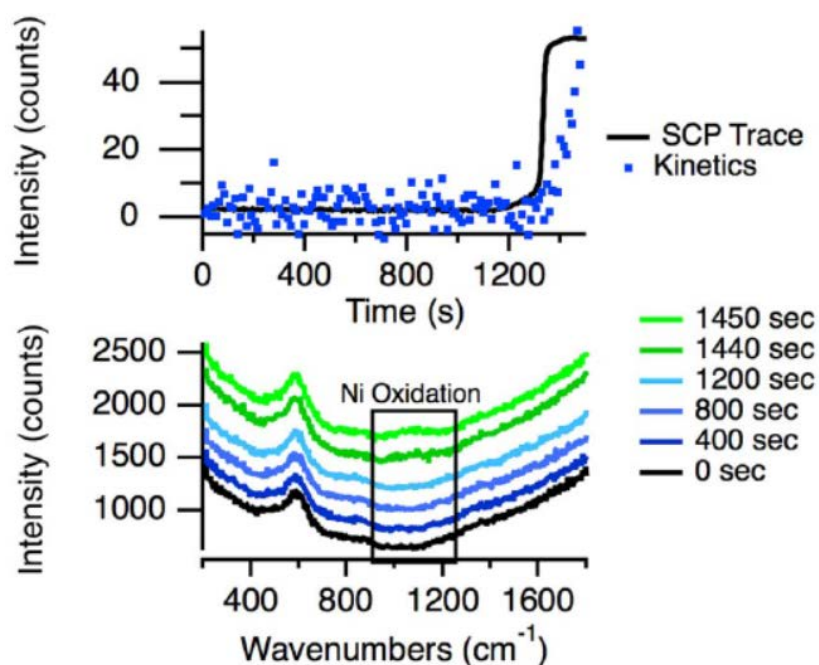


Рисунок 1.20 – Исследование окисления Ni на поверхности анода с помощью КР-спектроскопии [124].

1.2.4 Исследование процессов деградации ТОТЭ

В процессе работы ТОТЭ благодаря наличию высоких температур, агрессивных сред и высоких плотностей тока возможно протекание процессов, которые негативно сказываются на долговечности топливных элементов. Такие деградационные процессы могут включать в себя: химическое взаимодействие между компонентами ТОТЭ, возникновение механических разрушений, например, отслоение электродов, отравление керметных анодов различными примесями, присутствующими в топливных смесях (например, сера, тяжёлые углеводороды) и др. Отдельно необходимо остановиться на процессах зауглераживания никельсодержащих анодов при использовании в качестве топлива углеводородов разного состава.

Осаждение углерода на поверхности анода может происходить в течение достаточно короткого времени, при этом термодинамика и кинетика его образования сильно зависят от условий эксплуатации. Это затрудняет проведение *in-situ* исследований механизмов образования и удаления углерода в режиме реального времени в керметных анодах. Информация после работы топливного элемента может быть получена с помощью *ex-situ* измерений [153-155]. Однако, такие исследования не могут предоставить информацию об эволюции морфологии поверхности, структуры и состава анода в процессе работы ТОТЭ.

На рисунке 1.21 приведены основные методики исследования осаждения углерода на поверхности анода с различным временным и пространственным разрешением [96]. Стоит отметить методы, которые получают информацию в процессе работы топливного элемента (*in-situ*). Такие методы могут быть применены в условиях эксплуатации ТОТЭ: при высокой температуре, высоком давлении, наличии высоких плотностей тока и агрессивных сред. Например, такие методики, как КР-спектроскопия или инфракрасная эмиссионная спектроскопия с преобразованием Фурье (*in-situ* FTIR), могут предоставить информацию о механизмах адсорбции, образования, трансформации и удаления углерода.

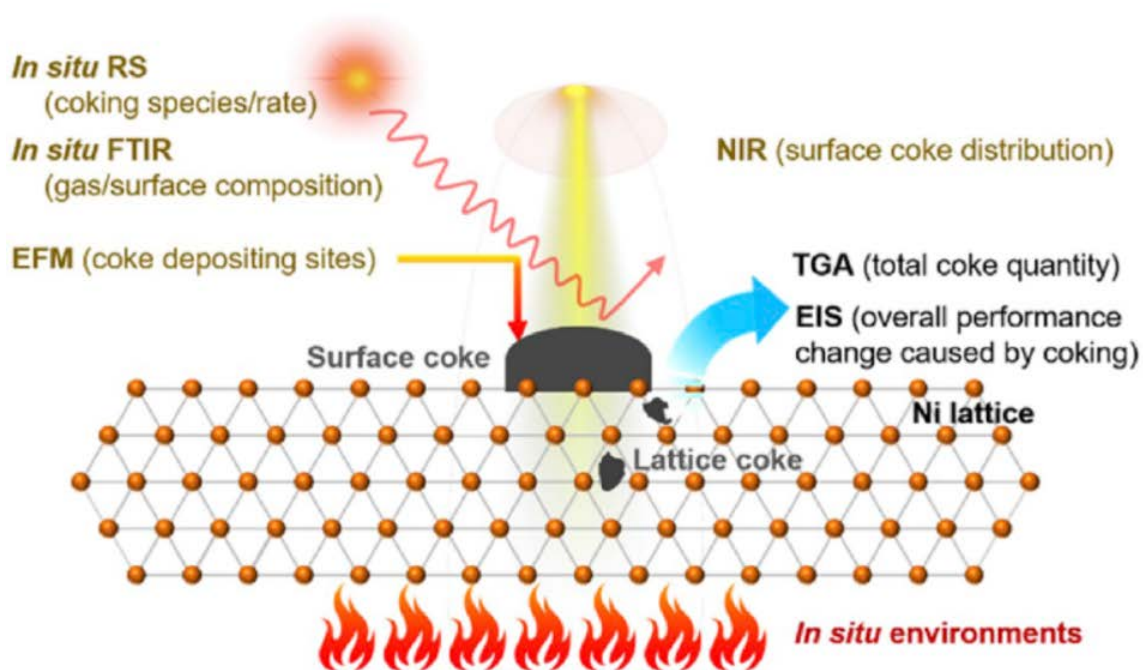


Рисунок 1.21 – Классические методики исследования поверхности никельсодержащего анода ТОТЭ с различным временным и пространственным разрешением [96].

In-situ измерения с помощью КР-спектроскопии позволяют определить тип осаждённого углерода, измерить скорости реакции в режиме реального времени, идентифицировать наиболее вероятные места осаждения углерода [156-159]. Например, проводились *in-situ* исследования влияния сухого и увлажнённого углеводородного топлива (метана, пропана, н-гексана) на осаждение углерода на поверхности никельсодержащего анода в процессе работы единичного топливного элемента при 700 °С [160]. На рисунке 1.22 приведены спектры КРС, полученные от анода ТОТЭ, выдержанного в сухих и влажных топливных смесях (водород, метан, пропан, гексан) при 700 °С.

Пики, обозначенные как G и 2D (1561 и 2695 см^{-1} , соответственно), отвечают за колебательные моды в высокоупорядоченном графите. Линия D (1346 см^{-1}) соответствует колебаниям в разупорядоченном графите. Можно отметить общую тенденцию возрастания количества осаждённого углерода при удлинении С-С цепочки в углеводороде, то есть наибольшее количество упорядоченного

и неупорядоченного графита на поверхности никеля образуется в случае выдержки в гексане. Спектральная особенность на частоте 2915 см^{-1} отвечает колебательной моде C-H и появляется при выдержке анода в метановой газовой смеси. Стоит отметить, что увлажнение подаваемого топлива положительно влияет на уменьшение осаждения углерода на поверхности анода ТОТЭ (уменьшается интенсивность G и 2D линий).

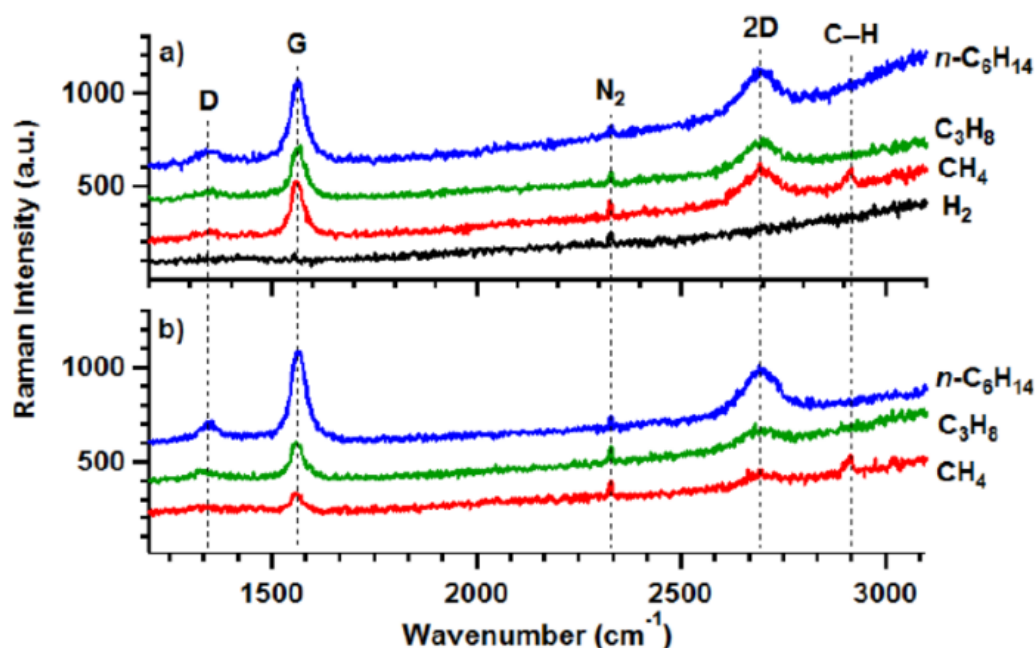


Рисунок 1.22 – Спектры КРС анода ТОТЭ, выдержанного в сухих (вверху) и влажных (внизу) топливных смесях (водород, метан, пропан, гексан) при 700 °C [160].

Также с помощью одновременных измерений спектров КРС и потенциала открытой цепи топливного элемента удалось измерить скорость удаления углерода с помощью H_2O , CO_2 и O_2 с поверхности металлокерамического Ni-YSZ анода [161]. На рисунке 1.23 приведены временные зависимости потенциала открытой цепи и интенсивности сигналов линий NiO и упорядоченного графита. Видно, что подача газовой смеси, содержащей H_2O , CO_2 или O_2 , приводит к удалению углеродных отложений на поверхности анода и частичному или полному окислению никеля, о чём свидетельствует рост линии колебаний NiO в спектрах

КРС. При этом скорость окисления Ni оказалась наибольшей при использовании кислорода в качестве окислителя. Наиболее высокая скорость удаления углерода наблюдается у газообразной воды.

Таким образом, одновременное измерение основных характеристик топливного элемента и получение *in-situ* спектральных характеристик поверхности позволяет установить прямую взаимосвязь между химическим состоянием анода и электрохимическими характеристиками в процессе работы ТОТЭ. Результаты многочисленных исследований способствовали лучшему пониманию процессов, протекающих в ТОТЭ, и позволили спрогнозировать и оптимизировать их производительность.

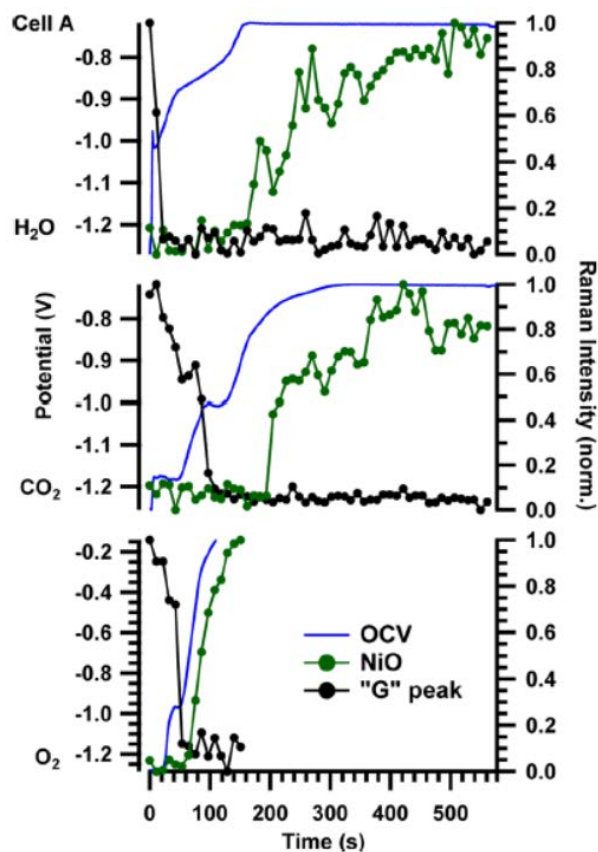


Рисунок 1.23 – Взаимосвязь потенциала открытой цепи и спектроскопически наблюдаемой линии осаждённого графита “G” и NiO при подаче в систему H₂O, CO₂, O₂ при температуре 730 °C [161].

Глава 2. Экспериментальные методики и образцы

2.1 Исследовательские методики

2.1.1 Метод Лауэ

Для определения кристаллической структуры монокристаллических образцов получали рентгенограммы по методу Лауэ. Исследования проводились на рентгеновской установке для структурного анализа УРС-2,0. Источником рентгеновского излучения служила трубка 1,5БСВ29-Cu с медным анодом, напряжением 30 кВт и анодным током 20 мА. Дифракционная картина регистрировалась фотографическим методом.

2.1.2 Сканирующая электронная микроскопия

Исследование микроструктуры изучаемых образцов и электродных слоёв единичных модельных ТОТЭ проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) LEO Supra 50VP с системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа INCA Energy+. Определение толщины тонкоплёночного твёрдого электролита осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа Dual Beam VERSA 3D HighVac (FEI). Пространственное разрешение СЭМ составляет 1 нм.

2.1.3 Измерение спектров пропускания света

Спектры пропускания света модельных образцов с тонкоплёночным электролитом были получены с помощью спектрометра Specord M40 (Carl Zeiss Jena, Германия) в диапазоне длин волн от 200 до 900 нм.

2.1.4 Комбинированная установка для одновременных спектроскопических, электрохимических и газовых исследований

Схематическое изображение установки для проведения одновременных исследований модельных ТОТЭ методами КР-спектроскопии, электрохимическими методиками и методом газового анализа приведено на рисунке 2.1. Установку можно разделить на три основных блока. Первый блок отвечает за получение КРС спектров и включает в себя систему накачки лазерного излучения, систему регистрации и преобразования полученного КРС сигнала. Второй – за проведение электрохимических исследований топливного элемента, включая хронопотенциометрию, измерение мощностных и вольт-амперных характеристик, импедансную спектроскопию. Третий блок отвечает за исследование газового состава на выходе из измерительной ячейки. Остановимся на работе каждого блока подробнее.

2.1.4.1 Электрохимические исследования

Высокотемпературная электрохимическая ячейка

На рисунке 2.2 приведена принципиальная схема высокотемпературной вставки. Исследуемый образец помещается на торец сапфировой монокристаллической трубки (длина 70 см, внешний диаметр 21 мм) катодом наружу. Внутри вставки вплотную к образцу помещается газоподвод. Также внутри и снаружи трубки вставка оборудована платиновыми токосъёмами.

С помощью высокотемпературного герметизирующего стекла (KERAFOL Keramische Folien GmbH & Co. KG, Германия) и прижимной коронки модельный ТОТЭ крепится к торцу трубки. Для контроля температуры образца в непосредственной близости от топливного элемента подводится Pt/Pt-Rh термопара. Данная высокотемпературная вставка установлена на механической системе (Авеста-Проект, Россия), контролируемой с помощью шаговых двигателей и компьютера, для возможности пространственного сканирования образца.

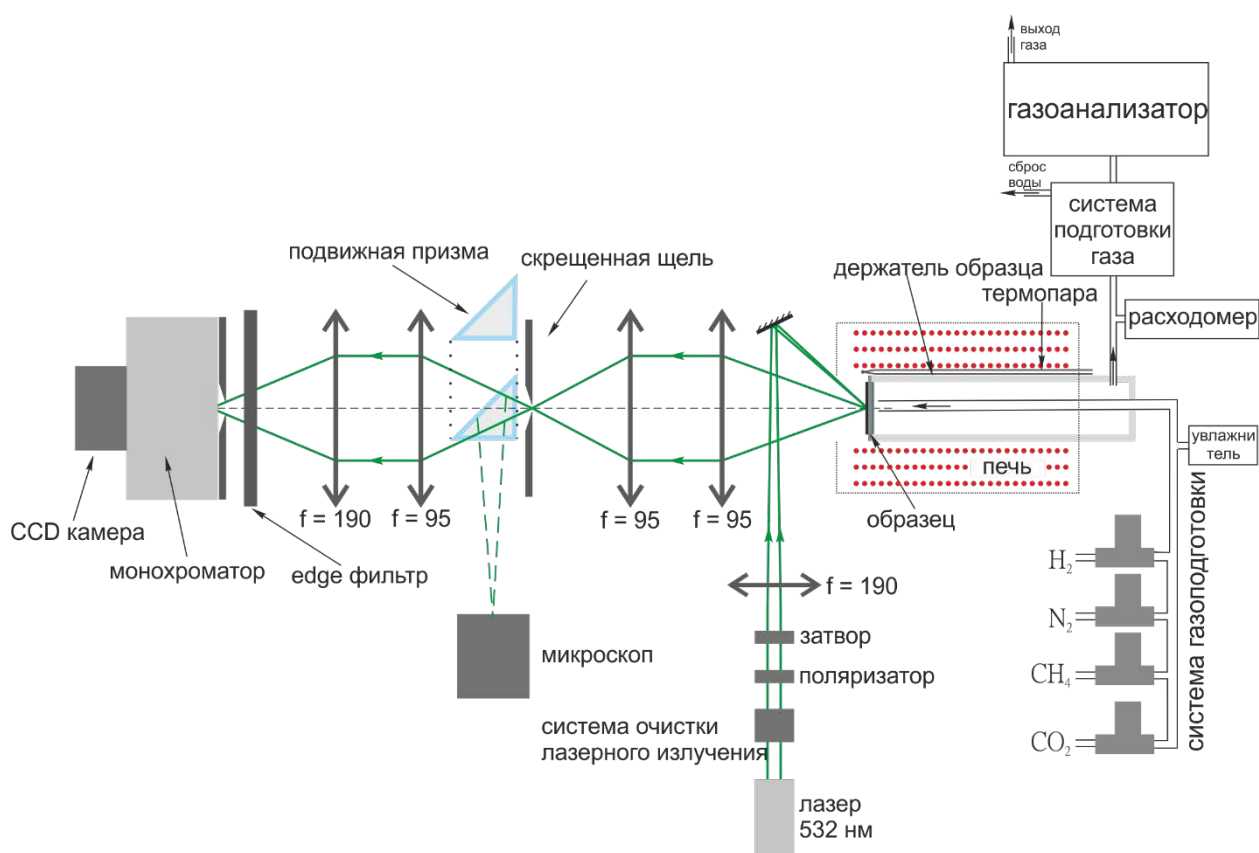


Рисунок 2.1 – Схема комбинированной установки для одновременных спектроскопических, электрохимических и газовых исследований.

Газо-температурный стенд

Высокотемпературная вставка помещается в керамическую печь, которая позволяет проводить исследования вплоть до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Задача программы температурных измерений осуществляется с помощью термоконтроллера Термодат-17Е3.

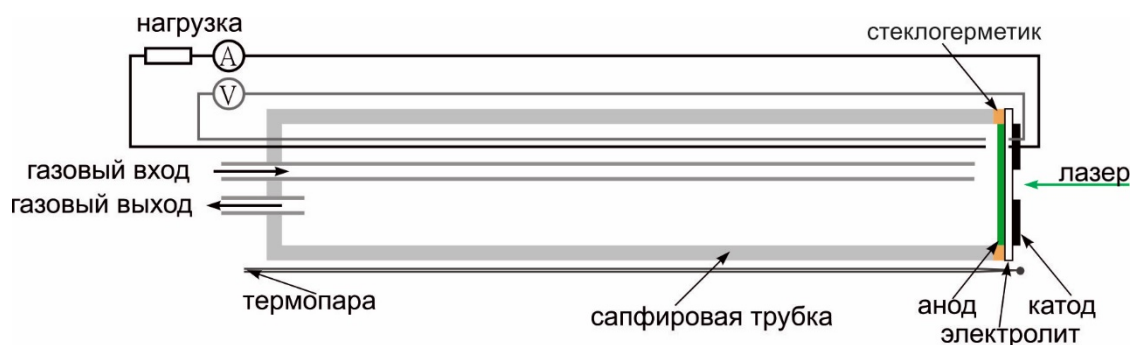


Рисунок 2.2 – Принципиальная схема высокотемпературной вставки.

К высокотемпературной ячейке оборудован подвод газов, который оснащен контроллерами газовых потоков (Bronkhorst, Нидерланды) с пределом контроля 1 л/мин. Газовый стенд подключён к линиям водорода, азота, метана, кислорода и СО. Система смешения газов позволяет приготовить заданную газовую смесь. Для увлажнения подаваемой топливной смеси в системе предусмотрено прохождение газа через находящуюся в склянке Дрекселя воду. Вода находится при комнатной температуре, таким образом в подаваемой топливной смеси содержится постоянное количество водяного пара (~3 % от общего газового потока), определяемое давлением насыщенных паров при комнатной температуре.

Электрохимические методики

Топливный элемент, помещённый на торец высокотемпературной вставки, подключался к измерительному прибору по четырёхконтактной схеме. Электрохимические исследования проводились с использованием потенциостата-гальваностата Gamry Reference 3000 (США). В процессе работы осуществлялись следующие электрохимические измерения: хронопотенциометрия, измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) и импедансные измерения. Прибор позволяет проводить измерения при токах вплоть до 30 А и в диапазоне частот от 0,1 Гц до 300 кГц. Анализ полученных данных проводился с помощью программ Gamry Echem Analyst и ZView.

2.1.4.2 Высокотемпературная спектроскопия комбинационного рассеяния света

Основу КР-спектроскопии составляет две основные оптические части: первая отвечает за фокусировку возбуждающего излучения на образец, вторая – за детектирование спектра КРС.

Система лазерной накачки

В качестве источника возбуждающего излучения использовался полупроводниковый лазер мощностью 20 мВт и длиной волны 532 нм. Данный лазер является одномодовым, но обладает достаточно протяженным фоновым излучением, что существенно затрудняет регистрацию спектров КРС. Поэтому для выделения узкой лазерной полосы и устранения фонового излучения установка была оснащена системой очистки лазерного излучения. Система включает в себя дифракционную решётку ($N = 600$ шт/мм), фокусирующие линзы, узкую щель и систему зеркал. По существу, данная система представляла собой простой монохроматор. После процедуры очистки выходная мощность лазера составляет 10 мВт. Для возможности ослабления линейно поляризованного лазерного излучения, например, в ходе юстировки установки, на пути пучка света помещался поляризатор.

После выделения монохроматического лазерного пучка излучение проходит через фокусирующую линзу ($f = 190$ мм) и с помощью подвижного зеркала попадает на образец, находящийся в высокотемпературной печи. Также в системе накачки присутствует затвор («шаттер») для возможности перекрытия лазерного излучения. Такая особенность позволяет разделить вклад теплового излучения нагретой печи и исследуемого образца от основного сигнала при работе с высокотемпературной КР-спектроскопией. Таким образом, при закрытии затвора производится накопление спектра фонового излучения, а при открытии – суммарного спектра. С помощью программы Raman Spectra Work производится вычитание данных спектров непосредственно в процессе съёмки. Для обеспечения

максимальной точности позиционирования лазерного луча в изучаемой области образца лазер и фокусирующая линза помещены на прецизионные механические трансляционные столики.

Система регистрации рассеянного излучения

Излучение, рассеянное исследуемым образцом, собирается с помощью двух пар линз, скрещенной щели и edge-фильтра. С помощью первой пары линз ($f = 95$ мм) изображение образца формируется в плоскости скрещенной щели. При помощи подвижной призмы данное изображение может быть передано на оптический микроскоп, оснащённый CCD-матрицей (TourView, Китай). С помощью микроскопа осуществлялся контроль и выделение исследуемой области на образце. Вторая пара линз ($f = 95$ и 190 мм) передаёт изображение выделенной с помощью скрещенной щели возбужденной лазерным излучением области образца на входную щель монохроматора. Такое пространственное выделение возбужденной области существенно повышает долю спектра КРС в суммарном спектре с фоновым тепловым излучением. Для подавления рассеянного лазерного излучения непосредственно перед монохроматором располагается edge-фильтр с полосой пропускания $\lambda > 535$ нм. Спектры КРС регистрировались с помощью монохроматора (МДР-12, ЛОМО, Россия), на выходе которого была установлена CCD-камера Roper Scientific LN/CCD-1340/400-EHRB/1, охлаждаемая жидким азотом (1340×400 пикселей, Princeton Instruments, USA).

Все линзы, используемые в данной установке, произведены на Лыткаринском заводе оптического стекла (ЛЗОС, Россия), прецизионные механизмы, на которые помещены линзы, производства Авеста-Проект (Россия).

2.1.4.3 Проточный газовый анализ

С целью изучения протекания процессов конверсии топливной смеси и выпадения углерода в процессе работы модельных ТОТЭ комбинированная

установка оборудована системой проточного газоанализа Тест-1 (БОНЭР, Новосибирск) (рисунок 2.1 справа вверху).

После прохождения топливной смеси через высокотемпературную ячейку выходной газ с продуктами реакции поступает на газовый анализатор. Затем с помощью пробоотборного устройства (включает в себя зонд и два прогреваемых блока фильтрации) газовая проба попадает в систему подготовки, включающую в себя блок охлаждения с предконденсатором, в котором происходит отделение избыточной воды. Конденсат автоматически удаляется с помощью перистальтического насоса.

Затем проба газа попадает в аналитическую систему, включающую в себя расходомер с дискретным выходом и игольчатым клапаном, мембранный побудитель расхода пробы и микропроцессорный промышленный анализатор Тест-1. После прохождения системы подготовки газа охлаждения проба с помощью побудителя расхода подается через расходомер с дискретным выходом непосредственно в измерительный тракт. На входе в газоаналитическую систему имеются два электромагнитных клапана, управляемые логическим контроллером, которые служат для проведения калибровки анализатора и для подачи пробы на лабораторный анализ. Измерительный тракт включает в себя: инфракрасный анализатор для анализа наличия CO , CO_2 и CH_4 (в диапазоне от 0 до 100 %), электрохимический сенсор для анализа наличия O_2 (в диапазоне от 0 до 21 %) и датчик теплопроводности для анализа наличия H_2 (в диапазоне от 0 до 100 %).

Система проточного газового анализа Тест-1 позволяет проводить динамическое одновременное измерение содержания CO_2 , CH_4 , O_2 , CO , H_2 и H_2O в потоке анализируемой газовой смеси. Благодаря данной системе возможно исследование взаимосвязей между составом продуктов реакции, изменениям химического состава топливного электрода (посредством измерения спектров КРС) и электрохимическими характеристиками.

2.2 Приготовление образцов для исследований

2.2.1 Монокристаллические анионные проводники

Одними из объектов исследования в данной работе являлся монокристаллический анионный проводник состава 8YSZ. Данный монокристаллический твёрдый электролит был изготовлен методом высокочастотного нагрева в холодном тигле в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей физике им. А.М. Прохорова РАН (ИОФ РАН) [163-165]. После роста образуются монокристаллические булы большого размера.

Для дальнейшего изготовления оптически прозрачных модельных образцов ТОТЭ из булы состава 8YSZ изготавливались диски диаметром 21 мм. После этого для достижения требуемой толщины и прозрачности мембраны подвергались шлифовке и полировке. Финальная толщина дисков твёрдого электролита составляла 250 ± 10 мкм.

В целях контроля кристаллической структуры монокристаллического твёрдого электролита были получены рентгенограммы по методу Лауэ. Лауэграммы кристалла состава 8YSZ для плоскостей (100) и (111) приведены на рисунке 2.3. Из данных фотографий видно, что выращенный кристалл обладает кубической симметрией кристаллической решётки.

Был получен спектр КРС монокристаллической мембраны твёрдого электролита состава 8YSZ (рисунок 2.4). Основные линии располагаются на частотах порядка 150, 240, 350, 475, 610 и 680 см^{-1} . Согласно литературным данным [128], данные линии характеризует кубическую сингонию диоксида циркония. Таким образом, анионный проводник обладает кубической структурой.

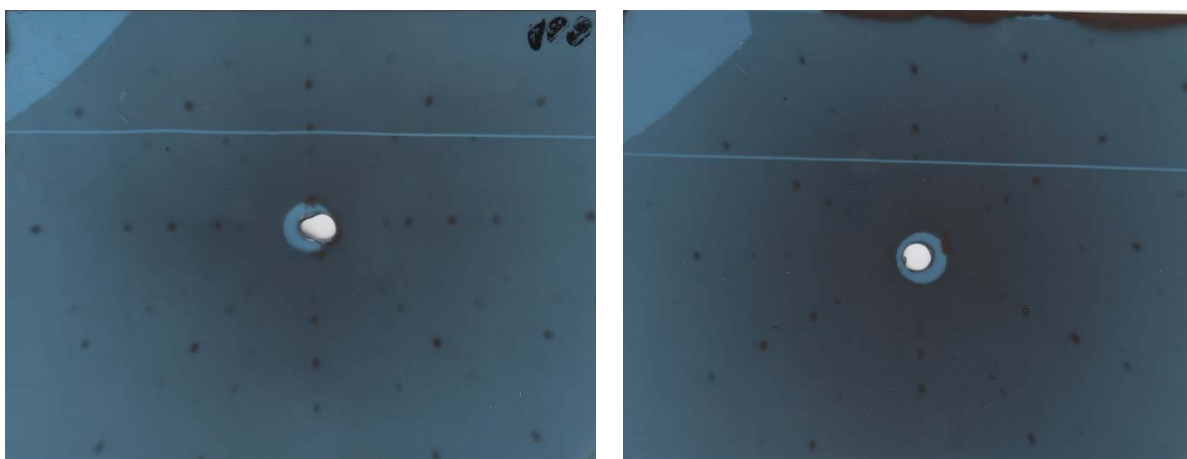


Рисунок 2.3 – Лауэграммы мембраны твёрдого электролита состава 8YSZ. Слева – плоскость (100), справа – плоскость (111).

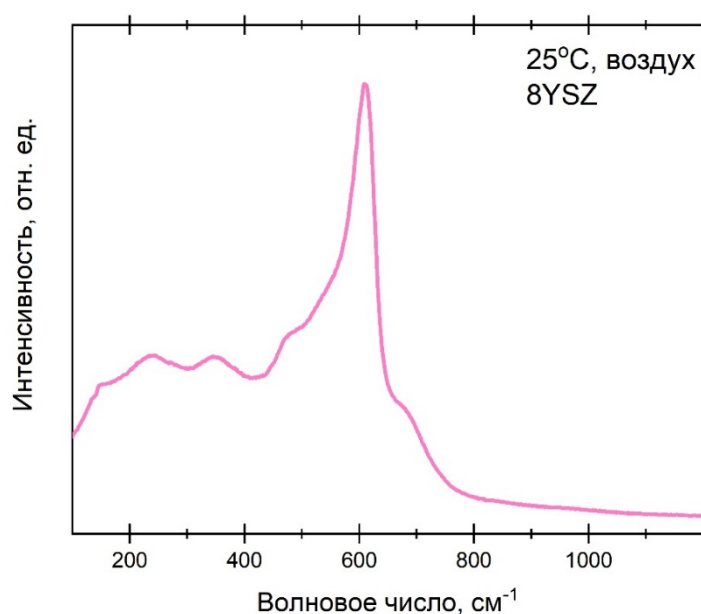


Рисунок 2.4 – Спектр КРС монокристаллической мембраны твёрдого электролита состава 8YSZ.

2.2.2 Измерение спектров пропускания мембран твёрдого электролита

Приготовление образцов для измерения пропускания

Для измерения спектров пропускания были изготовлены мембраны состава $Zr_{0,84}Y_{0,16}O_{1,92}$ размерами 50×20 мм и толщиной 300 мкм. На несколько таких подложек были нанесены тонкие пленки 8YSZ путём реактивного импульсного

двойного магнетронного напыления. Использовались две мишени состава Zr/Y толщиной 6 мм (85/15 ат.%) размером 300×100 мм². Перед нанесением подложки последовательно подвергались ультразвуковой очистке в чистом изопропиловом спирте, ацетоне и дистиллированной воде. Перед нанесением вакуумную камеру откачивали до базового давления 10^{-3} Па. Подложки нагревали до 300 °С. После этого ионно-лучевую обработку поверхности подложки проводили в течение 10 мин при напряжении разряда 2 кВ и токе разряда 100 мА, используя ионный источник с замкнутым дрейфом электронов. Пленки осаждались в смеси аргона и кислорода при рабочем давлении 0,3 Па. Скорость осаждения тонкой пленки составляла около 0,75 мкм/ч. В результате магнетронного осаждения были получены мембраны твёрдого электролита с тонкопленочным электролитом толщинами 1,6; 3 и 4,7 мкм. Исследования прозрачности проводились как на осажденных пленках, так и на пленках отожженных на воздухе при 1100 °С.

С целью уточнения толщины осаждённой плёнки были проведены исследования с помощью сканирующего электронного микроскопа. На рисунке 2.5 приведена микрофотография монокристаллической мембраны 8YSZ с нанесённой поликристаллической плёнкой толщиной 4,7 мкм. Хорошо заметно отличие поликристаллической плёнки от монокристаллической подложки на сломе. Толщины осаждённых магнетроном плёнок составили: 1,4; 2,8 и 4,8 мкм.

Измерение спектров пропускания

Проводилось исследование пропускания света через монокристаллическую пластину 8YSZ толщиной 300 мкм по сравнению с пропусканием той же пластины, но с нанесённым методом магнетронного распыления тонкопленочным слоем 8YSZ. Исследование прозрачности проводились на тонких плёнках различной толщины – 1,6; 3 и 4,7 мкм.

Результаты проведённых исследований спектров пропускания приведены на рисунке 2.6. Спектр пропускания монокристаллической мембраны 8YSZ без напыления обозначен чёрной сплошной линией. Можно видеть, что в интересующем нас промежутке длин волн с 532 до 600 нм, пластина твёрдого

электролита имеет коэффициент пропускания более 70 %, что соответствует уровню пропускания оконного стекла.

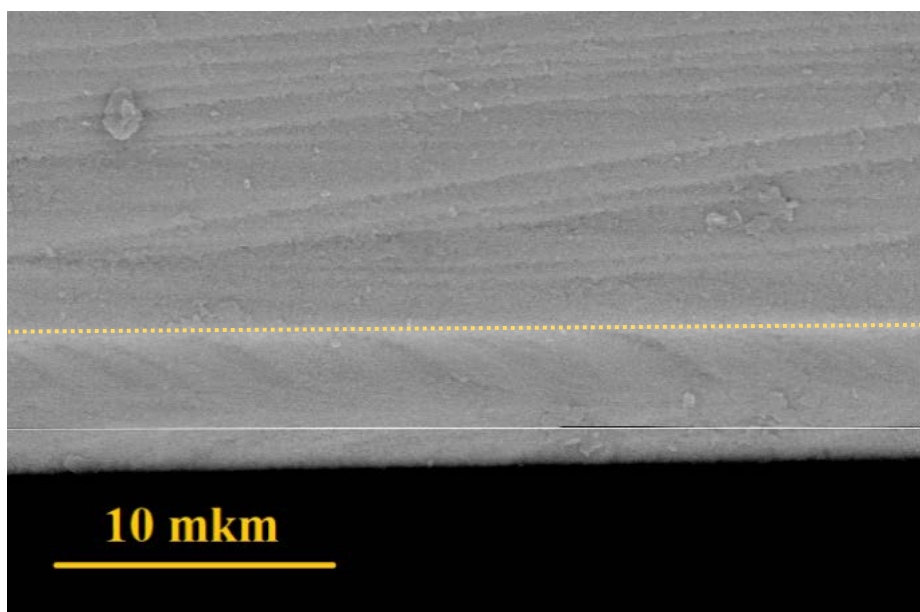


Рисунок 2.5 – Микрофотография монокристаллической мембраны 8YSZ с нанесённой поликристаллической плёнкой толщиной 4,7 мкм.

Нанесение тонкоплёночных слоёв стабилизированного диоксида циркония различной толщины (1,6 мкм – красная линия, 3,0 мкм – зелёная линия, 4,7 мкм – синяя линия) влияет главным образом на пропускание в коротковолновой области (200-450 нм). Данный эффект связан с протяжёнными дефектами в поликристаллических плёнках и становится более выраженным при увеличении толщины плёнки. Более того, наличие большого количества дефектов в осаждённой плёнке способствует большему рассеянию света, что, соответственно, влечёт за собой уменьшение коэффициента пропускания. Отличие спектров пропускания для плёнки с малым количеством дефектов («бездефектная») и сильно дефектной плёнки толщиной 1,6 мкм приведено на рисунке 2.7. Также стоит отметить, что отжиг поликристаллической плёнки не ведёт к заметному изменению коэффициента пропускания (розовая кривая на рисунке 2.6).

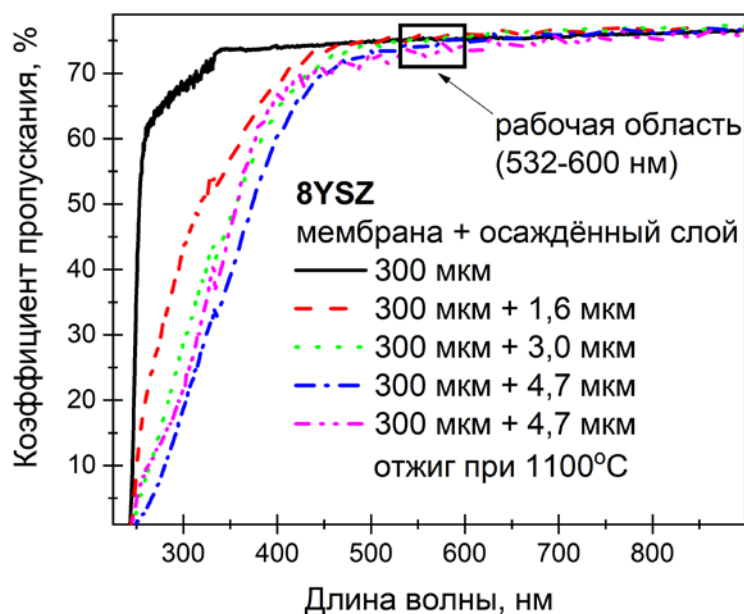


Рисунок 2.6 – Спектры пропускания мембраны твёрдого электролита 8YSZ толщиной 300 мкм, мембран с осаджёнными слоями 8YSZ с толщинами 1,6; 3,0 и 4,7 мкм сразу после напыления и мембраны со слоем 8YSZ толщиной 4,7 мкм после отжига при 1100 °С.

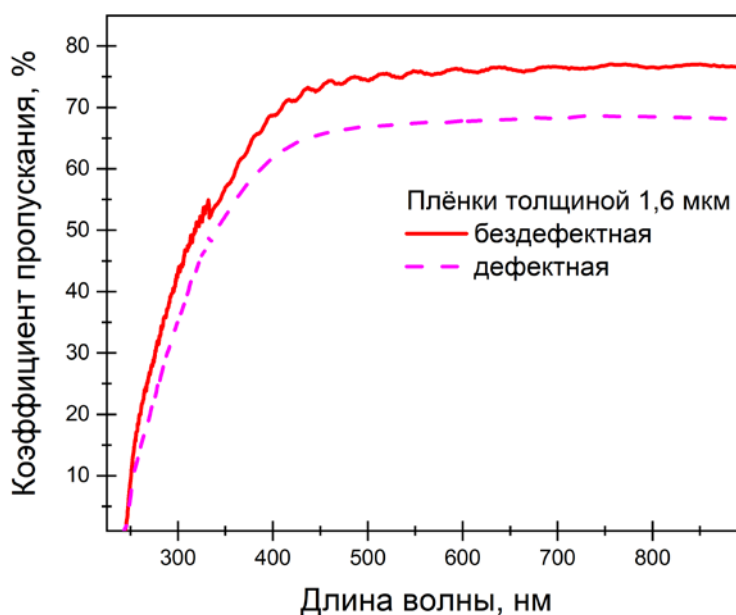


Рисунок 2.7– Сравнение коэффициентов пропускания света тонкоплёночного электролита без заметного количества дефектов и сильно дефектной плёнки.

При более детальном рассмотрении интересующей области длин волн (532 – 600 нм) можно заметить, что коэффициент пропускания света имеет

колебательный характер (рисунок 2.8). Такая периодичность от волнового числа объясняется появлением интерференции в тонкой плёнке.

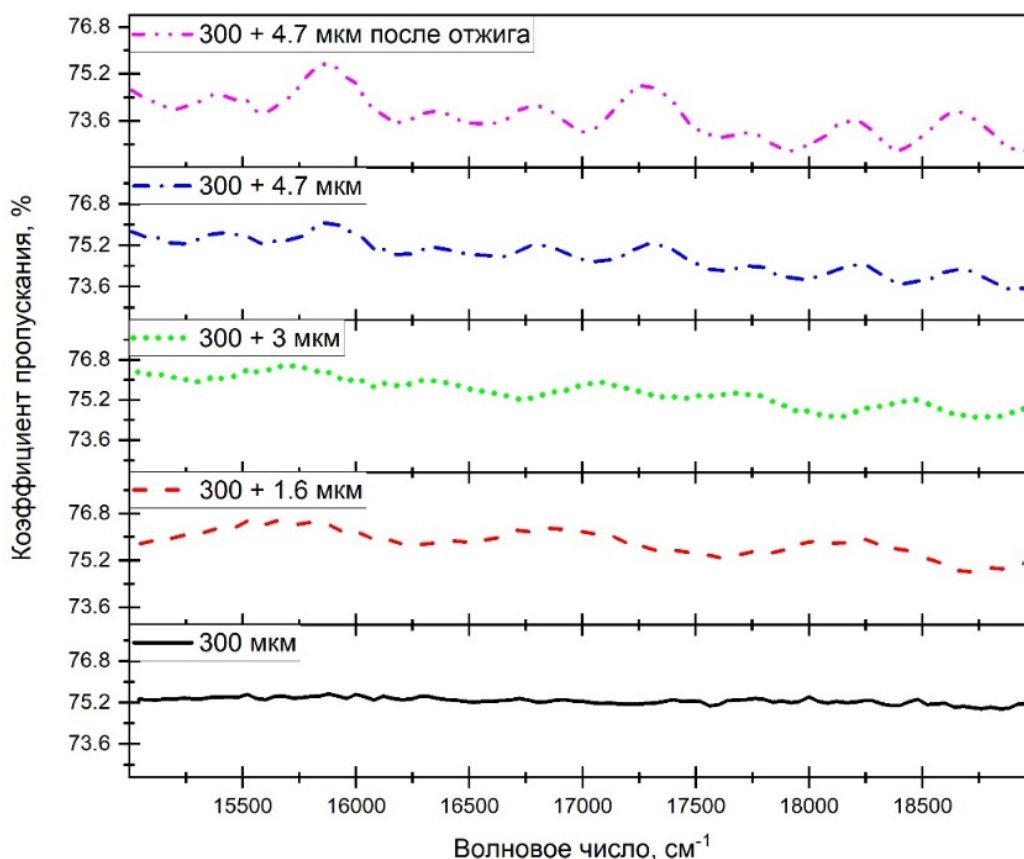


Рисунок 2.8 – Спектры пропускания в зависимости от волнового числа для мембраны твёрдого электролита 8YSZ толщиной 300 мкм, мембран с осаждёнными слоями 8YSZ с толщинами 1,6; 3,0 и 4,7 мкм сразу после напыления и мембраны со слоем 8YSZ толщиной 4,7 мкм после отжига при 1100 °С.

Для лучей света, которые перпендикулярны поверхности мембраны YSZ, разность хода лучей определяется следующим выражением:

$$\Delta = 2nd, \quad (25)$$

где n – показатель преломления тонкой плёнки, а d – её толщина. Максимум интенсивности, соответствует разности хода, равному целому числу длин волн:

$$\Delta = 2nd = m\lambda = \frac{m}{k}, \quad (26)$$

где m – целое число, λ – длина волны, k – волновое число. Таким образом, максимумы интенсивности происходят при следующих волновых числах:

$$k = \frac{m}{2nd}. \quad (27)$$

Для случая периодической картины интенсивности, зависящей от волнового числа k с периодом Δk , можно оценить показатель преломления пленки следующим образом:

$$n = \frac{1}{2d\Delta k}. \quad (28)$$

Результаты вычислений показателя преломления для плёнки каждой толщины приведены в таблице 2.1. Из этих данных видно, что рассчитанные показатели преломления одинаковы для всех исследованных толщин плёнок. Из литературных данных известно, что показатель преломления для кристаллического 8YSZ составляет порядка 2,20 при длине волны 600 нм и сильно зависит от метода осаждения [166-168]. Таким образом, вычисленные коэффициенты преломления близки к литературным.

Таблица 2.1 – Результаты оценки значений показателей преломления тонкоплёночного слоя 8YSZ, оценённого из периодических колебаний.

Толщина плёнки, мкм	Δk , см ⁻¹	Показатель преломления, n
1,6	1240 ± 40	2,5 ± 0,1
3,0	640 ± 40	2,4 ± 0,2
4,7	480 ± 40	2,2 ± 0,2

2.2.3 Изготовление модельных образцов ТОТЭ для оптических исследований со специальной геометрией

В данной работе использовалось два типа модельных образцов ТОТЭ: с поддерживающим электролитом и поддерживающим анодом. Необходимо остановиться на процессе изготовления каждого вида образцов подробнее.

2.2.3.1 Образцы с поддерживающим электролитом

Схематическое изображение геометрии образца с поддерживающим электролитом приведено на рисунке 2.9.

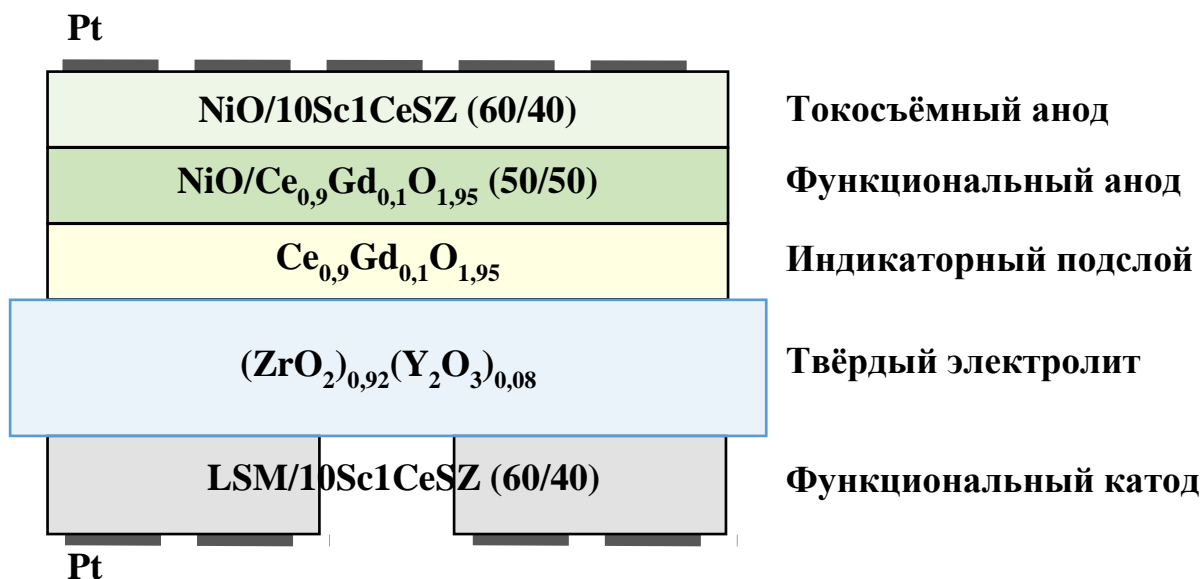


Рисунок 2.9 – Схематическое изображение функциональных слоёв модельного образца ТОТЭ с поддерживающим электролитом.

Твёрдый электролит

В качестве элемента, несущего на себе основную механическую нагрузку, выступает оптически прозрачная мембрана на основе стабилизированного иттрием диоксида циркония 8YSZ (92 мол. % ZrO₂ + 8 мол. % Y₂O₃). Твёрдый электролит представляет собой диск диаметром 21 мм и толщиной 250 мкм.

Топливный электрод

Электродные материалы наносились на мембрану твёрдого электролита послойно методом трафаретной печати с использованием полуавтоматического станка Ekra E2 (Ekra GmbH, Asys Group, Германия). Топливный электрод формировался из трёх слоёв различного состава. Производилось послойное нанесение следующих слоёв: подслоя Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}, функционального слоя

состава NiO/Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95} (мас. % 50/50), на котором преимущественно идут процессы генерации тока, и токосъёмного слоя состава NiO/10Sc1CeSZ (мас. % 60/40), обеспечивающего токосъём, а также газораспределение за счёт повышенной пористости.

Подслой Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95} (GDC) выполняет две основные функции в составе топливного электрода. Во-первых, как известно, в условиях восстановительной атмосферы данный материал приобретает электронную проводимость, что ведёт к увеличению каталитической активности анода. Во-вторых, было установлено [138, 140], что спектр КРС диоксида церия является высокочувствительным к локальной стехиометрии кислорода (см. рисунок 1.18). Благодаря этому подслою GDC может быть использован в качестве индикатора химического потенциала кислорода в приэлектролитной области анода ТОТЭ.

Порошок GDC10-TC (FuelCellMaterials, США) предварительно отжигался при температуре 700 °С для удаления возможной сорбированной воды. Для получения спектра КРС из данного порошка была спрессована (при давлении 10³ Па) таблетка диаметром 12 мм. На рисунке 2.10 приведён спектр КРС поликристаллического порошка GDC.

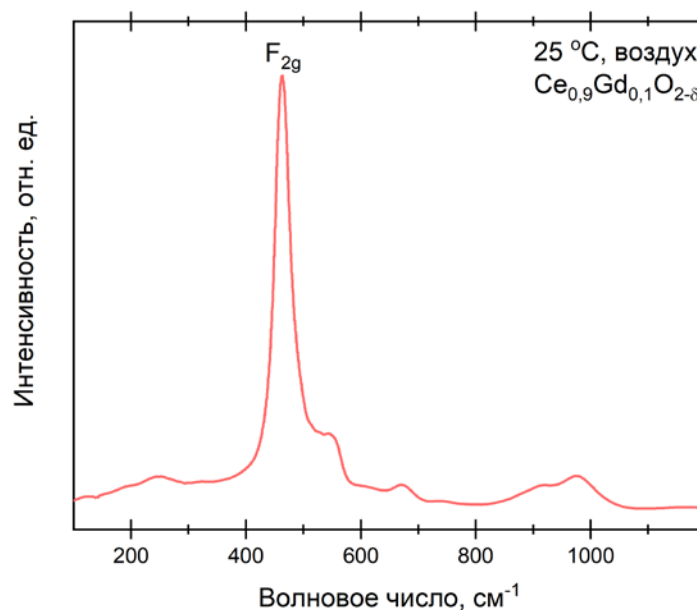


Рисунок 2.10 – Спектр КРС таблетки из поликристаллического порошка Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95} на воздухе при комнатной температуре.

Видно, что спектр является очень сложным, с большим количеством пиков разных интенсивностей. Самая интенсивная линия располагается на частоте 464 см^{-1} и отвечает моде колебаний F_{2g} в диоксиде церия [138, 140]. Остальные пики характеризуют дефектную структуру, образовавшуюся при допировании CeO_2 оксидом гадолиния, так как оптические колебания зависят от позиции кислорода в кристаллической решётке.

На основе отожжённого порошка GDC10-TC получали пасты для трафаретной печати путём его смешения с органическим связующим Heraeus V 006A (Германия) в соотношении 2:1 по массе. Подслоу GDC наносился методом трафаретной печати с использованием сетки #90 (плетение 90 нитей на сантиметр) полукруглой формы. Такое плотное плетение было выбрано для получения достаточно тонкого ($< 3 \text{ мкм}$) слоя.

Для функционального слоя анодного электрода использовался порошок NiO (TitovLAB, Россия), отожжённый при температуре $700 \text{ }^\circ\text{C}$, и порошок $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$, который также прошёл отжиг при температуре $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Навески данных порошков брались в соотношении 1:1 по массе. Для достижения гомогенности смесь порошков подвергалась многостадийным перемолам в планетарной шаровой мельнице Fritsh Pulversette 6 classic line в присутствии смеси толуола, бутанола и диэтиладипаната со скоростью 375 об./мин в течение 24 часов. На основе полученного композитного порошка и органического связующего Heraeus V-006A были сделаны пасты, которые наносились методом трафаретной печати. В этом случае использовалась сетка #49 меньшей плотности плетения (плетение 49 нитей на сантиметр).

В качестве токосъёмного слоя был выбран композит состава NiO/10Sc1CeSZ. Порошки NiO (TitovLAB, Россия) и 10Sc1CeSZ (DKKK, Япония) подвергались предварительному отжигу при температуре $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Навески исходных порошков брали в отношении 3:2 по массе и также подвергали многостадийному перемолу. Дальнейшая процедура изготовления и нанесения паст на основе полученного композита аналогична функциональному слою анода.

Также для возможности отделения вклада топливного электрода в общее сопротивление образца на расстоянии, превышающем три толщины электролита [169], точно наносилась паста на основе NiO/10Sc1CeSZ.

Все слои топливного электрода наносились на мембрану твёрдого электролита последовательно методом трафаретной печати с промежуточными сушками в сушильном шкафу при температуре 120 °С. После нанесения всех слоёв образец помещался в муфельную печь Nabertherm НТС 40/16 (Германия), где проходило спекание топливного электрода при температуре 1350 °С в течение 2 часов.

Воздушный электрод

В качестве материала катода был выбран композит на основе LSM ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-d}$)/10Sc1CeSZ. Порошки LSM (ИФТТ РАН, Россия) и 10Sc1CeSZ (DKKK, Япония) подвергались предварительному отжигу при температуре 950 °С и 1100 °С, соответственно. Навески компонент брались в соотношении 3:2. Затем смесь порошков подвергалась многостадийным перемолам в планетарной шаровой мельнице в присутствии смеси толуола, бутанола и диэтиладипаната со скоростью 400 об./мин в течение 4 часов. На основе полученного композитного порошка и органического связующего Heraeus V-006А были сделаны пасты.

Воздушный электрод наносился на противоположную аноду сторону методом трафаретной печати. При этом использовалась сетка #24 (плетение 24 нитей на сантиметр) полукруглой формы с отверстием диаметром около 1 мм. Для достижения требуемой толщины катод наносился двойным проходом с промежуточной сушкой при температуре 100 °С. Как и в случае топливного электрода, для возможности отделения катодного вклада в общее сопротивление образца на расстоянии, превышающем 5 мм (что составляет более 20 толщин электролита), точно наносилась паста на основе LSM/10Sc1CeSZ. Затем слой спекался при температуре 1150 °С в течение 2 часов. Площадь воздушного электрода составила около 0,88 см².

Токосъёмный слой

С целью обеспечения хорошего электрического контакта между электродами и измеряющими проводами при этом с сохранением достаточного газоподвода на обе стороны образца наносилась платиновая сетка. Платиновая паста Heraeus CL11-5100 (Германия) наносилась методом трафаретной печати (плетение нитей сетки: 90 нитей на сантиметр). Затем слой платинового токосъёма вжигался при температуре 900 °С в течение 1 часа.

Для изготовления контактов использовалась платиновая проволока толщиной 0,2 мм, которую прикрепляли к образцу керамическим клеем Aron Ceramic E (Япония). Для осуществления надёжного контакта на приклеенную проволоку и токосъёмный слой наносилось дополнительно небольшое количество платиновой пасты. Для проведения электрохимических измерений вкладов анодного и катодного электродов был нанесен дополнительный электрод сравнения с обеих сторон модельного ТОТЭ, представляющий собой платиновую точку малого диаметра с прикреплённым к нему с помощью керамического клея платиновым проводом.

На рисунке 2.11 приведены фотографии обеих сторон модельного образца ТОТЭ с конструкцией поддерживающего электролита.

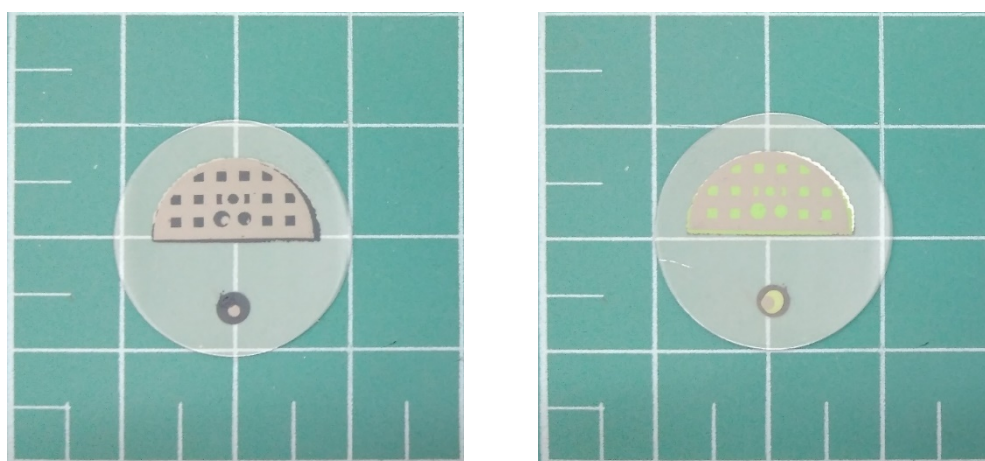


Рисунок 2.11 – Фотография образца с конструкцией поддерживающего электролита с воздушной (слева) и топливной (справа) стороны.

Микрофотографии поперечного сечения образца с поддерживающим электролитом

Каталитическая активность электродов ТОТЭ во многом определяется их микроструктурой. Размер частиц, их распределение, наличие или отсутствие пор, степень спечённости слоёв и их адгезия к мембране твёрдого электролита оказывают сильное влияние на электрохимические характеристики топливного элемента.

Изображение поперечного сечения катодной стороны модельного ТОТЭ после отжига всех слоёв приведено на рисунке 2.12. На микрофотографии вверху хорошо различимы все слои топливного элемента. В верхней части фотографии можно наблюдать газоплотную монокристаллическую мембрану твёрдого электролита. Воздушный электрод обладает толщиной около 25 мкм и является достаточно однородным. Адгезия катодного материала к мембране твёрдого электролита хорошая. В нижней части микрофотографии наблюдается слой платинового токосъёма толщиной около 5 мкм. При большем увеличении (рисунок 2.13, внизу) видно, что катод представляет собой композитную смесь материалов катода и анион-проводящей добавки с субмикронным размером частиц. При этом наблюдается разветвлённая система пор, обеспечивающая повод газа непосредственно в место протекания реакции.

На рисунке 2.13 приведены микрофотографии поперечного сечения топливного электрода ТОТЭ. На рисунке вверху хорошо различимы 3 слоя, составляющие анод и платиновый токосъём. Ближе всего к монокристаллическому электролиту (на фотографии внизу) располагается индикаторный подслой GDC толщиной около 10 мкм. Выше располагается композитный слой функционального анода. Он имеет толщину около 10 мкм и имеет чёткую границу разделения с другими подслоями. Хорошо заметно, что данный слой состоит из смеси электронного и ионного проводников. Частицы при этом имеют субмикронный размер. При этом анодный материал обладает разветвлённой системой пор. Токосъёмный слой анода обладает частицами большего размера. Также наблюдается большая пористость по сравнению с другими слоями. Толщина слоя

составляет около 16 мкм. Верхний слой представляет собой платиновый токосъём толщиной около 5 мкм.

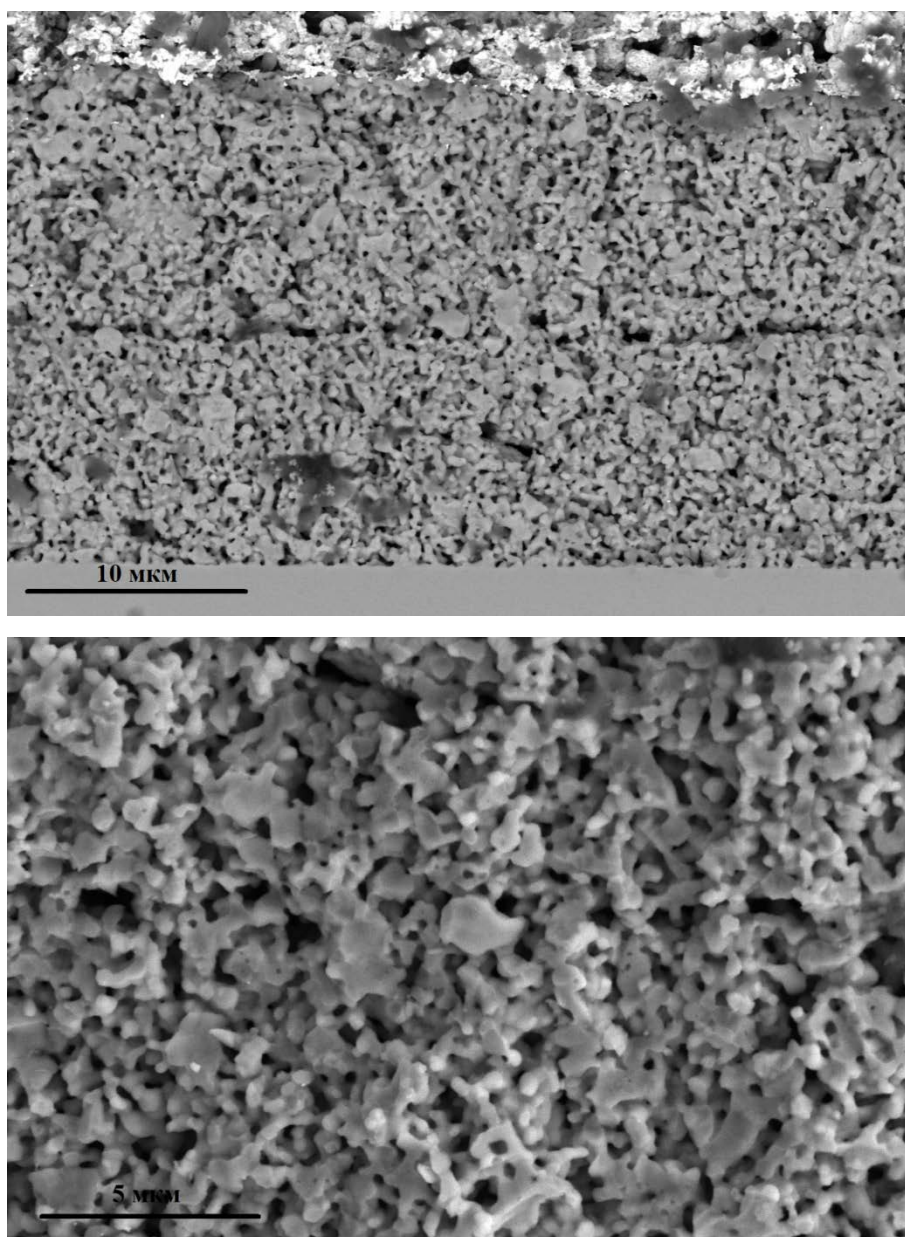


Рисунок 2.12 – Микрофотографии поперечного сечения катодной стороны топливного элемента с различным увеличением: 2500х (вверху) и 10000х (внизу).

На микрофотографии снизу (рисунок 2.13) представлено увеличенное изображение границы анод|электролит. Видно, что зёрна GDC (индикаторный подслой) имеют субмикронные размеры и образуют между собой разветвлённые ветви. Наблюдается достаточно хорошая адгезия слоя к поверхности анионного

проводника, взаимодействия между материалами при этом не наблюдается. Разветвлённая система пор в подслое способствует поступлению топливной смеси непосредственно в зону протекания реакции. Стоит отметить, что все микрофотографии приведены для образца непосредственно после приготовления. Для этого у каждого образца, используемого в работе, был полный дубликат по составу и методам приготовления.

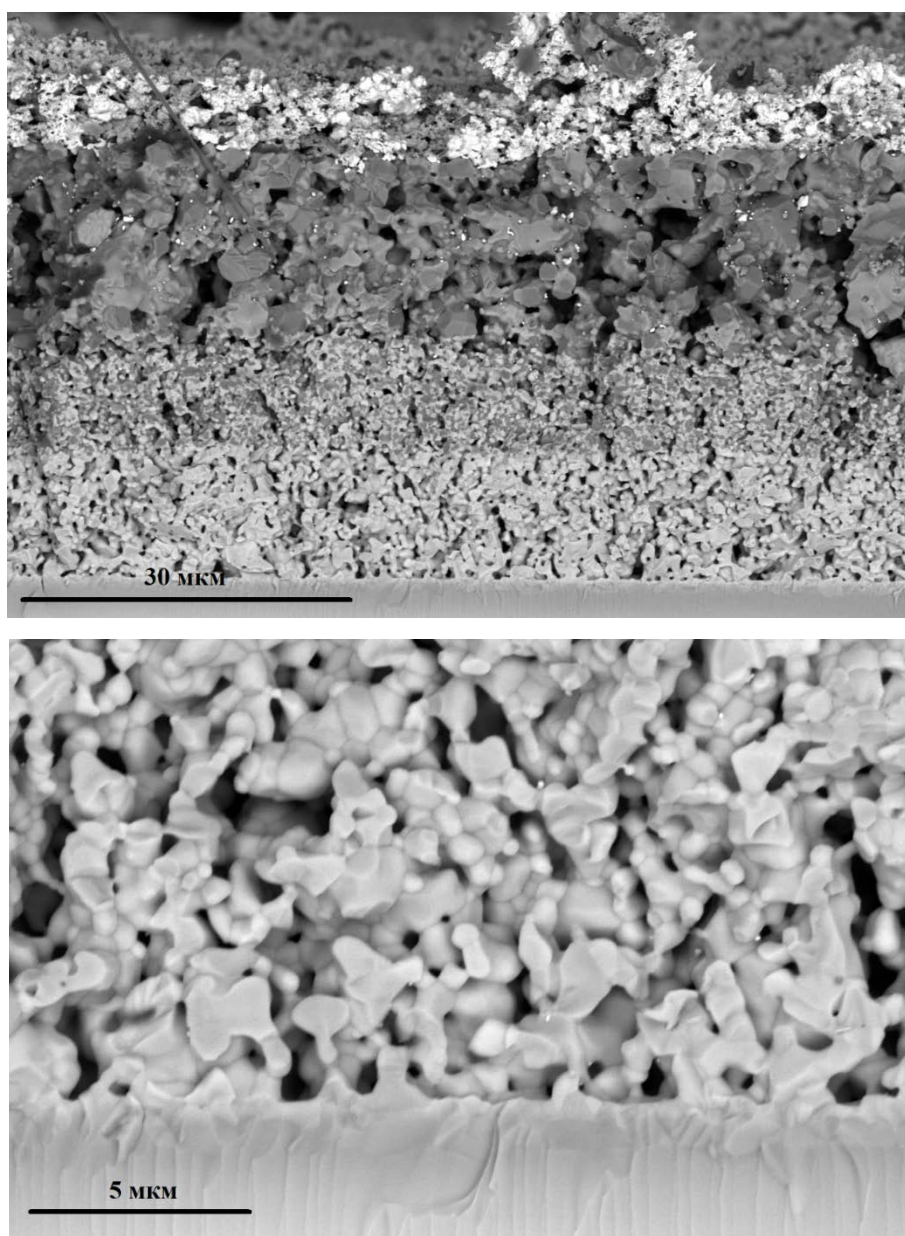


Рисунок 2.13 – Микрофотографии поперечного сечения анодной стороны топливного элемента сверху (увеличение 2500х), границы анод|электролит внизу (увеличение 10000х).

Спектр КРС внутренней границы анод|электролит образца с поддерживающим электролитом при комнатной температуре

Благодаря специальной геометрии модельного образца ТОТЭ, которая включает в себя прозрачную мембрану твёрдого электролита и катод со сквозным круглым отверстием, возможно получение спектров КРС непосредственно с внутренней границы анод|электролит. Один из таких спектров, полученный на воздухе при комнатной температуре, представлен на рисунке 2.14.

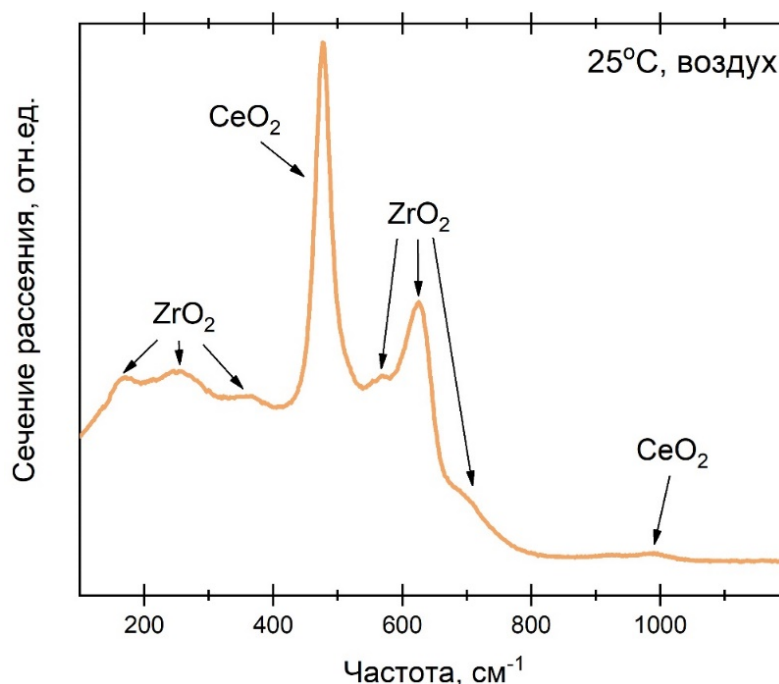


Рисунок 2.14 – Спектр КРС, полученный с внутренней границы анод|электролит образца с поддерживающим электролитом при комнатной температуре на воздухе.

Согласно литературным данным [128] большинство пиков (170, 260, 365, 570, 625 см^{-1}) идентифицируются как относящиеся к кубической фазе монокристаллической мембраны из стабилизированного диоксида циркония, через которую проводятся оптические исследования. Наиболее интенсивная линия спектра (частота около 460 см^{-1}) соответствует ТО-моду симметричных колебаний в флюоритной решётке диоксида церия [138, 140]. Как уже обсуждалось выше, образование кислородно-вакансионных дефектов будет оказывать прямое влияние

на частоту колебаний связи Ce-O-Ce, что повлечёт за собой изменения в спектрах КРС. Таким образом, допированный диоксид церия имеет высокую чувствительность к локальной стехиометрии кислорода и даёт возможность исследовать влияние условий измерения на химический потенциал кислорода в области внутренней границы анод|электролит.

2.2.3.2 Образцы с поддерживающим анодом

Схематическое изображение геометрии образца с поддерживающим анодом приведено на рисунке 2.15. В качестве основы для образцов с поддерживающим анодом использовались коммерческие композитные подложки состава NiO-YSZ (SOFCMAN, Китай) толщиной 350 мкм и диаметром 21 мм.

Спектр КРС никель-керметной анодной подложки на воздухе при комнатной температуре приведён на рисунке 2.16. Согласно литературным данным [149], узкие линии с частотами 570, 730, 910 и широкая линия с частотой 1100 см^{-1} характеризуют колебания в оксиде никеля (см. рисунок 1.19). Остальные пики характеризуют материал твёрдого электролита.

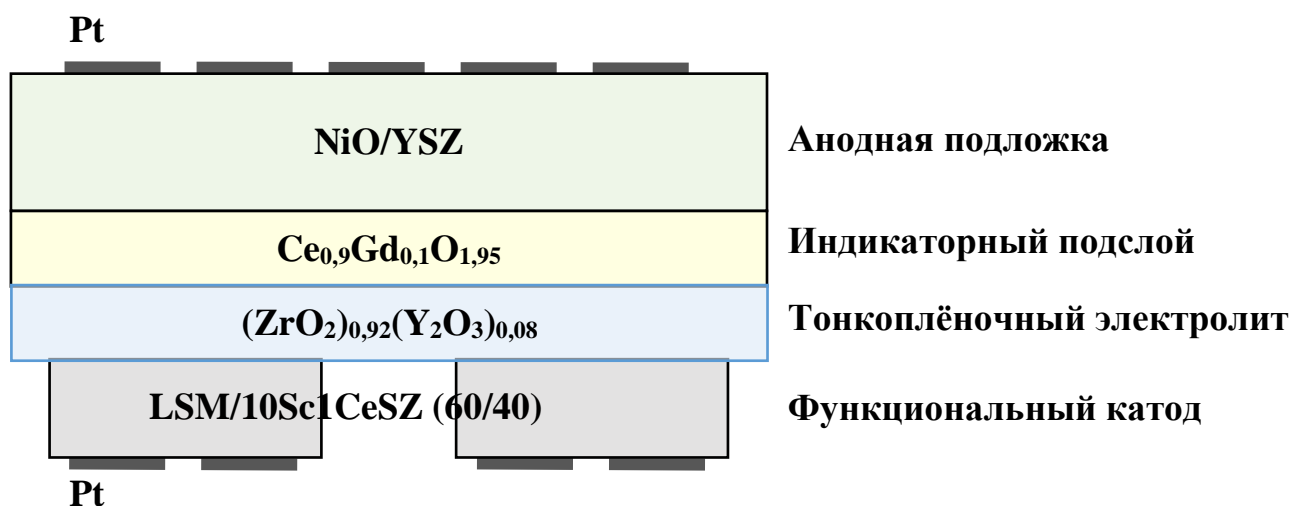


Рисунок 2.15 – Схематическое изображение функциональных слоёв модельного образца ТОТЭ с поддерживающим анодом.

Тонкоплёночный электролит

С помощью метода магнетронного напыления (Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск) на анодную подложку наносился тонкий подслоя из диоксида церия, допированного 10 мол. % оксида гадолиния (10GDC). Затем на индикаторный подслоя методом магнетронного напыления наносились газонепроницаемые мембранные пленки твердого электролита состава 8YSZ (92 мол. % ZrO_2 + 8 мол. % Y_2O_3) толщиной 3-5 мкм. Для напыления тонкоплёночного электролита использовались две мишени состава Zr/Y (85/15 ат.%) размером 300×100 мм² и толщиной 6 мм. Перед нанесением подложки последовательно подвергались ультразвуковой очистке в чистом изопропиловом спирте, ацетоне и дистиллированной воде. Затем подложки нагревались до 300 °С. После этого проводилась ионно-лучевая обработка поверхности подложки в течение 10 мин при напряжении разряда 2 кВ и токе разряда 100 мА, при этом использовался ионный источник с замкнутым дрейфом электронов. Пленки осаждались в смеси аргона и кислорода при рабочем давлении 0,3 Па. Скорость осаждения тонкой пленки составляла около 0,75 мкм/ч.

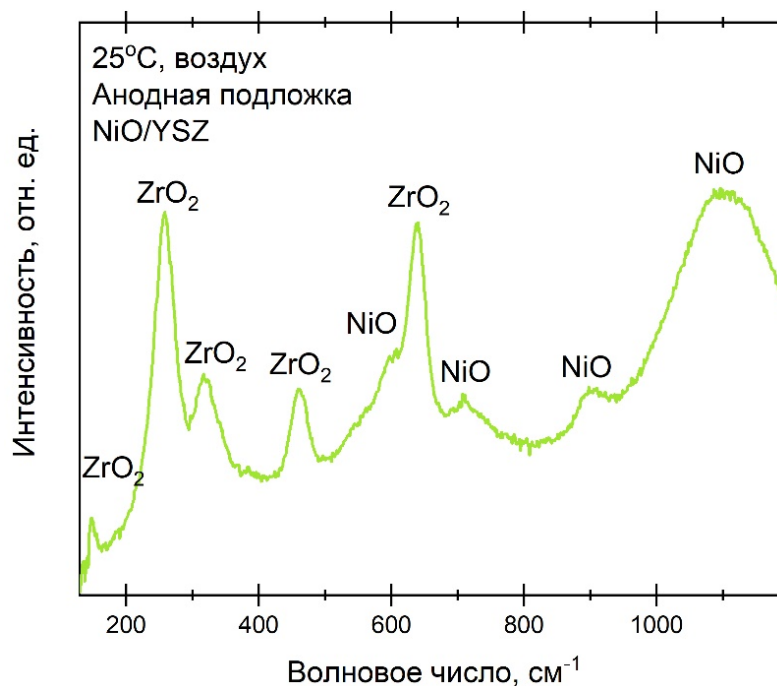


Рисунок 2.16 – Спектр КРС никель-кислотной анодной подложки на воздухе при комнатной температуре.

Воздушный электрод

В качестве материала катода, как и в случае образца с поддерживающим электролитом, был выбран композит на основе LSM ($(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,95}\text{MnO}_{3-d}$) / 10Sc1CeSZ. Порошки LSM (ИФТТ РАН, Россия) и 10Sc1CeSZ (DKKK, Япония) подвергались предварительному отжигу при температуре 950 °С и 1100 °С, соответственно. Навески компонент брались в соотношении 3:2 по массе. Затем смесь порошков подвергалась многостадийным перемолам в планетарной шаровой мельнице в присутствии смеси толуола, бутанола и диэтиладипаната со скоростью 400 об./мин в течение 4 часов. На основе полученного композитного порошка и органического связующего Heraeus V-006А были сделаны пасты.

Воздушный электрод наносился на тонкоплёночный электролит методом трафаретной печати. При этом использовалась сетка #24 (плетение 24 нитей на сантиметр) полукруглой формы с отверстием диаметром около 1 мм. Для достижения требуемой толщины катод наносился двойным проходом с промежуточной сушкой при температуре 100 °С. Для возможности отделения катодного вклада в общее сопротивление образца, на расстоянии, превышающем три толщины электролита, точно наносилась паста на основе LSM/10Sc1CeSZ. Затем слой спекался при температуре 1150 °С в течение 2 часов.

Токосъёмный слой

Для обеспечения хорошего электрического контакта между электродами и токосъёмными проводами с сохранением достаточного газоподвода на обе стороны образца наносилась платиновая сетка. Pt паста Heraeus CL11-5100 (Германия) наносилась методом трафаретной печати трафаретом полукруглой формы (плетение нитей сетки: 90 нитей на сантиметр). Затем слой платинового токосъёма вжигался при температуре 900 °С в течение 1 часа.

Для изготовления контактов использовалась платиновая проволока толщиной 0,2 мм, которую прикрепляли к образцу керамическим клеем Aron Ceramic E (Япония). Для осуществления надёжного контакта на приклеенную

проволоку и токосъёмный слой наносилось дополнительно небольшое количество платиновой пасты. Для проведения электрохимических измерений вклада от воздушного электрода был нанесен дополнительный электрод сравнения, представляющий собой платиновую точку небольшого диаметра с прикреплённым к нему с помощью керамического клея платиновым проводом. На рисунке 2.17 приведены фотографии обеих сторон модельного образца ТОТЭ с конструкцией поддерживающего анода.

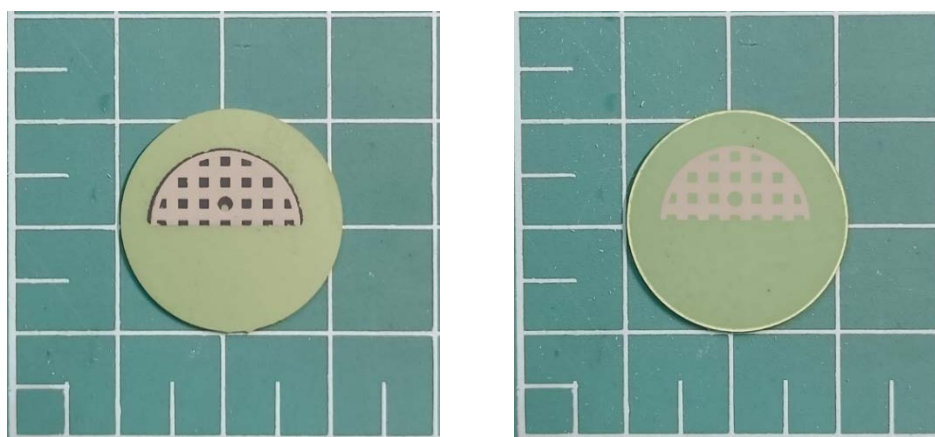


Рисунок 2.17 – Фотографии модельного образца ТОТЭ с конструкцией поддерживающего анода. Слева – воздушный, справа – топливный электрод.

Микрофотографии поперечного сечения образца с поддерживающим электролитом

На рисунке 2.18 приведены микрофотографии поперечного сечения топливного элемента анод-поддерживающей конструкции. На фотографии вверху хорошо различима пористая подложка (внизу фотографии), двуслойный тонкоплёночный электролит, пористый катод и платиновый токосъём. Видно, что электролит является газоплотным и двуслойным. Хорошо различимы два слоя: индикаторный подслой GDC толщиной около 3 мкм и мембрана твёрдого электролита толщиной около 5 мкм. Выше находится воздушный электрод с толщиной около 23 мкм, который является достаточно пористым. Катодный материал обладает хорошей адгезией к поверхности мембраны твёрдого электролита. В верхней части микрофотографии наблюдается слой платинового

токосъёма толщиной около 5 мкм. На микрофотографии внизу (рисунок 2.18) приведено изображение поперечного сечения керметного анода. Можно видеть, что топливный электрод представляет собой достаточно плотный композит, не лешённый при этом системы пор. Зёрна материала имеют субмикронные размеры.

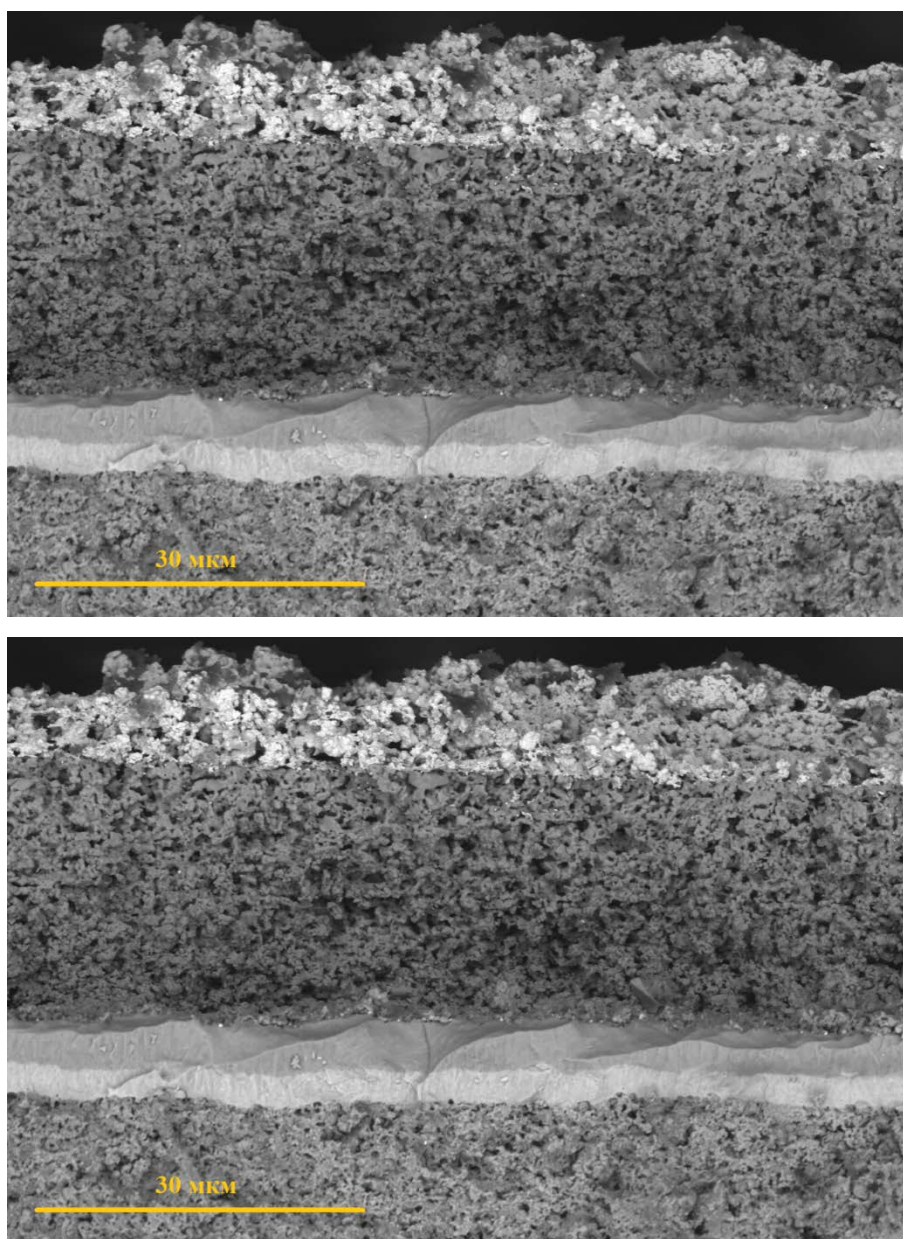


Рисунок 2.18 – Микрофотография поперечного сечения ТОТЭ с конструкцией поддерживающего анода (сверху), анодной подложки (снизу).

В таблице 2.2 приведено сравнение составов и толщин слоёв основных компонентов образцов двух конструкций.

Таблица 2.2 – Сравнение слоёв образцов двух конструкций: электролит- и анод-поддерживающей.

Слой	Электролит-поддержка	Толщина, мкм	Анод-поддержка	Толщина, мкм
Анод	NiO/10Sc1CeSZ	16	NiO/8YSZ	350
	NiO/GDC	10		
	GDC	10	GDC	3
Электролит	8YSZ	250	8YSZ	5
Катод	LSM/10Sc1CeSZ	25	LSM/10Sc1CeSZ	23
Токосъём	Pt	7	Pt	7

Спектр КРС внутренней границы анод|электролит образца с поддерживающим анодом при комнатной температуре

Спектр КРС внутренней границы анод|электролит образца с поддерживающим анодом на воздухе при комнатной температуре приведён на рисунке 2.19. Основные пики, согласно литературным данным, можно отнести к спектрам КРС оксида церия, допированного оксидом гадолиния, и стабилизированного диоксида циркония [128, 138, 140, 143]. Как и в случае образца с поддерживающим электролитом, наиболее интенсивная линия спектра (частота порядка 460 см^{-1}) соответствует ТО-моду симметричных колебаний в флюоритной решётке диоксида церия [138, 140]. Остальные наиболее интенсивные линии относятся к спектру оксида церия, допированного оксидом гадолиния, согласно рисунку 1.18. Несколько пиков ($180, 260, 350, 620 \text{ см}^{-1}$) относятся к мембране твёрдого электролита, через которую проходит накачивающие лазерное излучение.

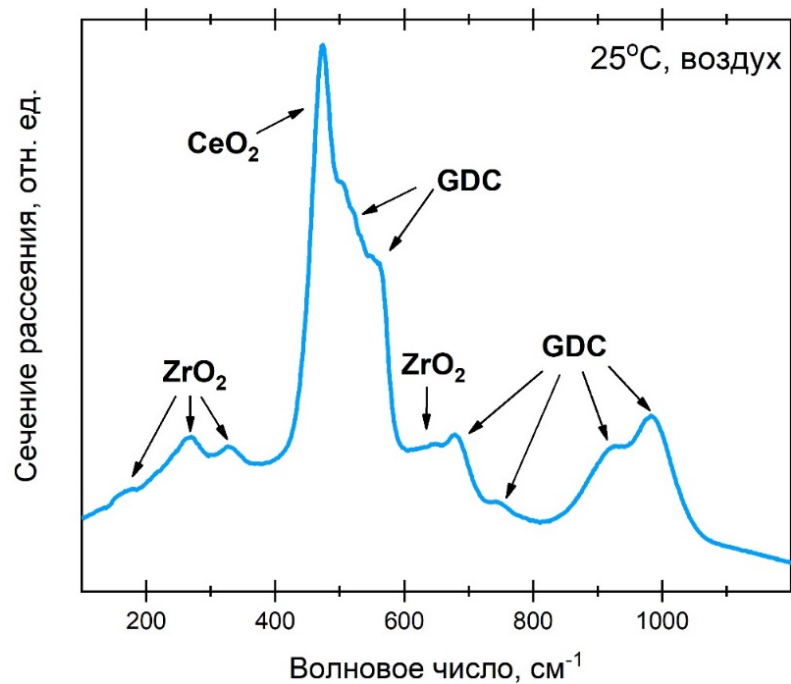


Рисунок 2.19 – Спектр КРС внутренней границы анод|электролит образца с поддерживающим анодом на воздухе при комнатной температуре.

2.2.3.3 Образцы для исследования процессов внутренней конверсии

Для исследования процессов внутренней конверсии и деградации ТОТЭ использовались образцы в виде полуэлементов и модельных ТОТЭ как с электролит-, так и анод-поддерживающей конструкцией. Схематическое изображение слоёв модельных ТОТЭ двух конструкций приведено на рисунке 2.20. Главное отличие данных модельных образцов состоит в отсутствии индикаторного подслоя GDC в составе топливного электрода и использовании однослойного анода состава NiO/8YSZ.

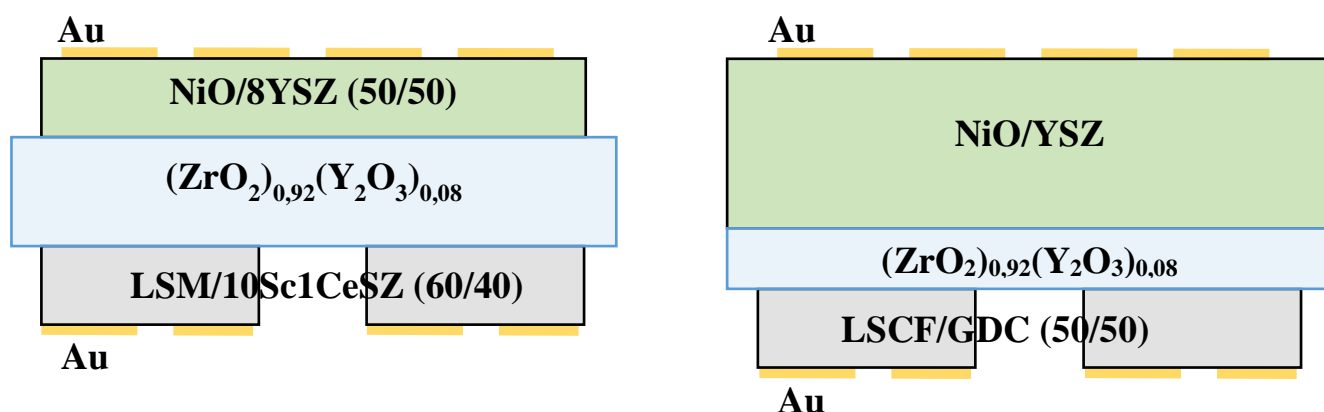


Рисунок 2.20 – Схематическое изображение модельных образцов ТОТЭ с поддерживающим электролитом (слева) и анодом (справа) для исследования процессов внутренней конверсии и деградации керметного анода.

Модельные образцы с электролит-поддерживающей конструкцией были приготовлены в точном соответствии с процедурой нанесения функциональных слоёв электродов, описанной в пункте 2.2.3.1, за одним исключением: в качестве топливного электрода использовался двухслойный функциональный анод состава NiO/8YSZ (50/50 мас. %). Фотография готовых модельных образцов приведена на рисунке 2.21.

В качестве основы для модельного ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции были выбраны коммерческие двуслойные керметные подложки NiO/YSZ с нанесённой мембраной твёрдого электролита (KCERACELL, Корея). Электролит при этом является однослойным и состоит только из слоя стабилизированного диоксида циркония 8YSZ (92 мол. % ZrO₂ + 8 мол. % Y₂O₃) и толщиной 9 мкм. Анодная подложка с тонкопленочным электролитом размером 100x100 мм разрезалась на диски диаметром 21 мм с использованием компактного прецизионного маркера на базе волоконного лазера МиниМаркер 2-20А4.

Для обеспечения высокой электрокаталитической активности воздушного электрода в условиях работы при пониженных температурах на мембрану твёрдого электролита наносилась коммерчески доступная катодная паста LSCF6428-N состава (La_{0,6}Sr_{0,4})_{0,97}Co_{0,2}Fe_{0,8}O₃/GDC (50/50 мас. %). Нанесение осуществлялось методом трафаретной печати с использованием круглого трафарета с сеткой #32

(количество нитей 32 на 1 см) с дополнительным отверстием в центре. После нанесения образец с катодным слоем сушился при 80 °С в течение 20 минут, затем проводился многоступенчатый высокотемпературный отжиг ($T_{\text{макс}} = 1000 \text{ } ^\circ\text{C}$). Фотография готовых модельных образцов приведена на рисунке 2.22.

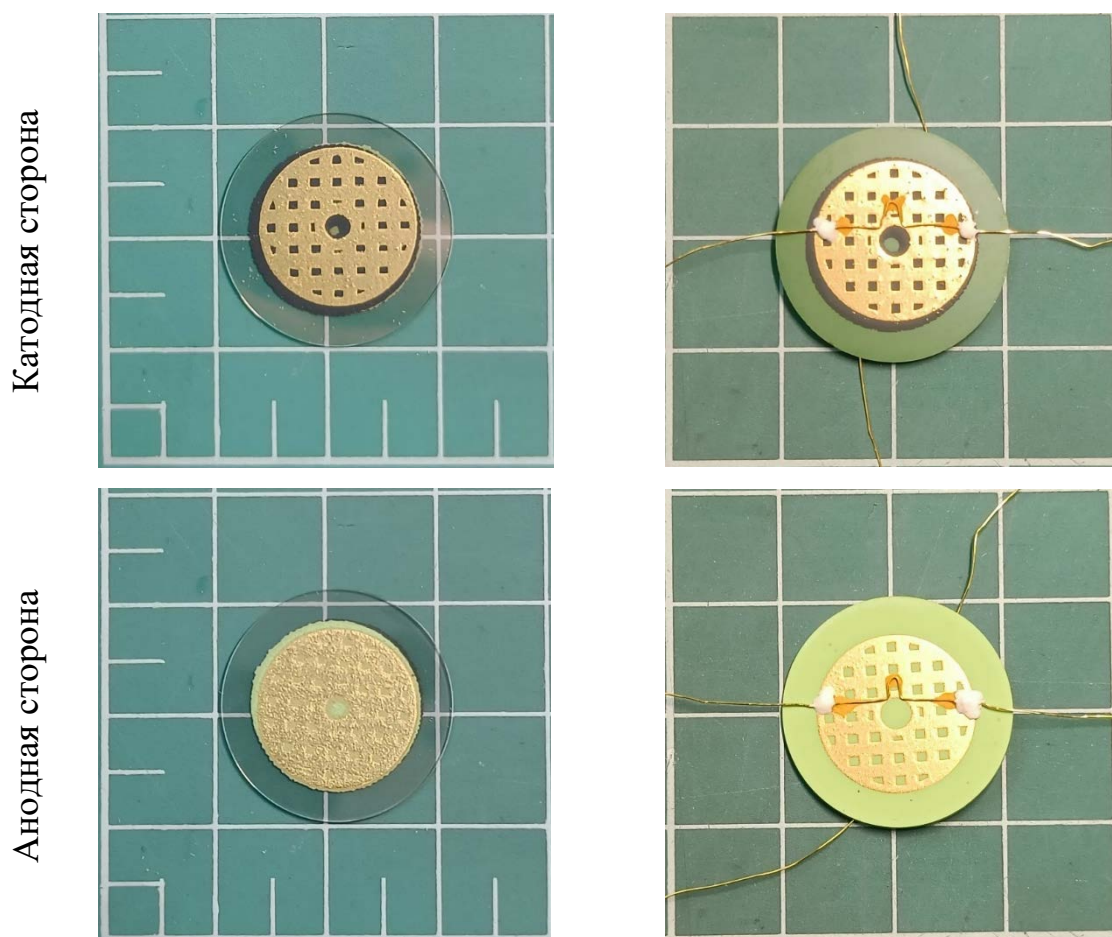


Рисунок 2.21 – Фотографии модельных ТОТЭ электролит-поддерживающей (слева) и анод-поддерживающей (справа) конструкций для исследования процессов внутренней конверсии.

Стоит отметить, что в случае данных модельных образцов использовалась золотая паста и золотые провода для обеспечения токосъёма с образцов. Необходимость отказа от использования платиновых токосъёмов возникла из-за использования углеродсодержащих газовых смесей в качестве топлива, так как хорошо известно [170-173], что платина является каталитически-активной в отношении конверсии УВ газов. Золотая паста наносилась методом трафаретной

печати с использованием сетки #90 (количество нитей 90 на 1 см). Затем образец отжигался в высокотемпературной печи при температуре 900 °С.

Также для повышения каталитической активности в реакциях конверсии метана в топливные элементы обеих конструкций вносился CeO_2 . Добавление диоксида церия производилось путём импрегнации 2М водным раствором шестиводной соли нитрата церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. С помощью приготовленной суспензии проводилась пропитка керметного анода с промежуточными сушками при температуре 250 °С. После двукратной инфльтрации с целью разложения нитрата до диоксида церия производился медленный отжиг при температуре 750 °С. Масса импрегнированного оксида церия составила ~ 5 % от общей массы анода.

Микроструктура поперечного сечения образцов для изучения деградации

На рисунке 2.22 приведена микрофотография поперечного сечения образца электролит-поддерживающей конструкции для исследования процессов внутренней конверсии на аноде ТОТЭ. Видно, что катод является хорошо спечённым (рисунок 2.22 сверху), наблюдается хорошая адгезия катодного композита к монокристаллической мембране электролита. Толщина катода составляет около 17 мкм. Топливный электрод (рисунок 2.22 снизу) представляет собой двухслойный кермет с разветвлённой системой пор с хорошей адгезией к материалу анионного проводника. Толщина анода составляет около 25 мкм.

На рисунке 2.23 приведена микрофотография поперечного сечения образца анод-поддерживающей конструкции для исследования процесса внутренней конверсии. В центре фотографии хорошо различим газоплотный однослойный твёрдый электролит. Толщина мембраны составляет около 3,5 мкм. Ниже располагается толстая анодная подложка, которая представляет собой пористый композит. Частицы подложки обладают субмикронными размерами. В верхней части микрофотографии находится композитный катод. Материал воздушного электрода имеет разветвлённую сеть пор.

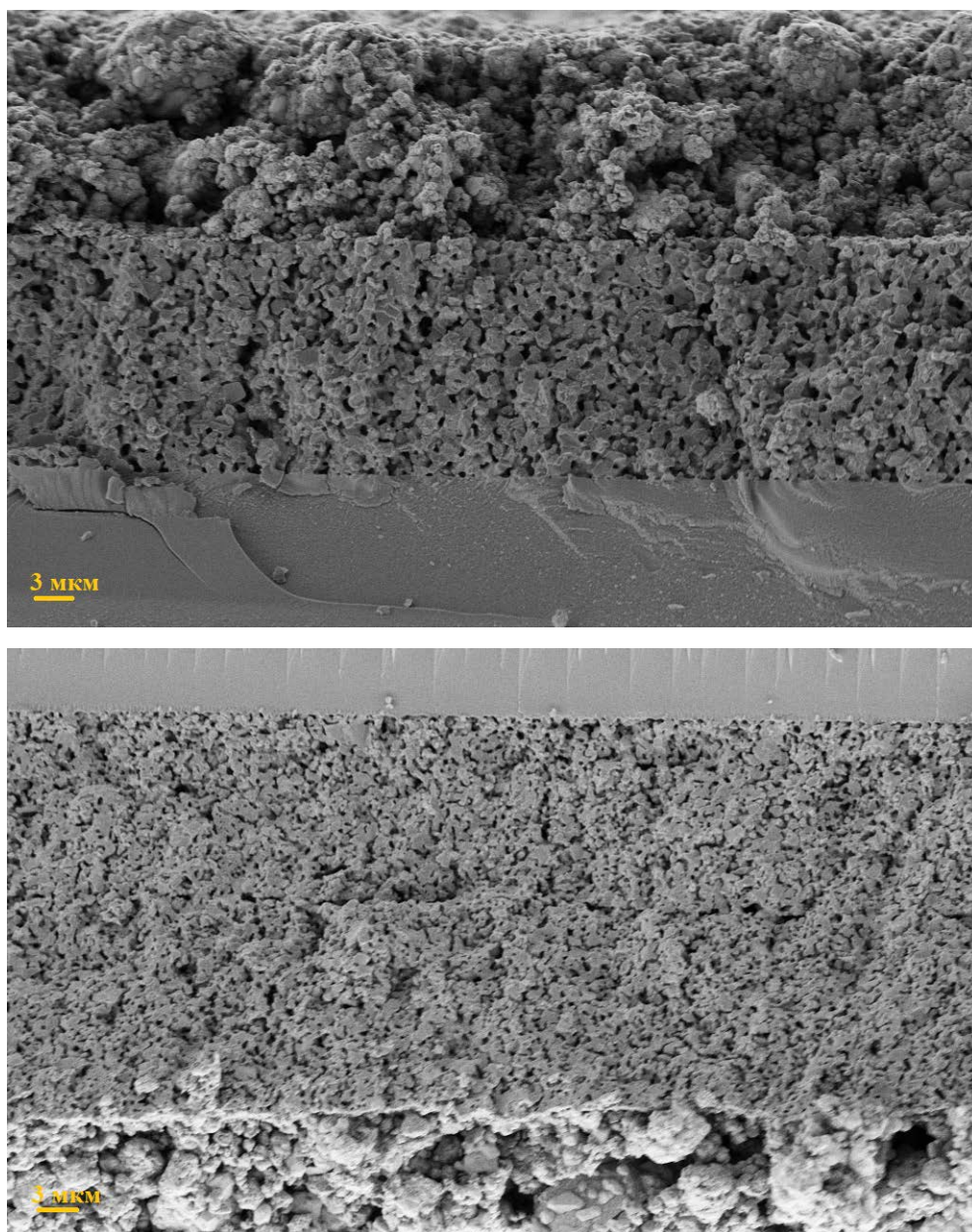


Рисунок 2.22 – Микрофотография поперечного сечения образца электролит-поддерживающей конструкции для исследования процессов внутренней конверсии. Катодная сторона – сверху, анодная – снизу.

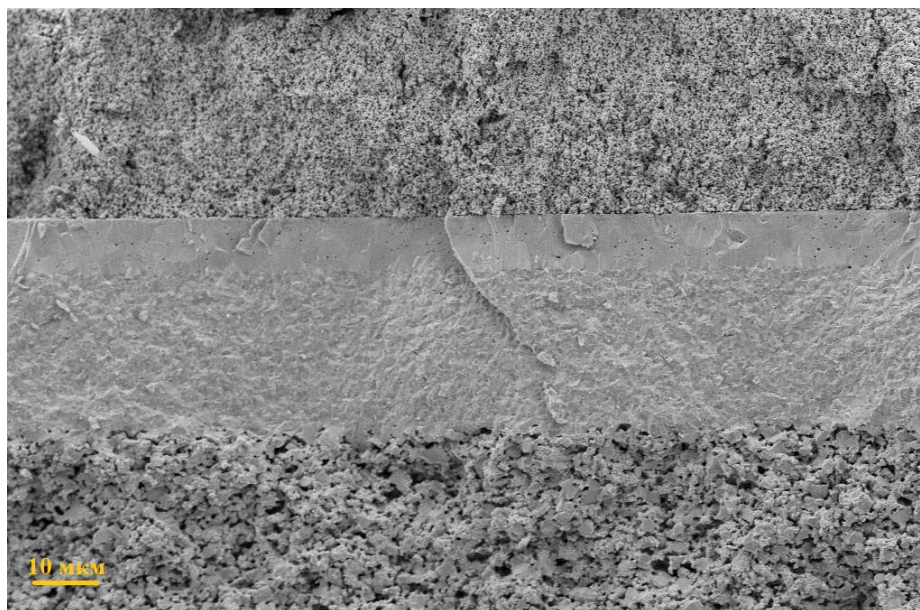


Рисунок 2.23 – Микрофотография поперечного сечения образца анод-поддерживающей конструкции для исследования процессов внутренней конверсии.

Спектры КРС модельных образцов для изучения внутренней конверсии

На рисунке 2.24 приведены спектры КРС внутренней границы анод|электролит модельного ТОТЭ электролит- (слева) и анод-поддерживающей (справа) конструкций для исследования процессов восстановления анодной подложки при комнатной температуре, соответственно.

Так как в качестве основы топливного электрода был выбран композитный материал NiO/8YSZ, полученный спектр КРС на воздухе при комнатной температуре состоит из комбинации сигналов от оксида никеля (570, 730, 906, 1090 cm^{-1} [149]) и стабилизированного диоксида циркония (150, 260, 360, 580, 610 cm^{-1} [128]). Как уже было сказано выше, спектр КРС YSZ при изменении внешних условий (нагревание, восстановительная атмосфера, токовая нагрузка) не претерпевают изменений. Однако, при нагревании оксида никеля происходит изменение интенсивностей и частот колебаний решётки (см. рисунок 1.19). При этом линия двухфоннных колебаний в оксиде никеля (частота 1090 cm^{-1}), в отличие от других колебаний, сохраняется при достаточно высоких

температурах. Стоит отметить, что для исследования процессов деградации топливного электрода был выбран более широкий диапазон волновых чисел (вплоть до 1900 см^{-1}), так как согласно литературным данным, линии, ответственные за осаждённый углерод, располагаются на частотах $>1300\text{ см}^{-1}$ [144- 147].

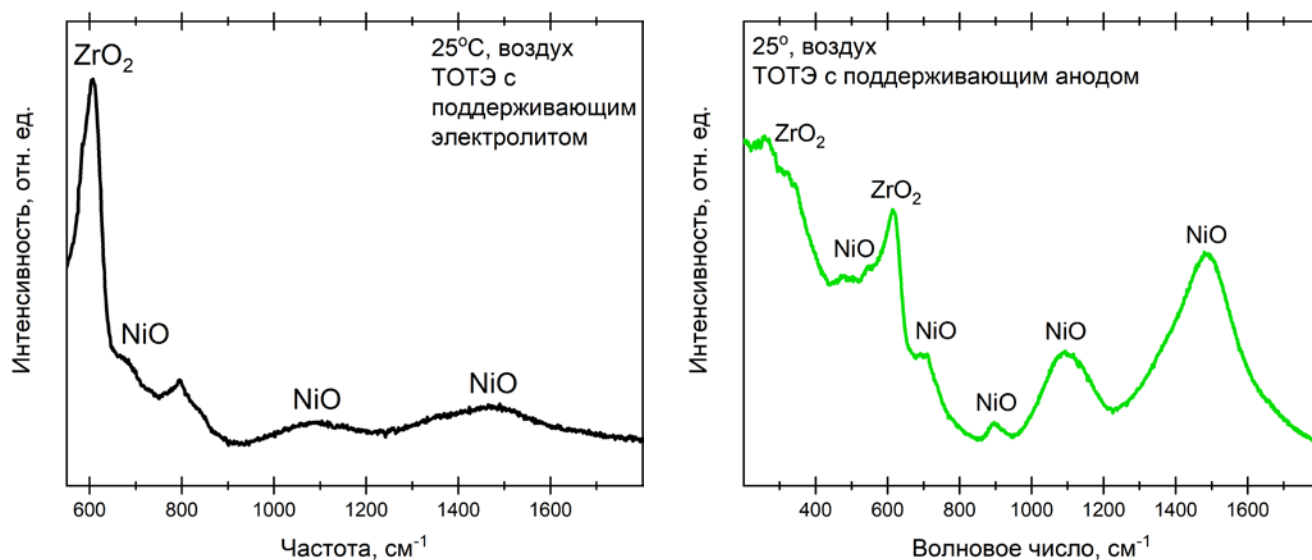


Рисунок 2.24 – Спектр КРС внутренней границы модельного ТОТЭ электролит-поддерживающей (слева) и анод-поддерживающей (справа) конструкций для исследования процессов деградации керметного анода ТОТЭ.

Глава 3. *In-situ* исследования внутреннего интерфейса анод/электролит в условиях работы ТОТЭ

3.1 Методика получения и обработки высокотемпературных спектров КРС

При получении спектров КРС внутреннего интерфейса топливного элемента, находящегося при высоких температурах (более 500 °С) требуется разрешение ряда проблем. Во-первых, возникает интенсивное излучение от нагретого тела, которое вносит заметный вклад в суммарный спектр, содержащий интересующий нас спектр КРС. Во-вторых, из-за заселения колебательных уровней при повышении температуры спектр КРС, соответственно, претерпевает определенные «искажения». В-третьих, сложная форма полученного спектра усложняет наблюдение за интересующими изменениями. В связи с этим требовалась разработка методики получения и обработки высокотемпературных спектров КРС, полученных от модельных образцов ТОТЭ.

На первом этапе было необходимо отделить полезный сигнал от интенсивного излучения нагретого тела. Для этого проводилась регистрация спектра в автоматическом режиме по следующей схеме: в течение 1 секунды (такое короткое время выбрано для нахождения образца в термическом равновесии) шло накопление спектра с открытым «шаттером» (спектр нагретого тела + спектр КРС),

затем в течение 1 секунды проводилось накопление спектра с закрытым «шаттером» (спектр нагретого тела), после чего производилось автоматическое вычитание спектров. После данной процедуры получались спектры, очищенные от влияния излучения нагретого тела (рисунок 3.1 слева).

Единичный спектр, очищенный от влияния излучения нагретого тела, приведён на рисунке 3.1 слева. Однако видно, что спектр достаточно «шумный», что осложняет анализ основных линий. Для получения спектра с минимальным уровнем шумов проводилось циклическое накопление в течение 100 секунд, при этом на каждом этапе проводилось автоматическое вычитание спектра нагретого тела. Результат данной процедуры приведён на рисунке 3.1 справа.

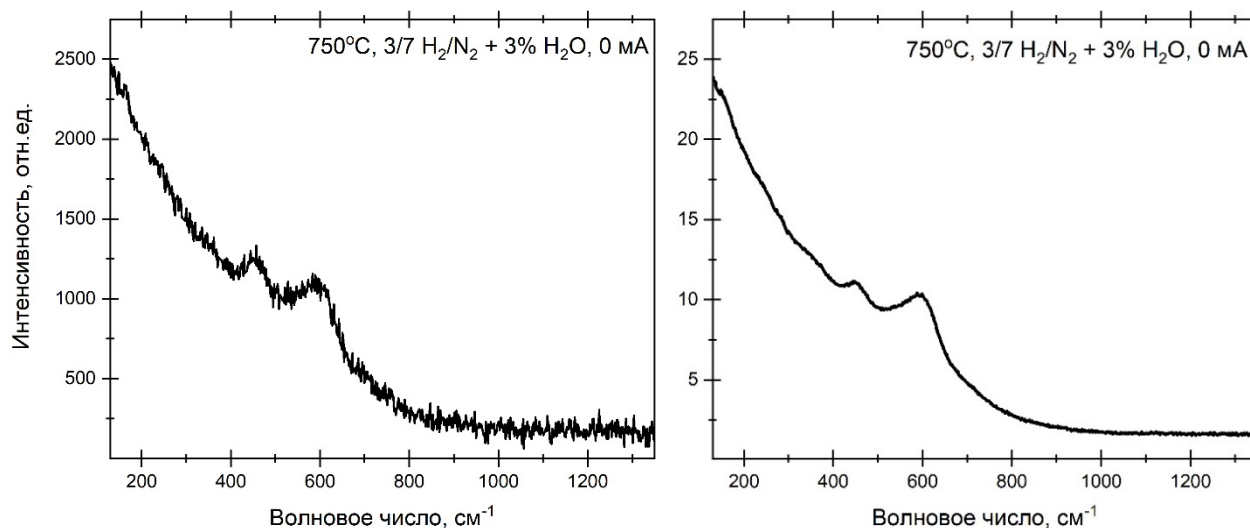


Рисунок 3.1 – Примеры спектров КРС внутренней границы анод|электролит при подаче топливной смеси в условиях открытой цепи (750 °С): слева – единичный спектр, справа – спектр после 100 накоплений (интенсивность $\times 10$ к).

Также сильное влияние на вид спектра КРС, получаемого при высоких температурах, оказывает заселённость колебательных уровней вблизи линии возбуждающего излучения. Известно, что вероятность заполнения уровня определённой энергии фоном сильно зависит от температуры и описывается с помощью статистики Бозе-Эйнштейна [162]:

$$f(E) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1}, \quad (29)$$

где $f(E)$ – вероятность заполнения уровня с данной энергией при данной температуре, \hbar – постоянная Планка, ω – частота фонона, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура (в градусах K).

Для корректировки спектров (определение сечения КРС) проводилась их нормировка на температурно-частотный фактор. Более того, для облегчения дальнейшего сравнения спектров, проводилась нормировка каждого спектра на интеграл под кривой. Пример спектра, получаемого после данных процедур, приведён на рисунке 3.2, слева.

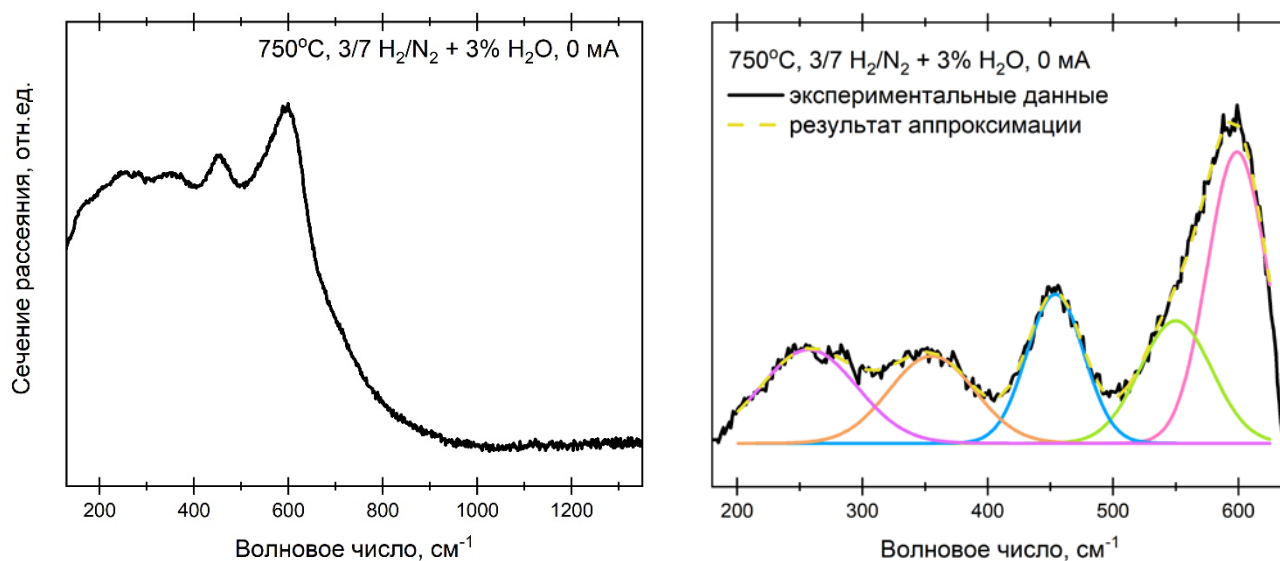


Рисунок 3.2 – Слева: пример спектра после нормировки на температурно-частотный фактор и интеграл под кривой, справа: пример разложения спектра КРС на составляющие.

Как видно из рисунка 3.2 (слева) спектр, получаемый с границы анод|электролит, является достаточно сложным и состоит из нескольких спектральных линий. Такой непростой спектр образуется благодаря тому, что возбуждающее лазерное излучение и измеряемый сигнал проходят через мембрану твёрдого электролита. Поэтому большинство линий характеризует частоты колебаний в стабилизированном диоксиде циркония, которые не меняются от времени или внешних условий. Для выделения интересующей линии, например, соответствующей колебаниям в кубической решётке диоксида циркония

($\sim 450 \text{ см}^{-1}$), проводится разложение спектра на отдельные составляющие. Пики описываются с помощью функций Гаусса. Точность описания спектра с помощью аппроксимации составляла не менее 0,992. Пример разложения спектра приведён на рисунке 3.2, справа.

На рисунке 3.3 приведён пример процедуры обработки спектра КРС внутренней границы анод|электролит образца с поддерживающим анодом.

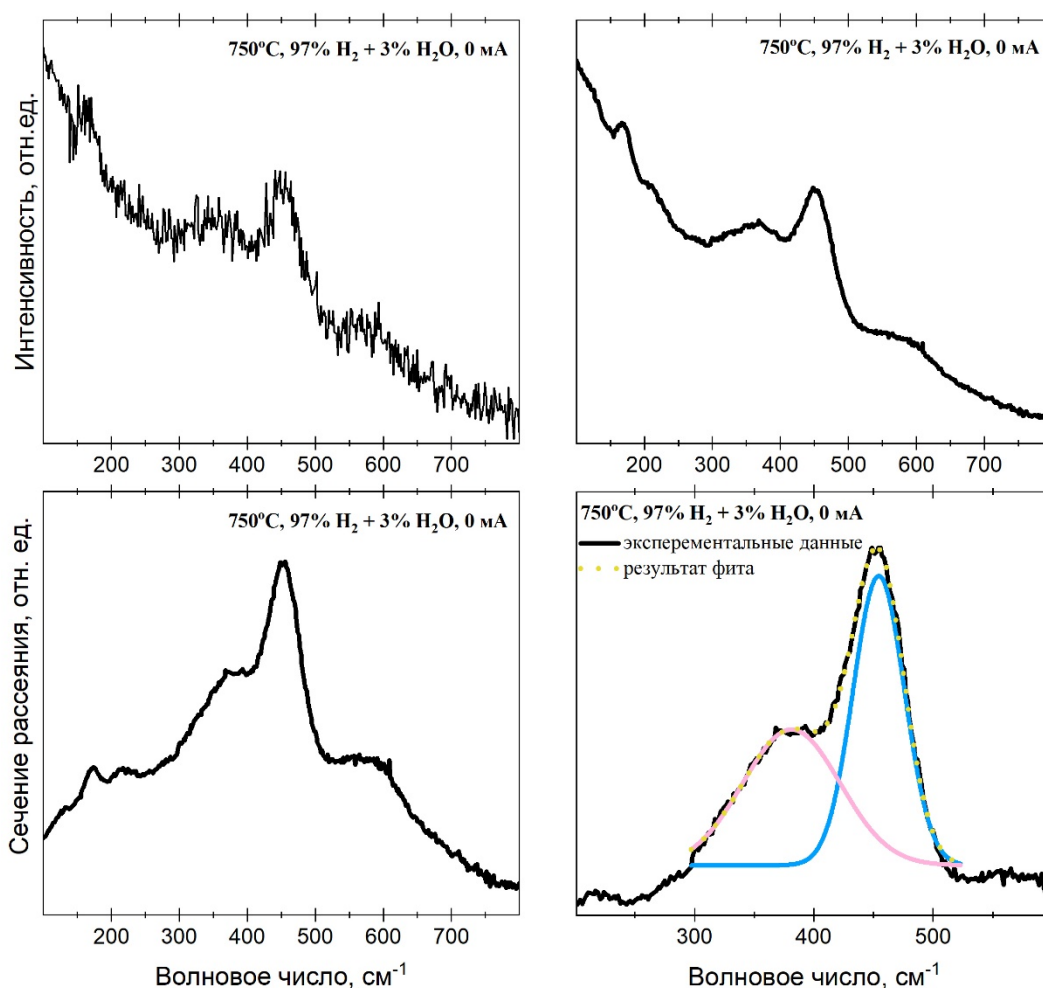


Рисунок 3.3 – Процедура обработки спектра КРС внутренней границы анод|электролит образца с поддерживающим анодом.

В верхнем левом углу на рисунке 3.3 приведён единичный спектр КРС. Для устранения шумов в спектре проводились циклы накоплений (100 секунд) с одновременным отсечением спектра нагретого тела. Спектр КРС после накопления приведён в правом верхнем углу. Слева внизу находится спектр после

процедуры нормировки на температурно-частотный фактор и интеграл под кривой. Заметно, что в отличии от образца с поддерживающим электролитом, спектр после проведённых процедур является более простым в интересующем интервале частот. При этом самой интенсивной линией является пик, ответственный за симметричные колебания в диоксиде церия (частота $\sim 460 \text{ см}^{-1}$). В связи с этим, разложение спектра КРС на составляющие проводится намного проще. Пример разложения приведён в правом нижнем углу.

3.2 Зависимость химического потенциала кислорода от рабочих условий в аноде топливного элемента с конструкцией поддерживающего электролита

3.2.1 Зависимость анодного перенапряжения от состава топливной смеси

Для определения механизмов протекания токогенерирующей реакции в топливном электроде проводилось исследование влияния условий работы ТОТЭ (температура, состав топливной смеси, величина токовой нагрузки) на спектры КРС, полученные *in-situ* с внутреннего интерфейса анод|электролит. Влияние состава топливной смеси на спектры КРС модельного ТОТЭ конструкции поддерживающего электролита при температурах 800 °С и 750 °С приведены на рисунках 3.4 и 3.5, соответственно.

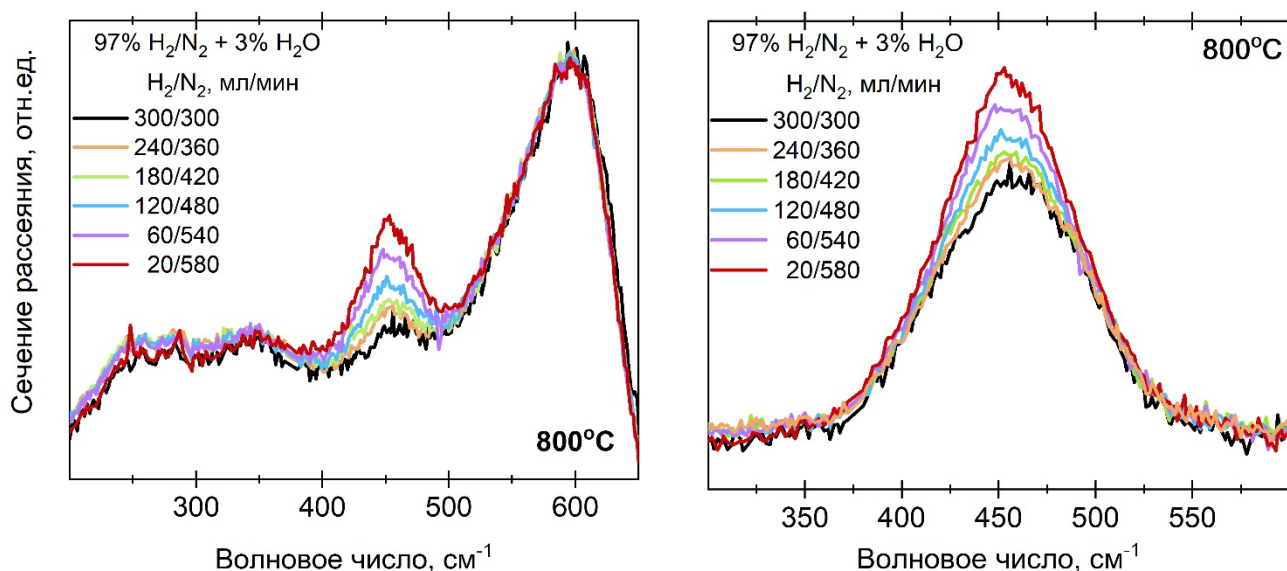


Рисунок 3.4 – Влияние состава топливной смеси на спектры КРС, полученные с внутренней границы анод|электролит модельного ТОТЭ с конструкцией поддерживающего электролита в условиях напряжения разомкнутой цепи при температуре 800 °С (слева). Справа – выделенный пик симметричных колебаний в диоксиде церия.

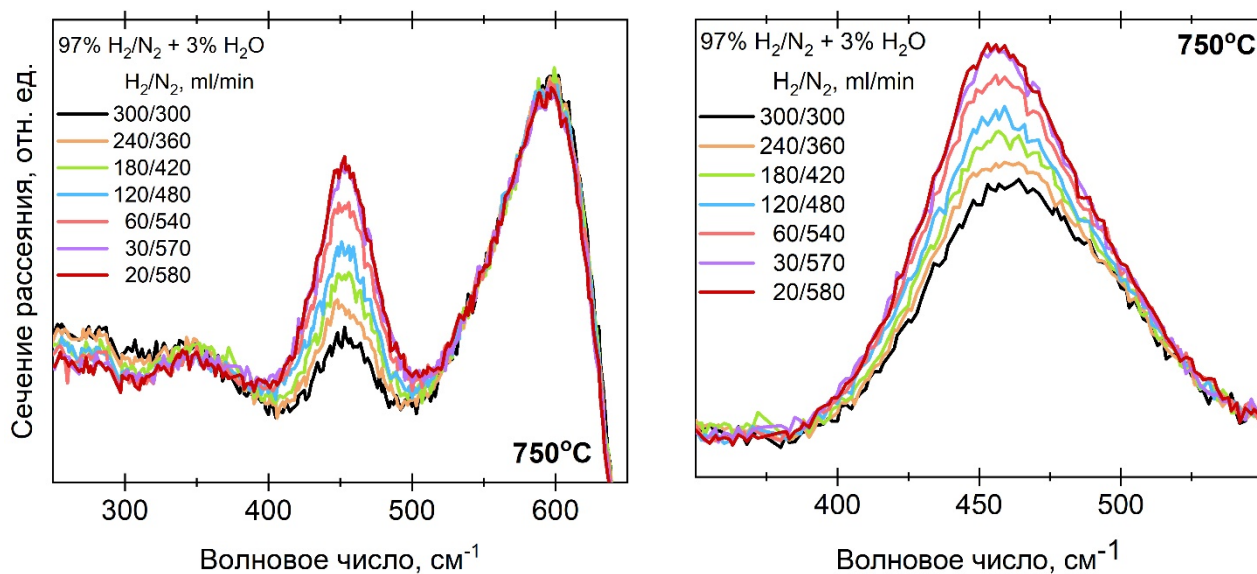


Рисунок 3.5 – Влияние состава топливной смеси на спектры КРС, полученные с внутренней границы анод|электролит модельного ТОТЭ с конструкцией поддерживающего электролита в условиях напряжения разомкнутой цепи при температуре 750 °С (слева). Справа – выделенный пик симметричных колебаний в диоксиде церия.

Можно видеть, что при уменьшении парциального содержания водорода в подаваемой топливной смеси интенсивность линии, отвечающей симметричным колебаниям в диоксиде церия, возрастает, что отвечает процессу встраивания кислорода в кристаллическую структуру материала.

Благодаря методике обработки высокотемпературных КР-спектров и выделения линии на частоте $\sim 450 \text{ см}^{-1}$ становится возможным произвести расчёт площади пика (как площадь под кривой) в зависимости от условий работы ТОТЭ. Зависимость напряжения разомкнутой цепи от площади пика для двух разных температур 800 и 750 °С приведена на рисунке 3.6. При этом каждой точке на графике соответствует определённый состав топливной смеси, подаваемой на анод модельного образца (отмечены цифрами). Другими словами, каждой точке зависимости соответствует определённое парциальное давление кислорода в анодной камере. В силу того, что диапазон изменения парциального давления кислорода невелик, полученные зависимости имеют линейный вид.

Напряжение разомкнутой цепи, определяемое соотношением Нернста, равно разнице химического потенциала кислорода в анодной и катодной камерах. При этом воздушный электрод находится при известных постоянных условиях: температура 800 или 750 °С на воздухе. Можно считать, что материал индикаторного слоя GDC находится в термодинамическом равновесии с атмосферой анодной камеры, так как в условиях напряжения разомкнутой цепи электрический ток через образец не течёт. При этом химический потенциал кислорода в индикаторном слое равен химическому потенциалу кислорода в топливной атмосфере с точностью до константы (двойной заряженный слой на поверхности материала). Также поскольку толщина слоя GDC мала, можно пренебречь разницей в химическом потенциале между границами GDC|анод и GDC|электролит, и считать получаемые данные из КР-спектроскопии как характеристику границы анод|электролит. Таким образом зависимости потенциала разомкнутой цепи от площади пика, лежащего на частоте $\sim 450 \text{ см}^{-1}$ (рисунок 3.6), позволяют установить прямую связь между наблюдаемым изменением площади и изменением величины химического потенциала кислорода в индикаторном слое

GDC. С помощью линейной аппроксимации можно получить выражения для расчёта изменения химического потенциала кислорода в области внутренней границы анод|электролит по изменению площади пика, лежащего на частоте $\sim 450 \text{ см}^{-1}$.

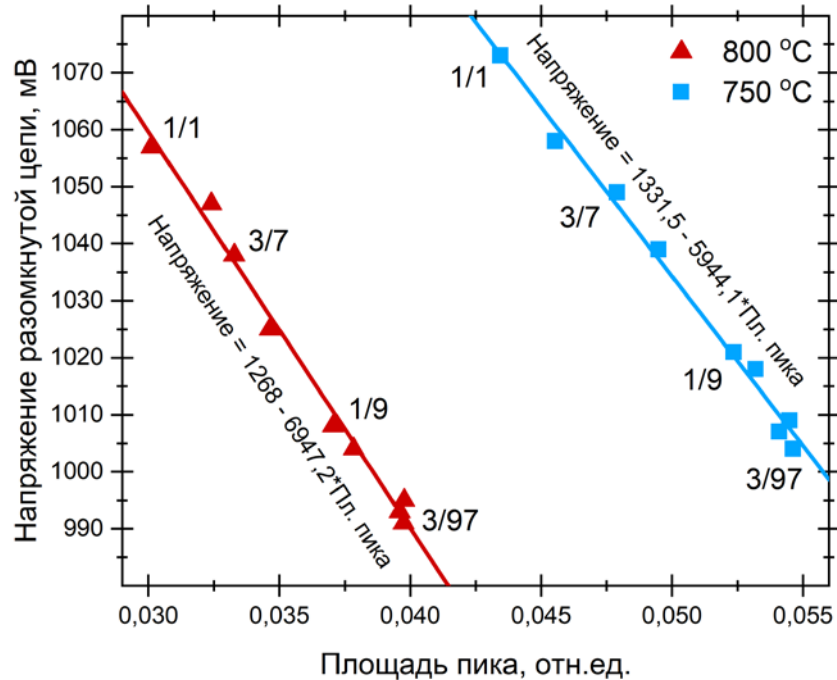


Рисунок 3.6 – Зависимости напряжения открытой цепи от площади пика, полученные для температур 800 и 750 °C, и их линейаризация.

3.2.2 Исследование зависимости анодного перенапряжения от тока методом КР-спектроскопии

Также проводилось изучение влияния величины токовой нагрузки на спектры КРС, полученные с внутренней границы анод|электролит модельного ТОТЭ, при фиксированной температуре и составе топливной смеси. Зависимости спектров КРС от величины токовой нагрузки при температуре 750 °C приведены на рисунках 3.7 (топливная смесь H₂/N₂ = 1/1) и 3.8 (топливная смесь H₂/N₂ = 1/9).

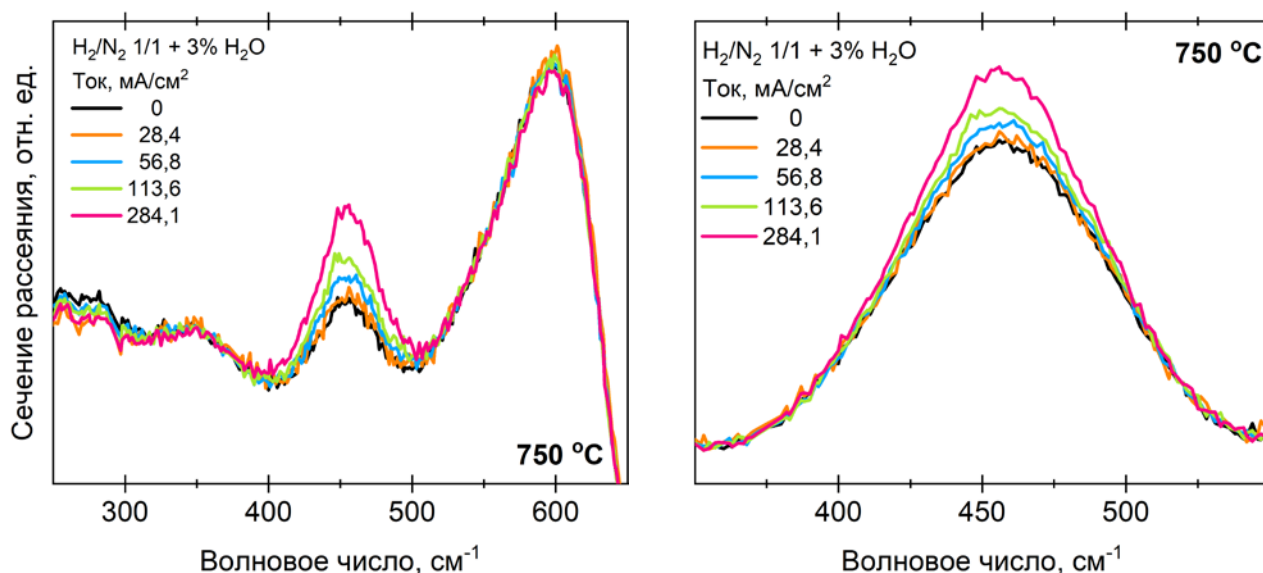


Рисунок 3.7 – Влияние токовой нагрузки на спектры КРС, полученные с внутренней границы анод|электролит модельного ТОТЭ с конструкцией поддерживающего электролита в условиях увлажнённой топливной смеси $H_2/N_2 = 1/1$ при температуре $750\text{ }^\circ\text{C}$ (слева). Справа – выделенный пик симметричных колебаний в диоксиде церия.

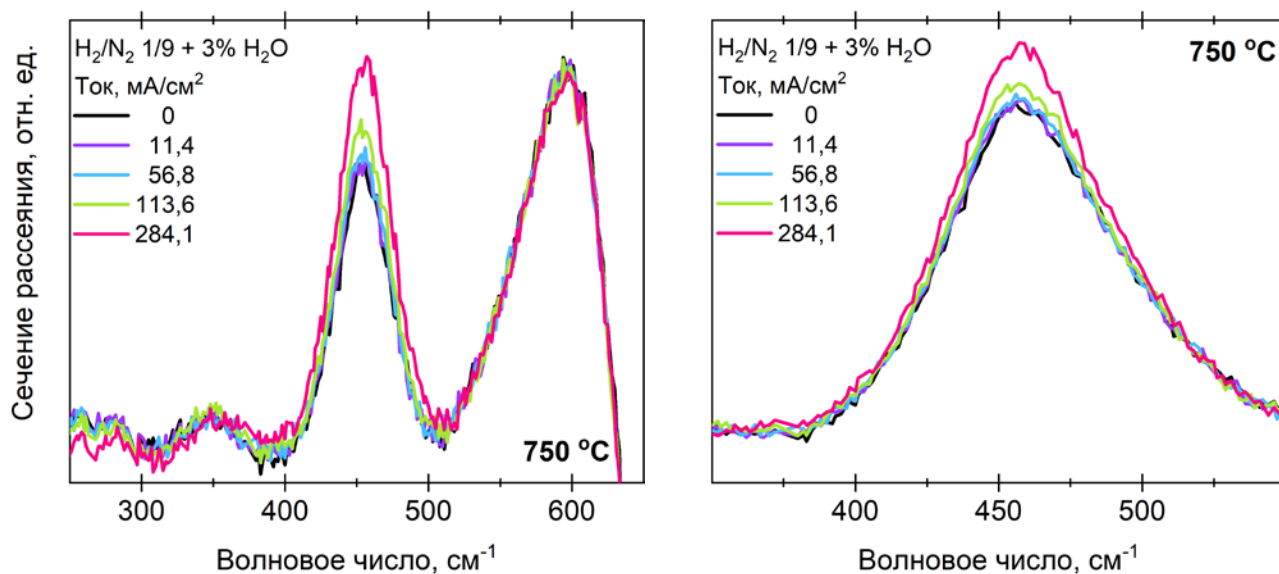


Рисунок 3.8 – Влияние токовой нагрузки на спектры КРС, полученные с внутренней границы анод|электролит модельного ТОТЭ с конструкцией поддерживающего электролита, в условиях увлажнённой топливной смеси $H_2/N_2 = 1/9$ при температуре $750\text{ }^\circ\text{C}$ (слева). Справа – выделенный пик симметричных колебаний в диоксиде церия.

Видно, что при увеличении токовой нагрузки интенсивность линии CeO_2 возрастает. Токовая нагрузка увеличивает парциальное давление кислорода в топливном электроде, так как увеличивается соотношение $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ при увеличении потока ионов O^{2-} . Таким образом, ток создаёт поток ионов кислорода в направлении анода, которые затем встраиваются в решётку диоксида церия.

После выделения пика симметричных колебаний в CeO_2 (рисунок 3.7 и 3.8 справа) и расчёта его площади, была получена зависимость площади линии от величины приложенного тока (рисунок 3.9). Можно заметить, что площадь пика сильно возрастает, во-первых, при понижении температуры, во-вторых, при переходе к топливным смесям, обеднённым водородом. Приложение токовой нагрузки также приводит к увеличению площади линии.

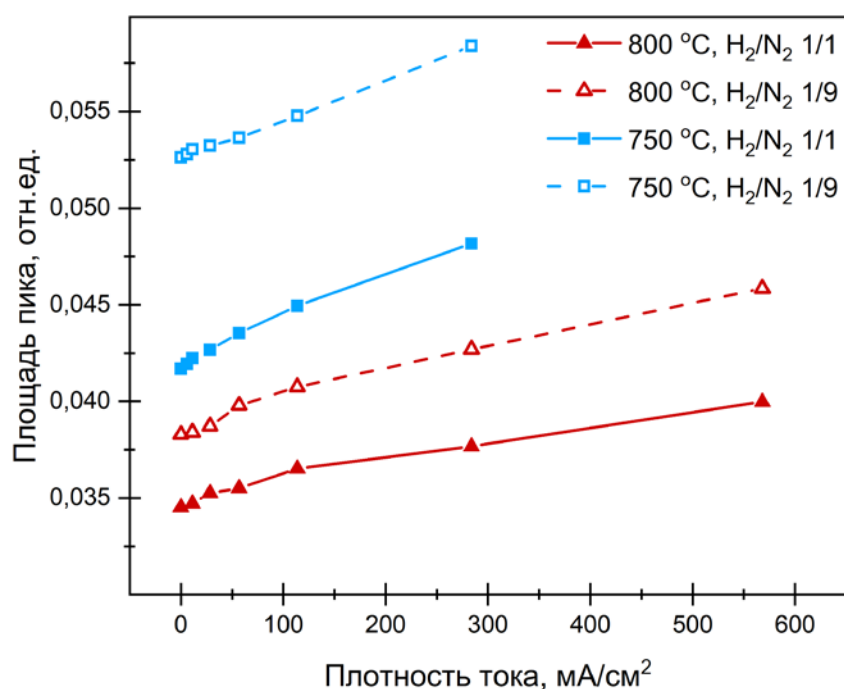


Рисунок 3.9 – Зависимости площади пика симметричных колебаний в диоксиде церия от плотности подаваемого тока, полученные для фиксированных газовых смесей и температур.

С помощью выражения для расчёта изменения химического потенциала кислорода в области внутренней границы анод|электролит по изменению площади

пика, лежащего на частоте $\sim 450 \text{ см}^{-1}$ (рисунок 3.6), и зависимости площади пика от приложенной токовой нагрузки (рисунок 3.9) становится возможным получить эффективное перенапряжение на аноде ТОТЭ (рисунок 3.10). Стоит отметить, что при плотностях тока вплоть до $\sim 150 \text{ mA/cm}^2$ изменение химического потенциала кислорода в индикаторном GDC подслое от тока является линейным. При более высоких величинах нагрузки поведение перенапряжения отклоняется от линейного. При этом с учётом погрешности измерений значения эффективного перенапряжения, полученные с помощью КР-спектроскопии, лежат в одном диапазоне значений.

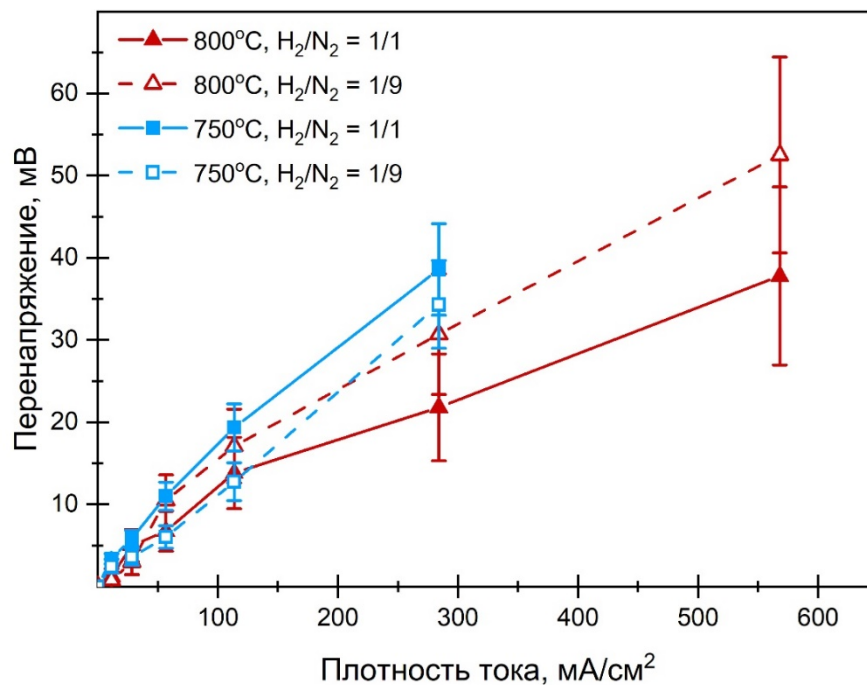


Рисунок 3.10 – Зависимости эффективного анодного перенапряжения от величины токовой нагрузки, полученные при различном составе топливной смеси и температурах.

Для выяснения природы измеряемого с помощью КР-спектроскопии перенапряжения необходимо обратиться к электрохимическим измерениям, которые проводились в ходе эксперимента одновременно с оптическими исследованиями.

3.2.3 Анализ полученных электрохимических данных

Одновременно с получением спектров КРС проводились электрохимические исследования, включающие в себя измерение вольтамперных и мощностных характеристик, а также спектров электрохимического импеданса. На рисунке 3.11 приведены вольтамперные и мощностные характеристики модельного ТОТЭ в зависимости от температуры и подаваемой топливной смеси.

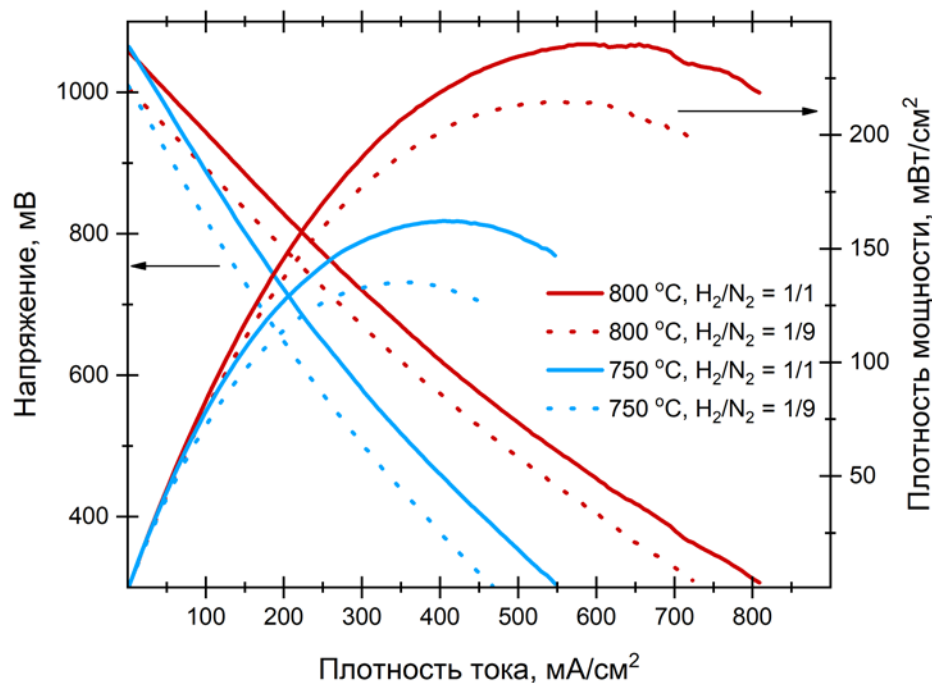


Рисунок 3.11 – Вольтамперные и мощностные характеристики модельного ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции в зависимости от температуры.

Вольтамперные характеристики обладают нелинейным характером, и при увеличении плотности тока внутреннее сопротивление уменьшается. Изменение наклона вольтамперной прямой на начальном этапе объясняется активацией электродных процессов, а при больших плотностях тока – возможным разогревом образца. Максимально снимаемая плотность мощности с образца составляет 240 и 160 mW/cm^2 при температурах 800 и 750 °C ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 1/1$), соответственно. Таким образом, уменьшение рабочей температуры на 50 °C приводит к уменьшению

диапазона возможной токовой нагрузки и удельной мощности в 1,5 раза. Такое снижение удельной мощности топливного элемента связано с ростом полного сопротивления модельного ТОТЭ, что в первую очередь связано с ухудшением проводимости твёрдого электролита. При этом уменьшение парциального содержания водорода в топливной смеси приводит к уменьшению потенциала разомкнутой цепи и снимаемой мощности элемента. Однако, наклон ВАХ практически не изменяется, что свидетельствует о слабой зависимости внутреннего сопротивления элемента от парциального содержания водорода.

На рисунке 3.12 приведена принципиальная схема расположения платиновых токосъёмов и потенциальных контактов модельных ТОТЭ двух различных конструкций. Для возможности разделения вкладов каждого из электродов в общее сопротивление ячейки образцы были оснащены дополнительными потенциальными точечными контактами, отнесёнными от основного токосъёма на расстояние, превышающее 6 мм. При таком размещении электрод сравнения находится на эквипотенциальной поверхности, проходящей через центральную область мембраны твёрдого электролита. При этом сопротивление, измеренное с участием электрода сравнения, будет содержать как вклад от электрода, так и вклад от части анионной мембраны.

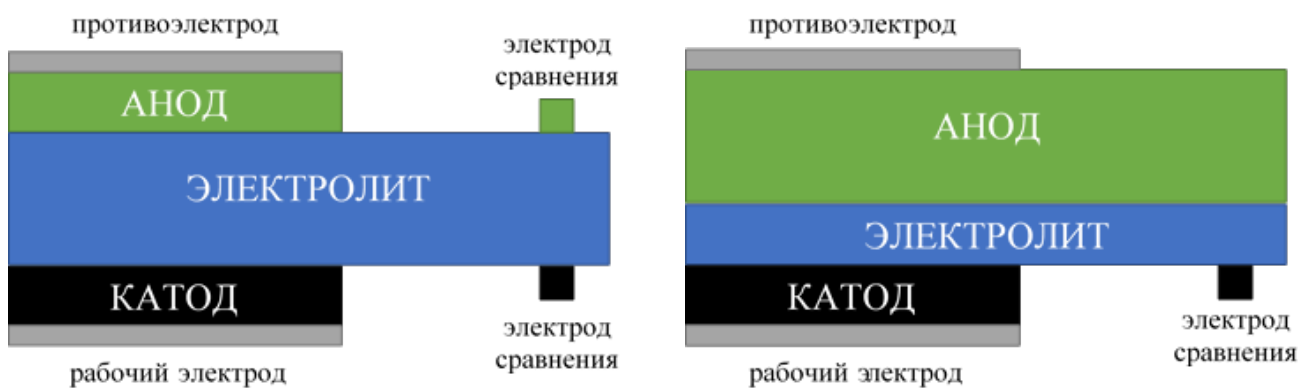


Рисунок 3.12 – Принципиальная схема расположения токосъёмных и потенциальных контактов модельного ТОТЭ двух различных конструкций.

Использование электрода сравнения позволяет получить импедансные спектры как от всего образца, так и разделить анодный и катодный вклады. Пример разделения вкладов при температуре 750 °С приведён на рисунке 3.13 (импедансные спектры приведены в координатах Найквиста (вверху) и Боде (внизу)).

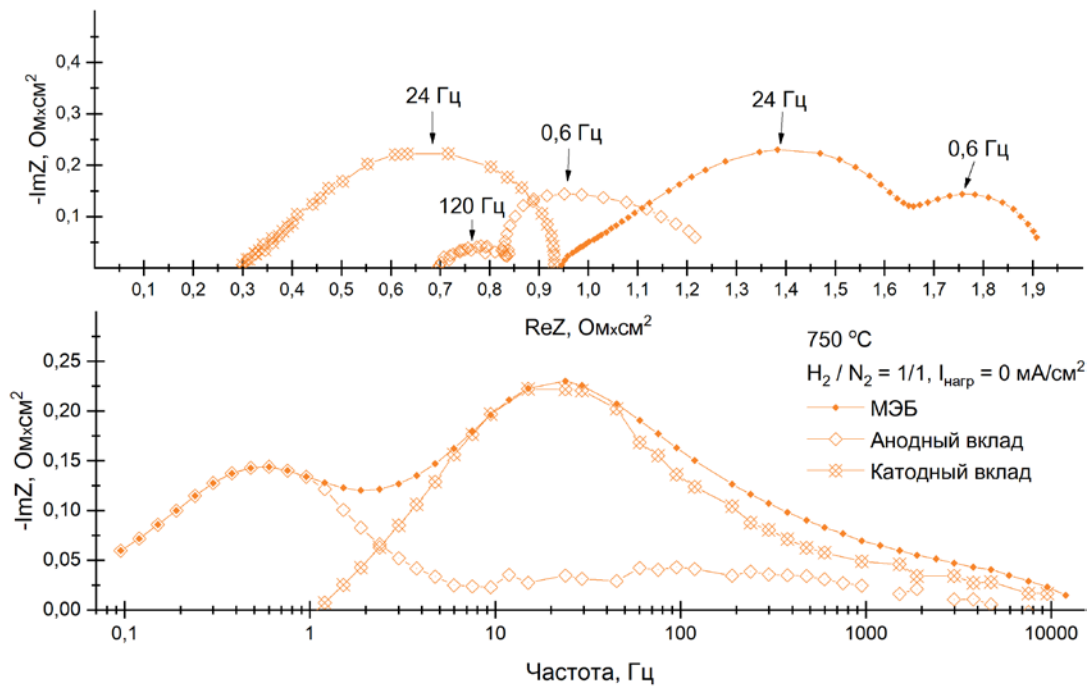


Рисунок 3.13 – Годографы импеданса полного сопротивления МЭБ, анодного и катодного вкладов, полученные в условиях напряжения разомкнутой цепи в увлажнённой топливной смеси $H_2/N_2 = 1/1$ при температуре 750 °С.

Благодаря электроду сравнения становится возможным описать импедансный спектр модельного образца методом построения эквивалентной схемы с присвоением каждому элементу какой-либо электродной составляющей. Можно выделить характерные частоты спектров импеданса для катода – 24 Гц (среднечастотная область), анода – 120 и 0,6 Гц (средне- и низкочастотная области) в условиях напряжения разомкнутой цепи при температуре 750 °С. Так как в данной работе проводилось исследование топливного электрода, дальнейшие спектры импеданса будут приводиться без катодного вклада.

На рисунке 3.14 приведено сравнение годографов импеданса при измерении полной ячейки (МЭБ) и анодного вклада, полученных в условиях увлажнённой топливной смеси $H_2/N_2 = 1/1$ при разных температурах (800 и 750 °С). Влияние температуры наблюдается как для сопротивления твёрдого электролита, так и на сопротивление электродов: при уменьшении температуры омическое сопротивление возрастает. Более того, снижение температуры ведёт к замедлению кинетики протекания реакции (среднечастотный вклад), а также диффузионных процессов (низкочастотный вклад). Данные факты можно видеть как из возрастания мнимой части сопротивления, так и из уменьшения характерных частот процессов.

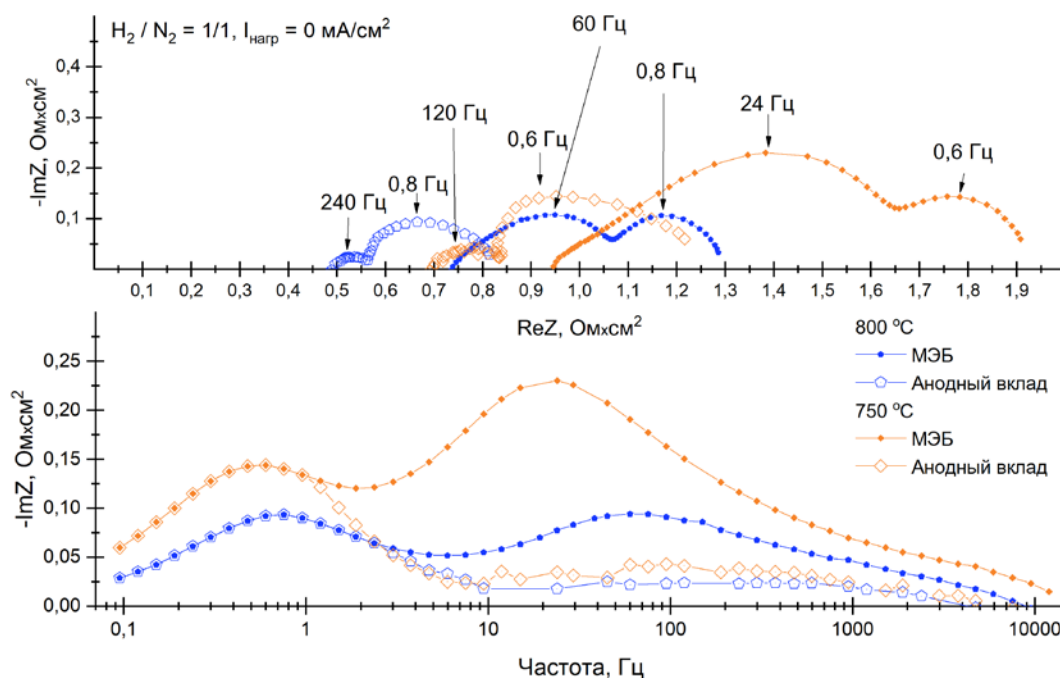


Рисунок 3.14 – Сравнение годографов импеданса полного сопротивления МЭБ и анодного вклада, полученные в условиях напряжения разомкнутой цепи в увлажнённой топливной смеси $H_2/N_2 = 1/1$ при температурах 800 и 750 °С.

При изменении парциального содержания водорода в топливной смеси наблюдается незначительное изменение годографов импеданса (рисунок 3.15). При этом изменения происходят преимущественно в диффузионной части анодного

вклада (низкочастотная область): характерная частота процесса увеличивается, что свидетельствует о возрастании времени релаксации.

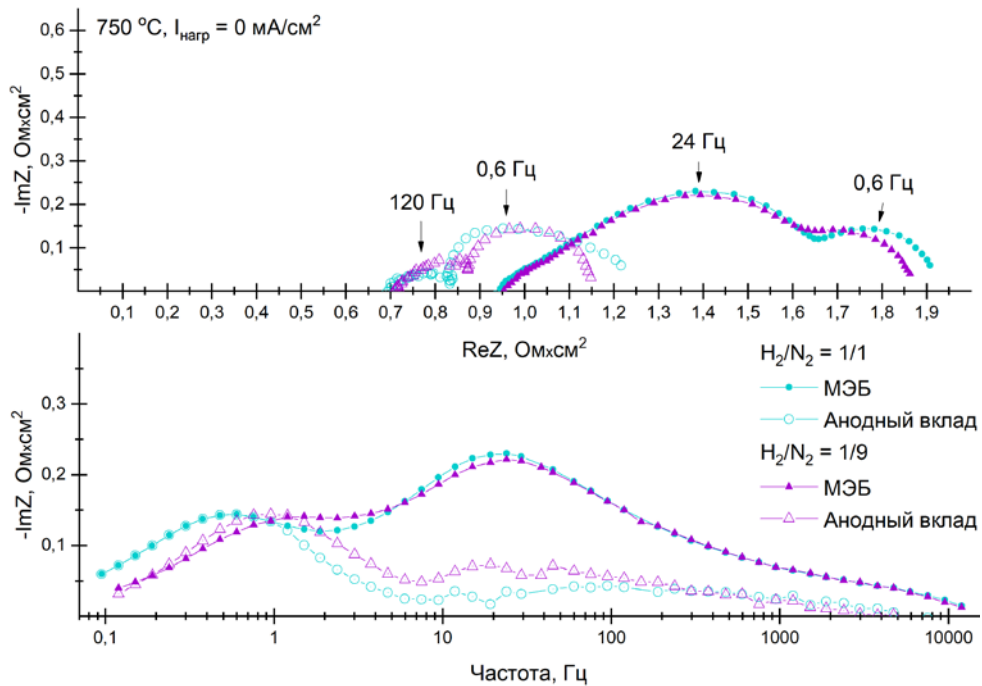


Рисунок 3.15 – Годографы импеданса полного сопротивления МЭБ и анодного вклада, полученные в условиях напряжения разомкнутой цепи в различных топливных смесях $\text{H}_2/\text{N}_2 = 1/1$ и $1/9$ при температуре 750 °C.

На рисунке 3.16 приведены годографы импеданса МЭБ и анодного вклада при пропускании тока ($I_{\text{нагр}} = 113,6 \text{ mA/cm}^2$) в координатах Найквиста (вверху) и Боде (внизу). Заметно, что пропускание тока через МЭБ приводит к значительному уменьшению диффузионной части (низкочастотная область) анодного вклада в сопротивление. При этом изменения в среднечастотной области сопротивления МЭБ характеризуют понижение сопротивления вклада от воздушного электрода, так как изменения в анодном вкладе незначительны.

С помощью метода эквивалентных схем возможно произвести разложение импедансных спектров как МЭБа, так и топливного электрода на составляющие. Эквивалентная электрическая цепь и пример разложения импедансных спектров, полученных от МЭБ, на составляющие приведено на рисунке 3.17 ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 1/1$, $I_{\text{нагр}} = 0 \text{ mA/cm}^2$, 750 °C).

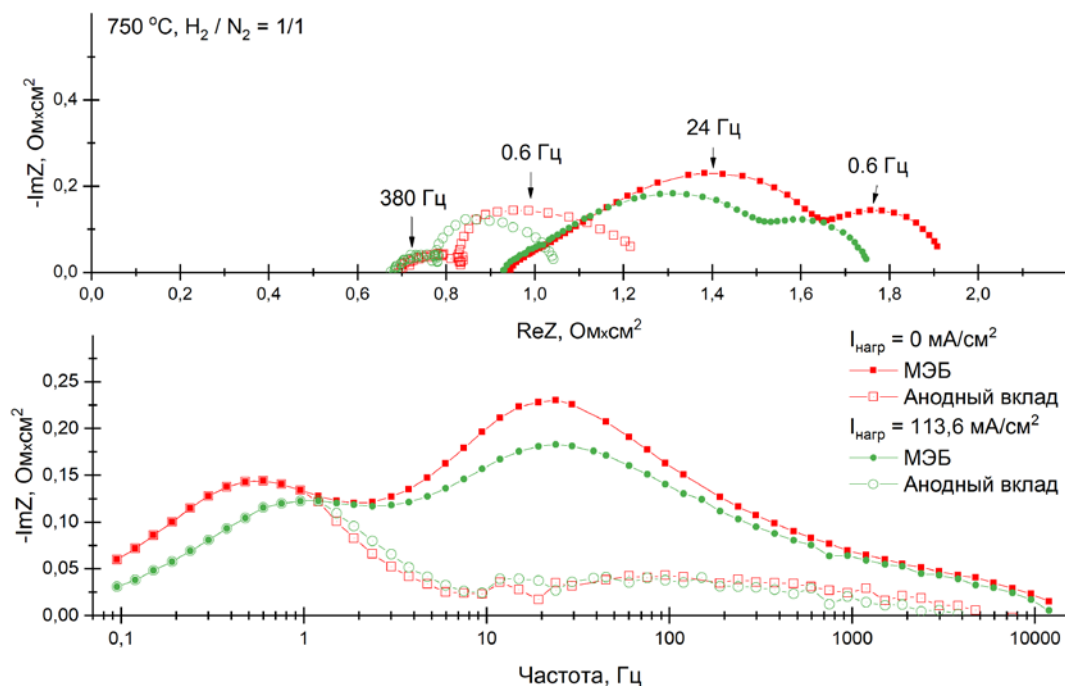


Рисунок 3.16 – Годографы импеданса полного сопротивления МЭБ и анодного вклада, полученные в условиях напряжения разомкнутой цепи и под нагрузкой в топливной смеси H₂/N₂ = 1/1 при температуре 750 °C.

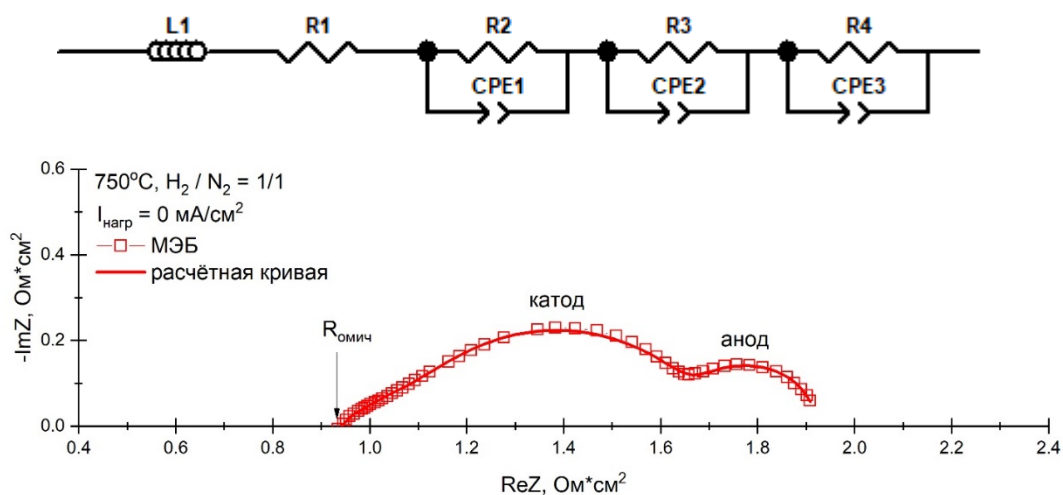


Рисунок 3.17 – Пример обчёта импедансного спектра, полученного от МЭБ (снизу), и эквивалентная электрическая цепь, использовавшаяся для расчётов (сверху).

В приведённой эквивалентной схеме на рисунке 3.17 используются следующие обозначения:

L_1 – элемент индуктивности, который используется при учете самоиндукции соединяющих проводов, выводов ячейки;

R_1 – омическое объёмное сопротивление электролита;

R_2, CPE_1 – описание высокочастотного вклада (CPE – элемент постоянной фазы);

R_3, CPE_2 – описание среднечастотной части импедансного спектра, отвечающей кинетике протекания реакции в воздушном электроде МЭБа;

R_4 и CPE_3 – описание низкочастотного вклада в поляризационное сопротивление, связанного с диффузионными потерями топливного электрода.

Результаты вычисления основных параметров импедансных спектров с применением эквивалентной схемы приведены в таблице 3.1. Необходимо отметить, что значения сопротивления были отнормированы на площадь электрода, которая составляет $0,88 \text{ см}^2$.

Таблица 3.1 – Результаты расчёта данных импедансной спектроскопии, полученных от МЭБ, измеренных при различных токах постоянной нагрузки при температурах 800 и 750 °С.

Условия	$I, \text{ mA/cm}^2$	$R_{\text{общее}}, \text{ мОм} \times \text{см}^2$	$R_{\text{поляризац}}, \text{ мОм} \times \text{см}^2$	$R_{\text{омич}}, \text{ мОм} \times \text{см}^2$
800 °С, $\text{H}_2/\text{N}_2 = 1/1$	0	1136,7	537,7	599,0
	113,6	1120,5	522,3	598,2
800 °С, $\text{H}_2/\text{N}_2 = 1/9$	0	1177,1	562,9	614,1
	113,6	1165,5	567,1	598,4
750 °С, $\text{H}_2/\text{N}_2 = 1/1$	0	1947,8	1138,5	809,3
	113,6	1757,5	975,6	781,9
750 °С, $\text{H}_2/\text{N}_2 = 1/9$	0	1998,9	1186,2	812,7
	113,6	1822,3	1045,8	776,5

Важно отметить, что в случае всех исследуемых температур и газов омическое сопротивление с учётом погрешности не зависит от приложенной токовой нагрузки, что свидетельствует об отсутствии разного рода утечек в мембране твёрдого электролита. Как видно из таблицы, омическое сопротивление составляет около половины от общего для всех условий измерений. При этом поляризационные потери оказываются сравнимы с омическими при температуре 800 °С и превышают их при 750 °С.

«Омическая отсечка» (R_1) характеризует объёмное сопротивление материала твёрдого электролита. При разделении анодного и катодного вкладов омическая отсечка включает в себя часть сопротивления анионной мембраны. При этом в сумме анодный и катодный вклады должны давать сопротивление, измеренное от МЭБа. Доказательство аддитивности омического сопротивления, полученного с помощью импедансной спектроскопии с использованием электрода сравнения приведено в таблице 3.2. Ошибка для каждого расчёта указана исходя из результата аппроксимации.

Таблица 3.2 – Аддитивность омического сопротивления.

Т, °С	H ₂ /N ₂	Нагрузка, мА/см ²	R _{МЭБ} , МОм×см ²	R _{анод} , МОм×см ²	R _{катод} , МОм×см ²	R _{анод+катод} , МОм×см ²
800	1/1	0	579 ± 74	432 ± 32	151 ± 11	583 ± 43
		113,6	576 ± 48	423 ± 46	149 ± 28	572 ± 74
	1/9	0	576 ± 35	466 ± 56	152 ± 6	618 ± 61
		113,6	575 ± 55	451 ± 55	152 ± 17	603 ± 71
750	1/1	0	843 ± 99	606 ± 77	251 ± 10	857 ± 87
		113,6	839 ± 69	594 ± 13	232 ± 18	826 ± 31
	1/9	0	862 ± 64	645 ± 22	234 ± 22	879 ± 44
		113,6	853 ± 49	641 ± 69	215 ± 27	856 ± 96

Также был проведён анализ импедансных спектров, полученных от топливного электрода с помощью электрода сравнения. Пример расчётной кривой для анодного импеданса и эквивалентная схема приведены на рисунке 3.18. Результат разложения на среднечастотный (каталитические процессы, $R_{\text{реакц}}$, на эквивалентной схеме: R_2 , CPE_1), низкочастотный (диффузионные процессы, $R_{\text{н.ч.}}$ (R_3 , CPE_2) и высокочастотный вклады (транспорт ионного и электронного токов, $R_{\text{омич}}$ (R_1)) импедансных спектров топливного электрода для исследуемых температур и составов топливной смеси приводится в таблице 3.3.

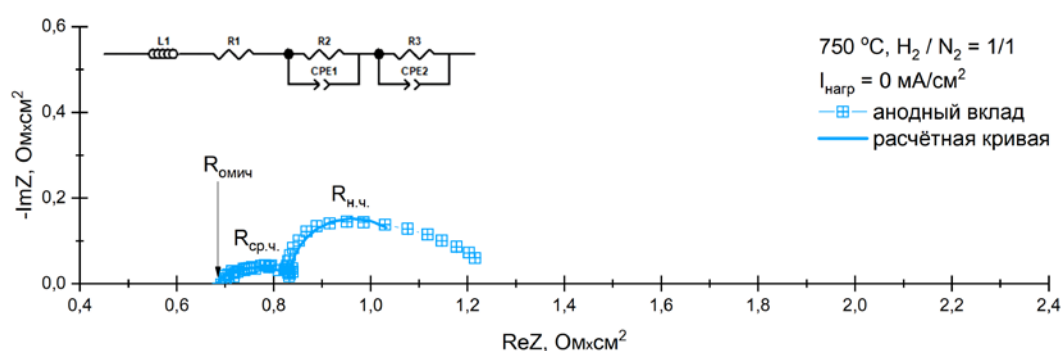


Рисунок 3.18 – Пример обчёта импедансного спектра, полученного от топливного электрода, и эквивалентная электрическая цепь, использовавшаяся для расчётов (в верхней части рисунка).

Для исследования природы эффективного анодного перенапряжения, рассчитанного из данных КР-спектроскопии, на один график (рисунок 3.19) с полученными данными (красные круги) был наложен результат электрохимических измерений (чёрные круги). Электрохимическое перенапряжение на воздушном электроде было получено с помощью электрода сравнения, который позволяет выделить из общего падения напряжения на элементе только анодный вклад. Видно, что полученные из электрохимии данные в несколько раз превышают значения, рассчитанные из результатов КР-спектроскопии.

Таблица 3.3 – Значения сопротивлений топливного электрода, полученные из данных импедансной спектроскопии с использованием электрода сравнения ($I_{\text{нагр}} = 0 \text{ мА/см}^2$).

Условия	$R_{\text{общее}},$ мОм×см ²	$R_{\text{омич}},$ мОм×см ²	$R_{\text{ср.ч.}},$ мОм×см ²	$R_{\text{н.ч.}},$ мОм×см ²	$R_{\text{кр}},$ мОм×см ²
800 °С, H₂/N₂=1/1	765	460	119	186	126
800 °С, H₂/N₂=1/9	789	470	120	199	152
750 °С, H₂/N₂=1/1	1127	672	178	277	194
750 °С, H₂/N₂=1/9	1212	703	199	310	217

Также на графике приведены расчётные поляризационные прямые, полученные с помощью расчётного сопротивления топливного электрода (таблица 3.3): черный пунктир – полное сопротивление топливного электрода, зелёный – полное сопротивление топливного электрода за исключением учета омических потерь, красный – полное сопротивление топливного электрода без учета потерь на зарядовый и диффузионный транспорт. Хорошо заметно, что чёрная расчётная прямая с хорошей точностью совпадает с эффективным анодным перенапряжением (чёрные круги). Исключение омических потерь из общего сопротивления даёт некий промежуточный результат. Учёт потерь на зарядовый и диффузионный транспорт позволяет получить поляризационную прямую, хорошо коррелирующую с эффективным перенапряжением, полученным из данных КР- спектроскопии.

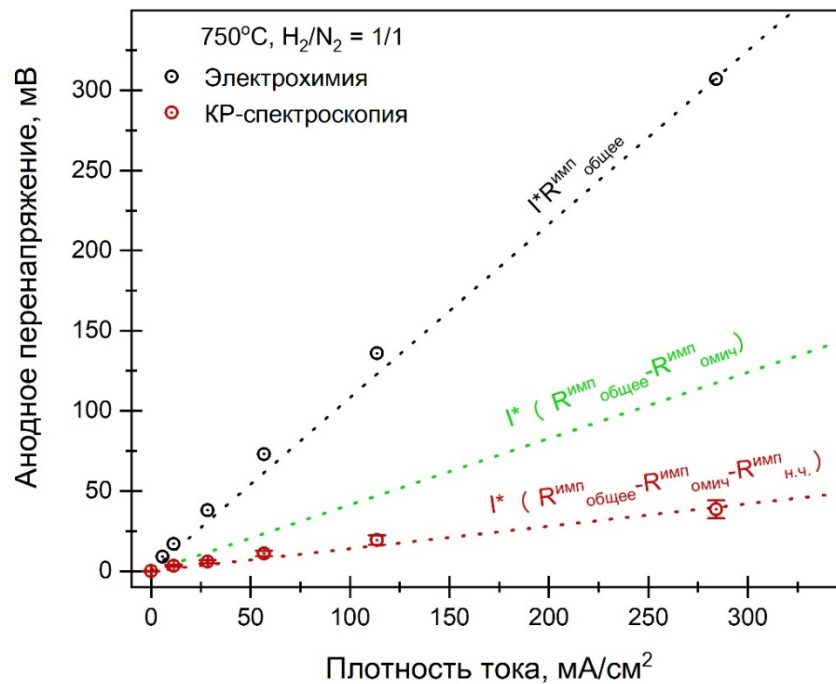


Рисунок 3.19 – Сравнение анодного перенапряжения, полученного методом КР- спектроскопии и электрохимическими методиками.

Из рисунка 3.19 видно, что участок анодного перенапряжения, полученного оптическим методом, с хорошей точностью может быть описан линией. Это соответствует уравнению Батлера-Фольмера при низких плотностях тока ($\left| \frac{\beta z F \eta_{\text{акт}}^a}{RT} \right| \ll 1$, т.е. при $i < 100$ мА):

$$|\eta_{\text{акт}}^a| \approx \frac{RT}{zFi_0^a} i \quad [82]. \quad (30)$$

При этом, так как множитель $\frac{RT}{zFi_0^a}$ имеет размерность удельного сопротивления ($\text{Ом} \times \text{см}^2$), то линеаризация участка с низкой плотностью тока (до $113,6 \text{ мА/см}^2$) зависимости перенапряжения от величины токовой нагрузки, полученной из данных КР-спектроскопии (рисунок 3.10), даёт значения сопротивлений. Результаты расчётов приведены в таблице 3.3. Сравнение полученного значения с сопротивлениями, полученными из данных импедансной спектроскопии, показывает, что с помощью КР-спектроскопии получают значения сопротивления, близкие к сопротивлениям, соответствующим вкладам от каталитических процессов ($R_{\text{ср.ч.}}$).

3.3 Химический потенциал кислорода в топливном электроде ТОТЭ с конструкцией поддерживающего анода

Было проведено исследование зависимости химического потенциала кислорода в Ni-GDC аноде топливного элемента с анод-поддерживающей конструкцией. Как и в случае ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции, изучалось влияние изменения состава подаваемой топливной смеси и приложенной токовой нагрузки на спектры КРС, полученные с внутренней границы анод|электролит.

3.3.1 Зависимость анодного перенапряжения от состава топливной смеси

На рисунках 3.20 и 3.21 приведены спектры КРС, полученные с границы анод|электролит образца с анод-поддерживающей конструкцией, в зависимости от подаваемой топливной смеси при температурах 750 и 650 °С, соответственно. Видно, что при увеличении содержания водорода в топливной смеси, то есть уменьшении парциального давления кислорода в анодной камере, интенсивность линии симметричных колебаний в индикаторном подслое GDC сильно падает. Такое поведение объясняется выходом кислорода из кристаллической решётки материала с образованием вакансий. Стоит отметить, что при уменьшении рабочей температуры от 750 до 650 °С значительно уменьшается тепловой шум колебаний, что приводит к увеличению интенсивности КРС.

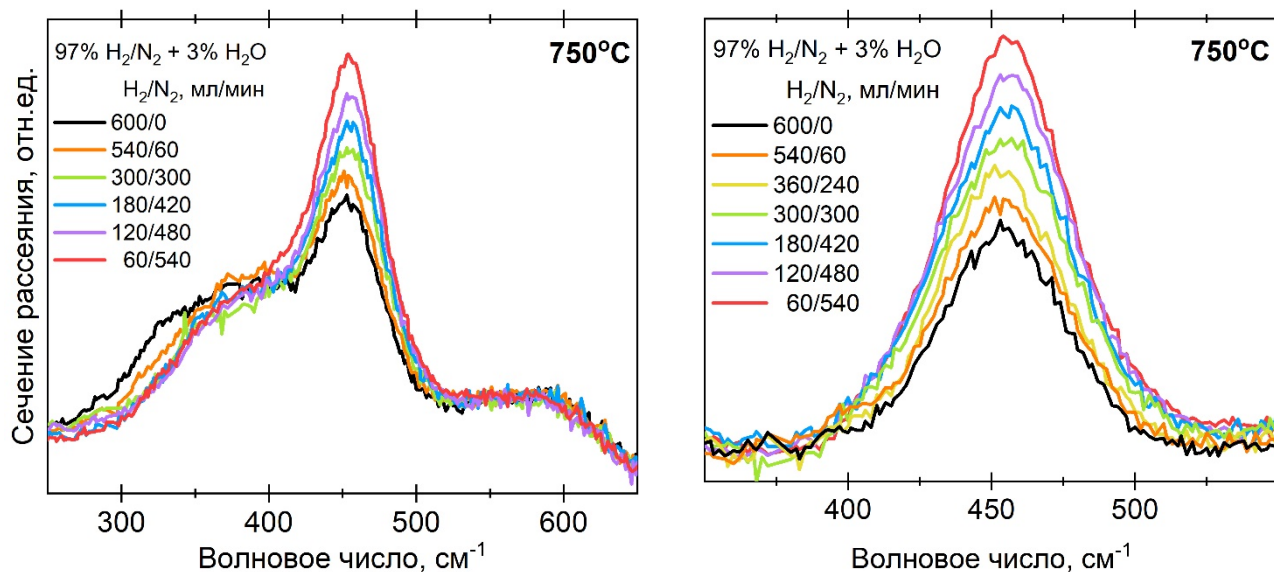


Рисунок 3.20 – Влияние состава топливной смеси на спектры КРС, полученные с внутренней границы анод|электролит модельного ТОТЭ с конструкцией поддерживающего анода в условиях напряжения разомкнутой цепи при температуре 750 °С.

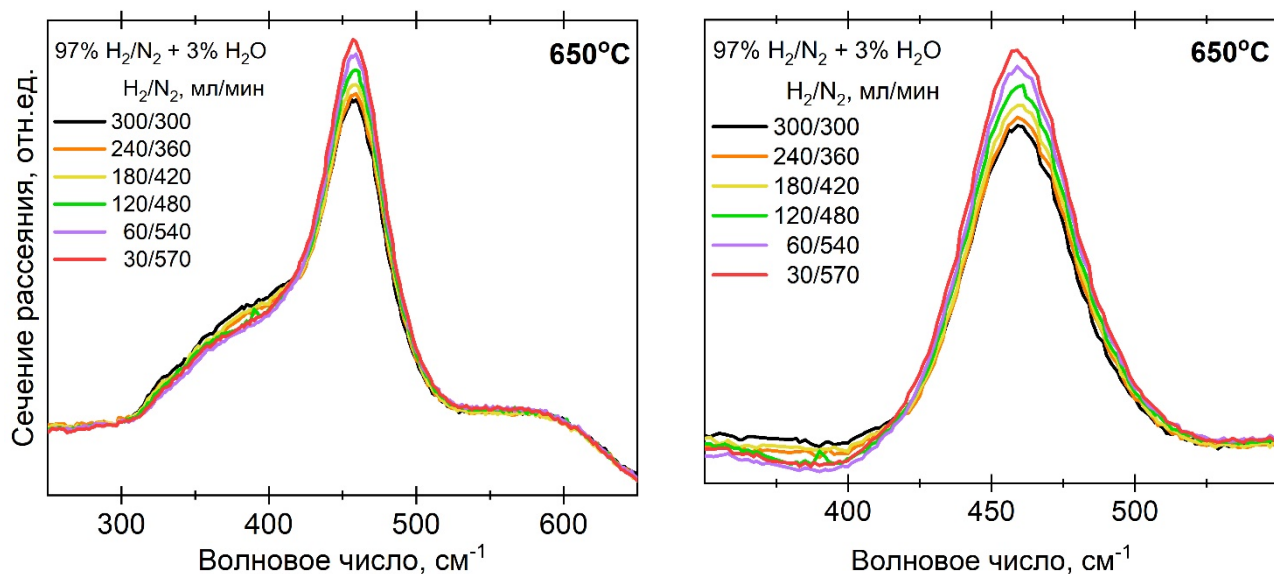


Рисунок 3.21 – Влияние состава топливной смеси на спектры КРС, полученные с внутренней границы анод|электролит модельного ТОТЭ с конструкцией поддерживающего анода в условиях напряжения разомкнутой цепи при температуре 650 °С.

С помощью процедуры обработки спектров КРС (рисунок 3.3) возможно выделить пик с частотой 450 см^{-1} и затем вычислить его площадь. Сопоставление площади под пиком и напряжения разомкнутой цепи для каждой температуры приведено на рисунке 3.22. Каждой точке на данной зависимости соответствует своя топливная смесь. Так же, как и в случае образцов с электролит-поддерживающей конструкцией, в условиях разомкнутой цепи топливный электрод находится в равновесии с газовой средой и потенциал Нернста равен разнице химического потенциала в анодной и катодной камерах. Таким образом, используя аналогичную процедуру, описанную в разделе 3.2.1, можно получить взаимосвязь сигнал КРС – напряжение.

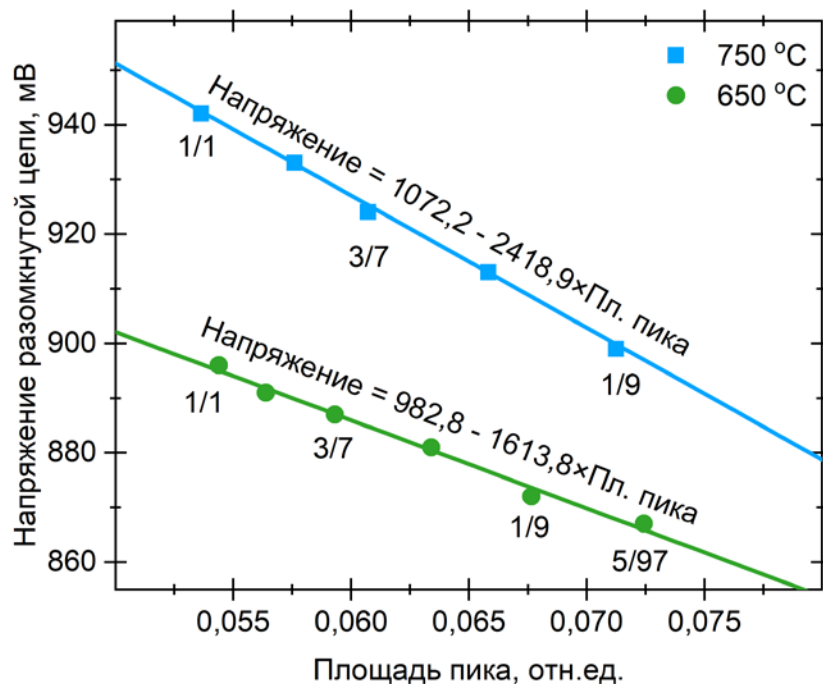


Рисунок 3.22 – Зависимость между напряжением разомкнутой цепи и площадью пика симметричных колебаний диоксида церия и их линеаризация.

Видно, что зависимость между напряжением разомкнутой цепи и площадью пика симметричных колебаний CeO_2 с хорошей точностью является линейной. Аналогично случаю электролит-поддерживающих образцов с помощью линейной аппроксимации возможно получить выражения для расчёта изменения

химического потенциала кислорода в области внутренней границы анод|электролит по изменению площади пика, лежащего на частоте $\sim 450 \text{ см}^{-1}$.

3.3.2 Зависимость анодного перенапряжения от приложенной токовой нагрузки

На рисунках 3.23-3.25 приведены спектры КРС, полученные от индикаторного слоя GDC, в зависимости от приложенной токовой нагрузки в условиях фиксированного состава топливной смеси и температуры. При увеличении плотности тока нагрузки происходит рост интенсивности симметричных колебаний в диоксиде церия. Такой рост происходит за счёт поступления кислорода с катодной стороны электролитической мембраны и встраивания его в кристаллическую решётку GDC.

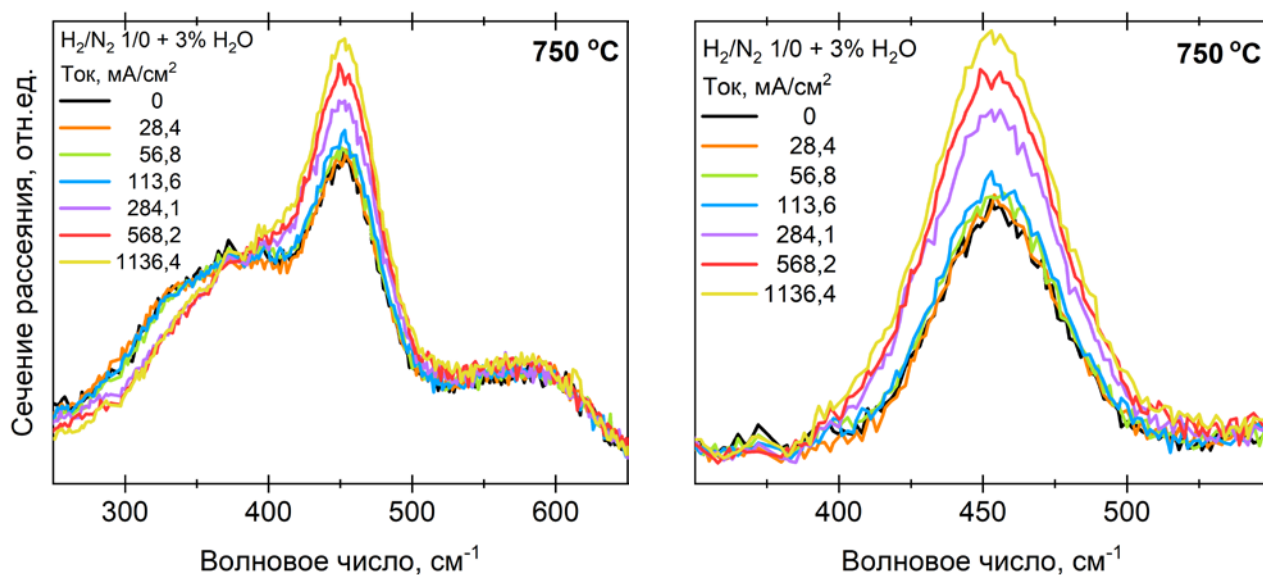


Рисунок 3.23 – Влияние токовой нагрузки на спектры КРС, полученные с внутренней границы анод|электролит модельного ТОТЭ с конструкцией поддерживающего анода, в условиях увлажнённой топливной смеси $\text{H}_2/\text{N}_2 = 1/0$ при температуре 750 °C .

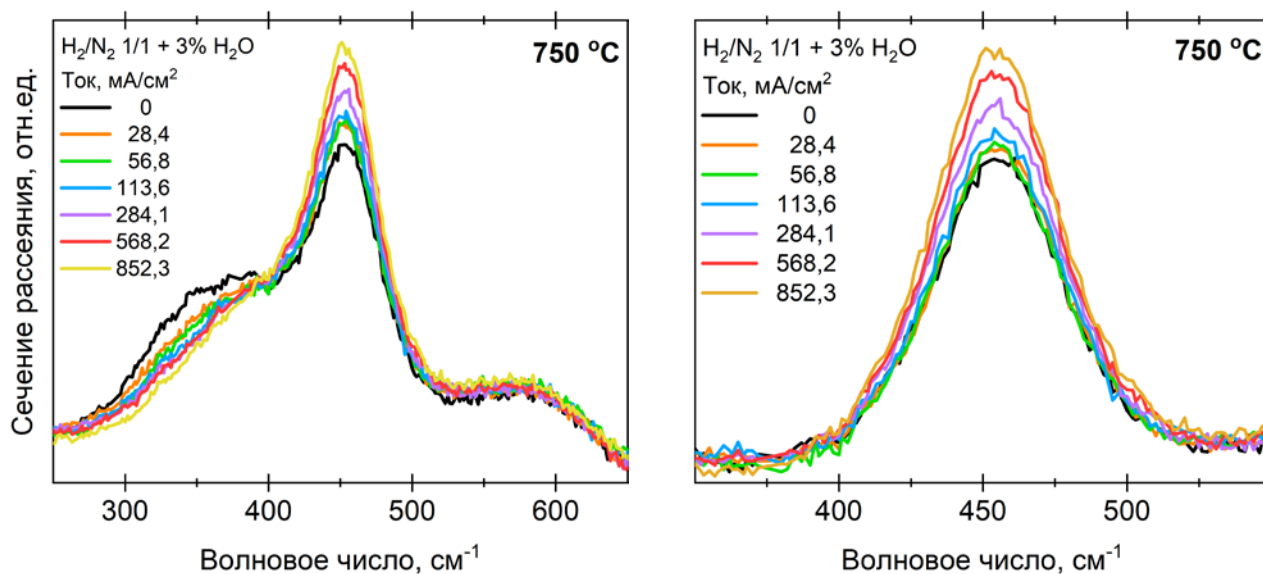


Рисунок 3.24 – Влияние токовой нагрузки на спектры КРС, полученные с внутренней границы анод|электролит модельного ТОТЭ с конструкцией поддерживающего анода, в условиях увлажнённой топливной смеси $\text{H}_2/\text{N}_2 = 1/1$ при температуре 750 °С.

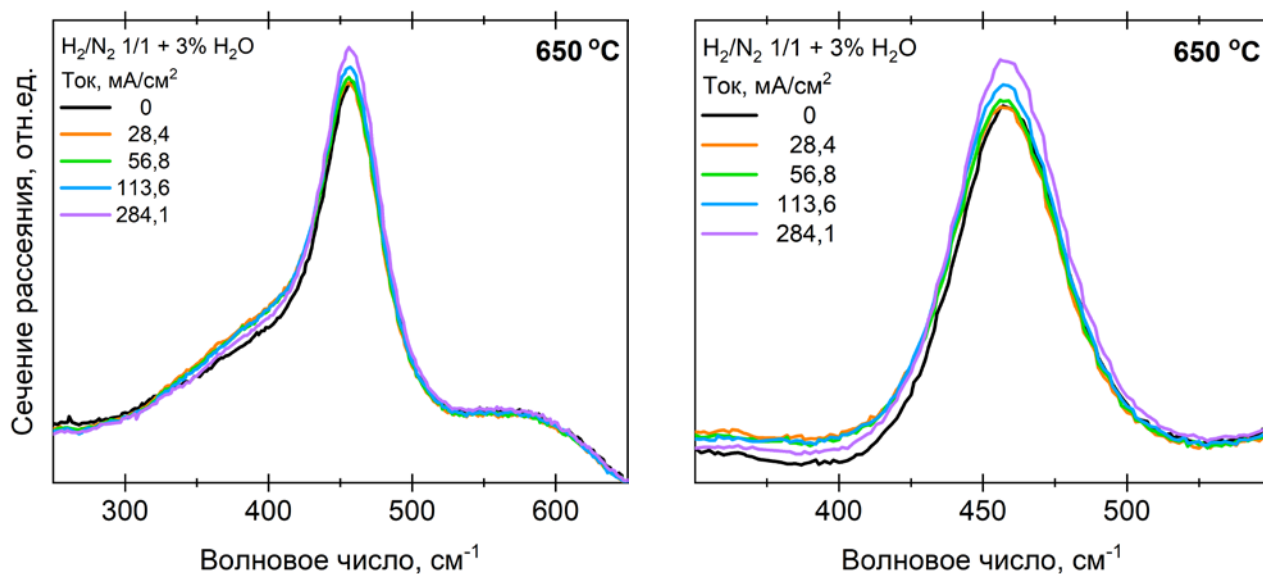


Рисунок 3.25 – Влияние токовой нагрузки на спектры КРС, полученные с внутренней границы анод|электролит модельного ТОТЭ с конструкцией поддерживающего анода, в условиях увлажнённой топливной смеси $\text{H}_2/\text{N}_2 = 1/1$ при температуре 650 °С.

С помощью процедуры обработки высокотемпературных спектров КРС возможно вычислить площадь пика под кривой. На рисунке 3.26 приведена зависимость площади пика симметричных колебаний в диоксиде церия от плотности подаваемого тока, полученная при фиксированных газовых смесях и температурах.

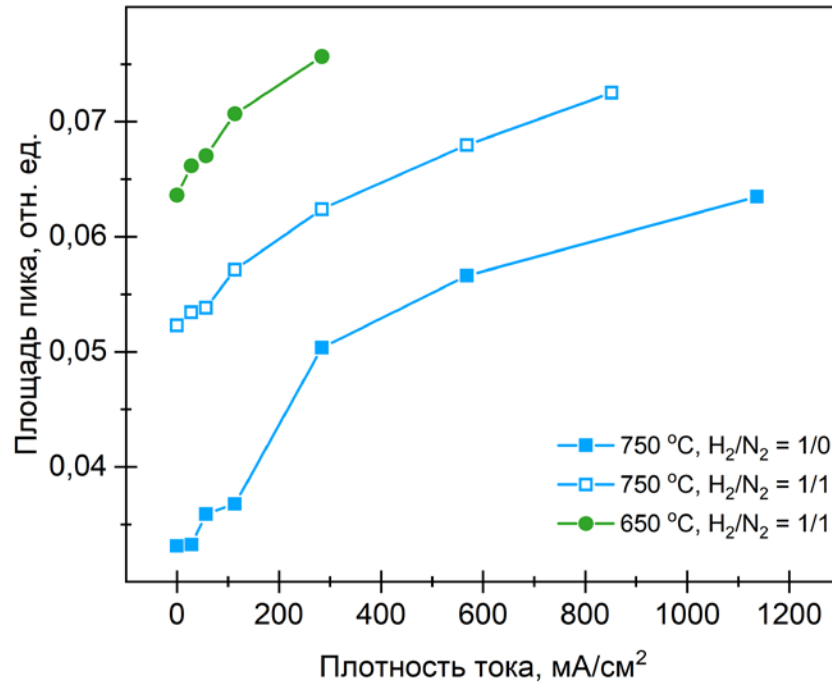


Рисунок 3.26 – Зависимости площади пика симметричных колебаний в диоксиде церия от плотности подаваемого тока, полученные при фиксированных газовых смесях и температурах.

Благодаря выражению для расчёта изменения химического потенциала (рисунок 3.22) и зависимости площади пика от тока (рисунок 3.26) становится возможным получить величину эффективного анодного перенапряжения (рисунок 3.27). Можно видеть, что зависимость перенапряжения от приложенной нагрузки в исследуемом диапазоне имеет нелинейный характер с линейным участком в начале кривой (при $I_{\text{нагр}} < 200 \text{ мА/см}^2$).

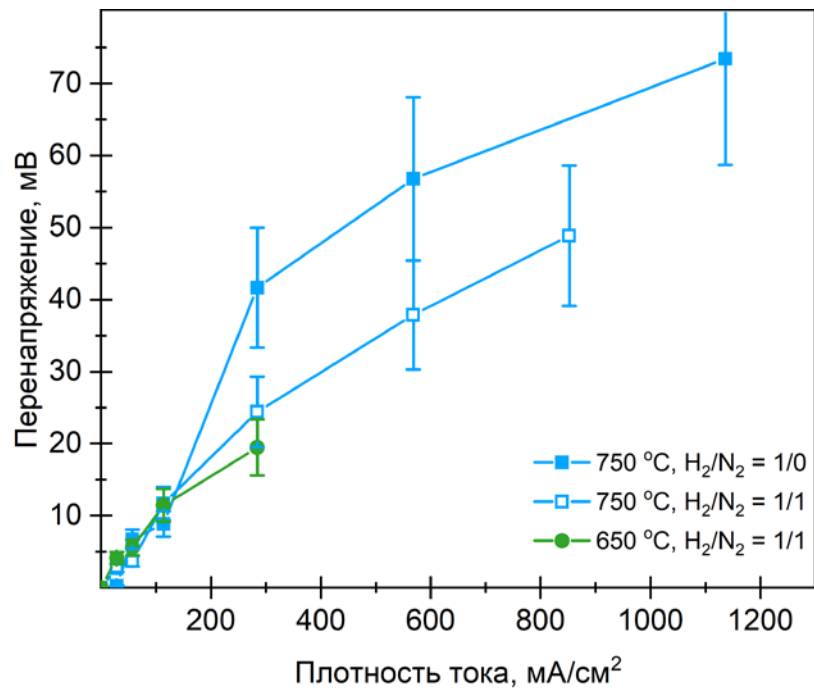


Рисунок 3.27 – Зависимости эффективного анодного перенапряжения от величины токовой нагрузки, полученные при различном составе топливной смеси и температурах.

3.3.3 Анализ полученных электрохимических данных от образца с анод-поддерживающей конструкцией

Как видно из рисунка 3.28, максимальная мощность ($U = 0,45$ В) модельного ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции превышает 600 мВт/см² при температуре 750 °С. Однако, можно наблюдать падение значения напряжения разомкнутой цепи от $1,04$ В до $0,93$ В при смене топливной смеси с $H_2/N_2 = 1/0$ на $H_2/N_2 = 1/1$, соответственно ($T = 750$ °С). Этот факт является доказательством существования утечек газа или электронов в тонкоплёночной мембране твёрдого электролита ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции. Для создания спектроскопического зонда химического потенциала кислорода в разработанных образцах анодная подложка сначала была покрыта слоем GDC. Оксид церия хорошо известен своей значительной зависимостью проводящих и термомеханических свойств от парциального давления кислорода в окружающей

атмосфере. Из-за плохой стабильности тонкопленочной мембраны работа в широком диапазоне парциальных давлений кислорода не могла быть проведена.

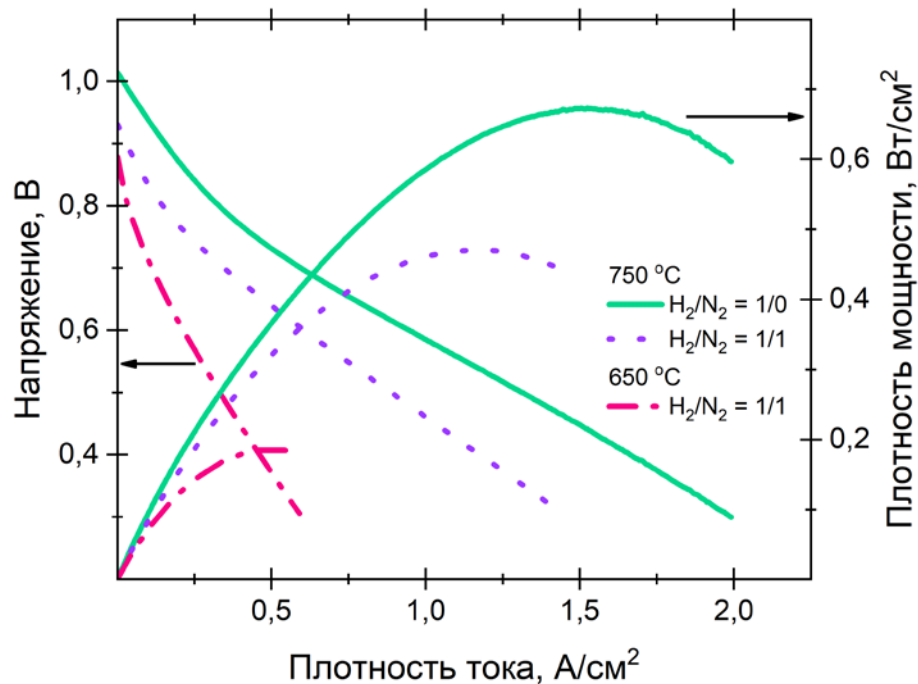


Рисунок 3.28 – Вольтамперные и мощностные характеристики модельного ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции в зависимости от температуры.

Сравнение годографов импеданса полного сопротивления МЭБ модельного ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции в зависимости от температуры и топливной смеси приведено на рисунке 3.29. Можно заметить, что топливный элемент с несущим анодом имеет сравнительно небольшое значение общего сопротивления. При этом сопротивление элемента значительно возрастает при снижении температуры на 100 °C. Такое поведение связано, в первую очередь, с ухудшением характеристик воздушного электрода на основе LSM при уменьшении рабочей температуры (см. рисунок 1.9). Стоит отметить, что при уменьшении парциального содержания водорода в увлажнённой топливной смеси происходят заметные изменения в низкочастотной области импедансного спектра, что связано с увеличением потерь на диффузию. В среднечастотной области при этом заметных изменений не происходит.

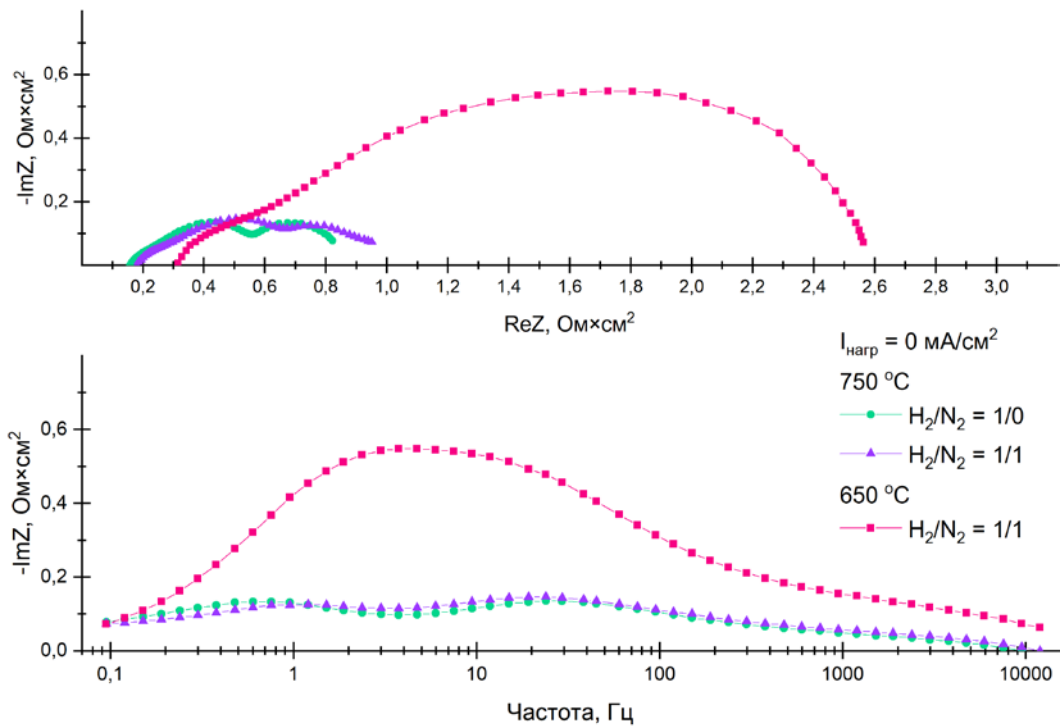


Рисунок 3.29 – Сравнение годографов импедансов полного сопротивления МЭБ, полученные в условиях напряжения разомкнутой цепи в топливной смеси $\text{H}_2/\text{N}_2 = 1/1$ и $1/9$ при температурах 750 и $650 \text{ }^\circ\text{C}$.

Благодаря электроду сравнения были получены импедансные спектры от полного элемента, анодного и катодного вкладов (рисунок 3.30). Как можно видеть из графика, основной вклад в полное сопротивление модельного образца вносит сопротивление воздушного электрода. Такое поведение можно объяснить низкой каталитической активностью манганита лантана-стронция при пониженных температурах. При этом влияние несущей керметной подложки на поляризационное сопротивление топливного элемента становится заметно при частоте меньше 1 Гц .

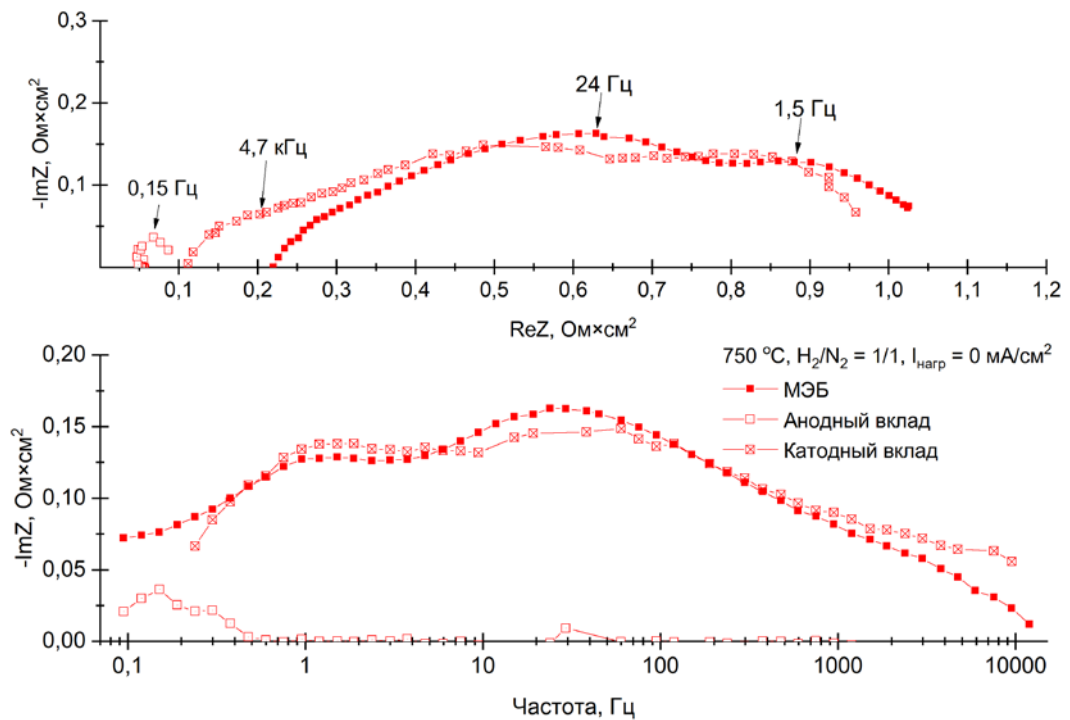


Рисунок 3.30 – Годографы импеданса полного сопротивления МЭБ, анодного и катодного вкладов, полученные в условиях напряжения разомкнутой цепи в топливной смеси $H_2/N_2 = 1/1$ при температуре 750 °C.

На рисунке 3.31 приведены годографы импеданса сопротивления МЭБ и анодного вклада в зависимости от величины токовой нагрузки. Видно, что подача на топливную ячейку нагрузки 568,2 mA/cm² приводит к заметному снижению поляризационных потерь, при этом изменения в топливном электроде незначительны. Это говорит об активации катода под действием электрического тока. К сожалению, такая высокая нагрузка приводит к возможному перегреву тонкоплёночного электролита, что заключается в уменьшении «омической отсечки».

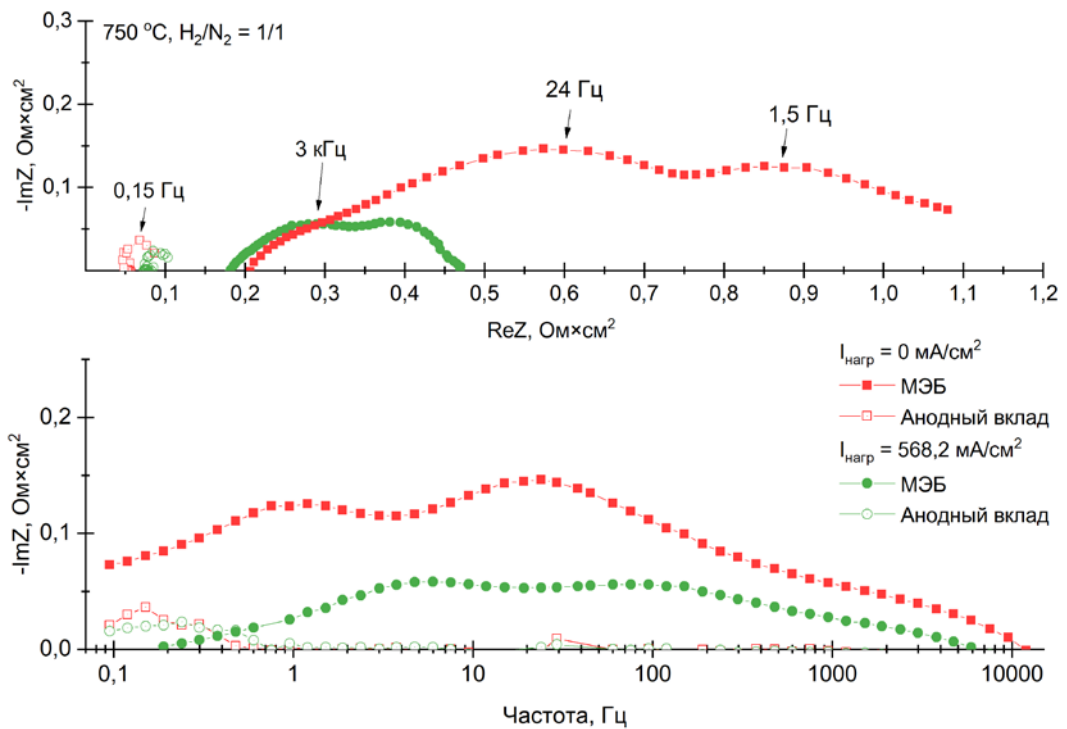


Рисунок 3.31 – Годографы импеданса полного сопротивления МЭБ и катодного вкладов, полученные в условиях напряжения разомкнутой цепи и под нагрузкой в топливной смеси $\text{H}_2/\text{N}_2 = 1/1$ при температуре 750°C .

С помощью разделения электродных вкладов становится возможным выделить вклады топливного и воздушного электродов в общее сопротивление МЭБа. На рисунке 3.32 показан пример расчёта импедансного спектра и такого разделения вкладов. Обозначение на эквивалентной схеме аналогичны образцу с электролит-поддерживающей конструкции. Заметное отличие наблюдается лишь в отсутствии ещё одной R-CPE цепи, которое заключается в улучшении поляризационного сопротивления топливного электрода (в случае топливного электрода образца с поддерживающим электролитом наблюдались две R- CPE цепи).

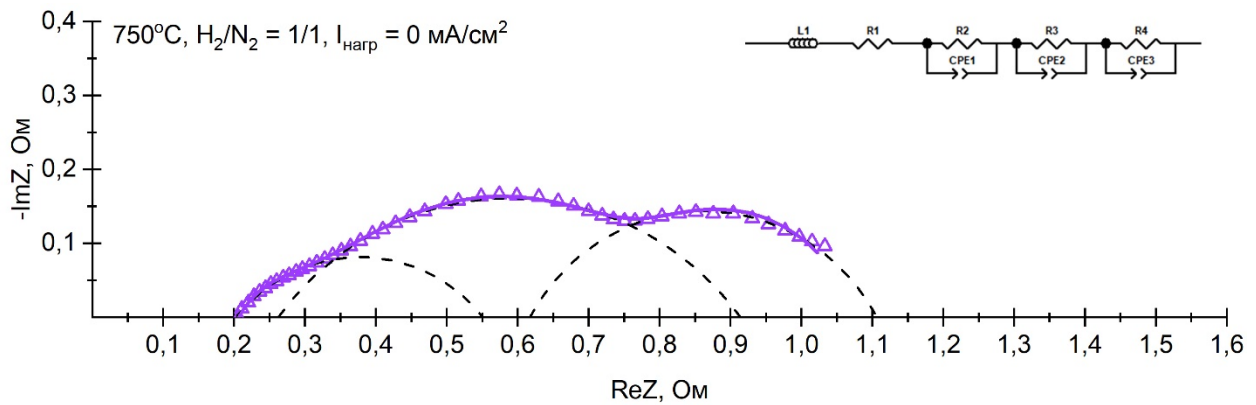


Рисунок 3.32 – Пример расчёта импедансного спектра, полученного от модельного ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции в условиях напряжения разомкнутой цепи при 750 °С, с разделением вкладов. В правом верхнем углу приведена эквивалентная схема для обсчёта импедансного спектра.

Результаты расчёта данных импедансной спектроскопии МЭБ анод-поддерживающей конструкции, полученные в условиях напряжения разомкнутой цепи и при постоянной нагрузке при температурах 750 и 650 °С, приведены в таблице 3.4. В качестве $R_{\text{поляризац}}$ приведена сумма поляризационных сопротивлений (R_2 , R_3 , R_4 – на эквивалентной схеме), а в роли $R_{\text{омич}}$ выступает «омическая отсечка» на годографе импеданса (R_1). Стоит отметить, что значение индуктивности для всех измерений составило порядка 6×10^{-7} Гн, что связано с протяжёнными измерительными проводами. Как видно из таблицы, приложение токовой нагрузки к образцу приводит к значительному уменьшению поляризационных потерь более чем в 2,5 раза, что связано с увеличением каталитической активности LSM катода. Однако, наблюдается зависимость омического сопротивления от тока нагрузки, связанного с наличием токов утечки в тонкоплёночном электролите.

Таблица 3.4 – Результаты расчёта данных импедансной спектроскопии, измеренных при различных токах постоянной нагрузки при температурах 750 и 650 °С.

Условия	I, мА/см ²	R _{общее} , мОм×см ²	R _{поляризац} , мОм×см ²	R _{омич} , мОм×см ²
750 °С, H ₂ /N ₂ = 1/0	0	884,7	787,6	97,1
	568,2	398,1	294,9	103,2
750 °С, H ₂ /N ₂ = 1/1	0	912,3	806,7	105,6
	568,2	425,2	302,0	123,2
650 °С, H ₂ /N ₂ = 1/1	0	2465,4	2447,5	204,9
	284,1	968,7	778,5	190,3

Доказательство аддитивности омического сопротивления, полученного с помощью импедансной спектроскопии с использованием электрода сравнения, приведено в таблице 3.5. Ошибка для каждого расчёта указана исходя из результата аппроксимации. Видно, что с учётом погрешности суммарное омическое сопротивление совпадает с расчётным, полученным из годографа импеданса топливного элемента. Сдвиг омического сопротивления МЭБа в большую сторону может быть связан с незначительным изменением площади контакта материала катода с тонкоплёночным электролитом.

Таблица 3.5 – Проверка аддитивности спектров импеданса.

T, °С	H ₂ /N ₂	I _{нагр} , мА/см ²	R _{МЭБ} , мОм×см ²	R _{анод} , мОм×см ²	R _{катод} , мОм×см ²	R _{анод+катод} , мОм×см ²
750	1/0	0	97,1 ± 2	26,4 ± 1	66,9 ± 8	93,3 ± 9
		568,2	103,2 ± 1	37,8 ± 1	63,0 ± 6	100,8 ± 7
	1/1	0	105,6 ± 2	41,8 ± 1	75,7 ± 9	117,5 ± 11
		568,2	123,2 ± 1	67,8 ± 1	42,3 ± 8	110,1 ± 9
650	1/1	0	204,9 ± 5	51,9 ± 1	146,1 ± 14	198,0 ± 15
		284,1	190,3 ± 3	52,8 ± 1	132,8 ± 10	185,6 ± 11

В таблице 3.6 приведены результаты расчёта сопротивлений топливного электрода образца анод-поддерживающей конструкции. Стоит отметить, что сопротивление топливного электрода (как омическое, так и поляризационное) сильно зависит от состава топливной смеси, но слабо реагирует на изменение рабочей температуры в условиях одинаковых газовых потоков. Также в таблице приведены значения сопротивлений, полученных с помощью данных КР- спектроскопии. $R_{кр}$ получалось с помощью линейной аппроксимации линейного участка кривой перенапряжения при $I_{нагр} < 200 \text{ mA/cm}^2$ (рисунок 3.24).

Таблица 3.6 – Значения сопротивлений топливного электрода, полученные из данных импедансной спектроскопии с использованием электрода сравнения ($I_{нагр} = 0 \text{ mA/cm}^2$).

Условия	$R_{общее},$ $\text{m}\Omega \times \text{cm}^2$	$R_{омич},$ $\text{m}\Omega \times \text{cm}^2$	$R_{н.ч.},$ $\text{m}\Omega \times \text{cm}^2$	$R_{кр},$ $\text{m}\Omega \times \text{cm}^2$
750 °C, $H_2/N_2=1/0$	51,0	26,4	24,6	33
750 °C, $H_2/N_2=1/1$	69,9	41,8	28,1	52
650 °C, $H_2/N_2=1/1$	80,9	51,9	29,0	64

На рисунке 3.33 приведено сравнение анодного перенапряжения, полученного от образца анод-поддерживающей конструкции методом КР- спектроскопии и электрохимическими методиками в условиях $H_2/N_2 = 1/1$ и при температуре 750 °C (условия выбраны такие же, как для образца электролит-поддерживающей конструкции). Данные эффективного анодного перенапряжения на модельном образце были получены с помощью электрода сравнения. Видно, что при подаче нагрузки вплоть до высоких плотностей тока ($I_{нагр} < 600 \text{ mA/cm}^2$) анодные перенапряжения с хорошей точностью совпадают. Появление отклонений при больших плотностях тока могут быть обусловлены существованием утечек газа или электронов в тонкоплёночной мембране твёрдого электролита, что может вести как к искажениям при прямом измерении анодного перенапряжения, так и к замедлению роста интенсивности пика SeO_2 .

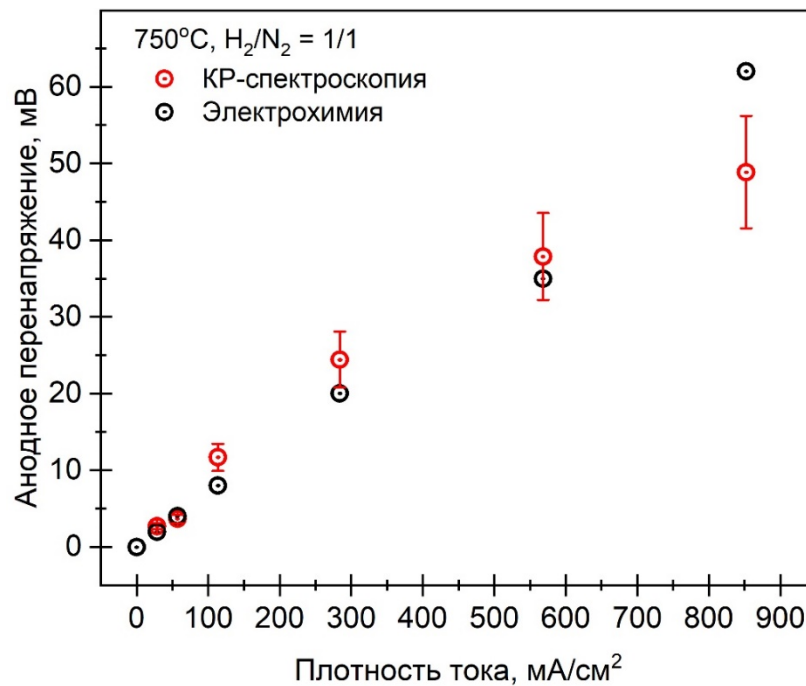


Рисунок 3.33 – Сравнение анодного перенапряжения, полученного от образца анод-поддерживающей конструкции методом КР-спектроскопии и электрохимическими методиками в условиях H₂/N₂ = 1/1 и при температуре 750 °С.

3.4 Сравнение зависимости химического потенциала кислорода в Ni-GDC аноде образцов с электролит- и анод-поддерживающей конструкцией

Электрохимические характеристики модельных ТЭ с несущим электролитом и анодом были исследованы методом вольтамперометрии, а также с помощью импедансной спектроскопии. Вольтамперные и мощностные характеристики топливных элементов с различным типом поддержки, полученные при 750 °С для различных смесей топливных газов, показаны на рисунке 3.34. Как можно видеть, для элемента с несущим анодом наблюдается довольно низкое значение напряжения разомкнутой цепи (около 0,93 В). Между тем, НРЦ для топливных

элементов на основе поддерживающего электролита составляет более 1 В для обеих топливных смесей. Этот факт является прямым доказательством существования утечек газа или электронов в тонкопленочной мембране твердого электролита ТОТЭ с несущей анодной подложкой. Из рисунка 3.34 также видно, что удельная мощность для элементов с тонкоплёночным электролитом превышает значение $0,45 \text{ Вт/см}^2$, в то время как соответствующее значение для структур с толстым несущим электролитом составляет менее $0,2 \text{ Вт/см}^2$.

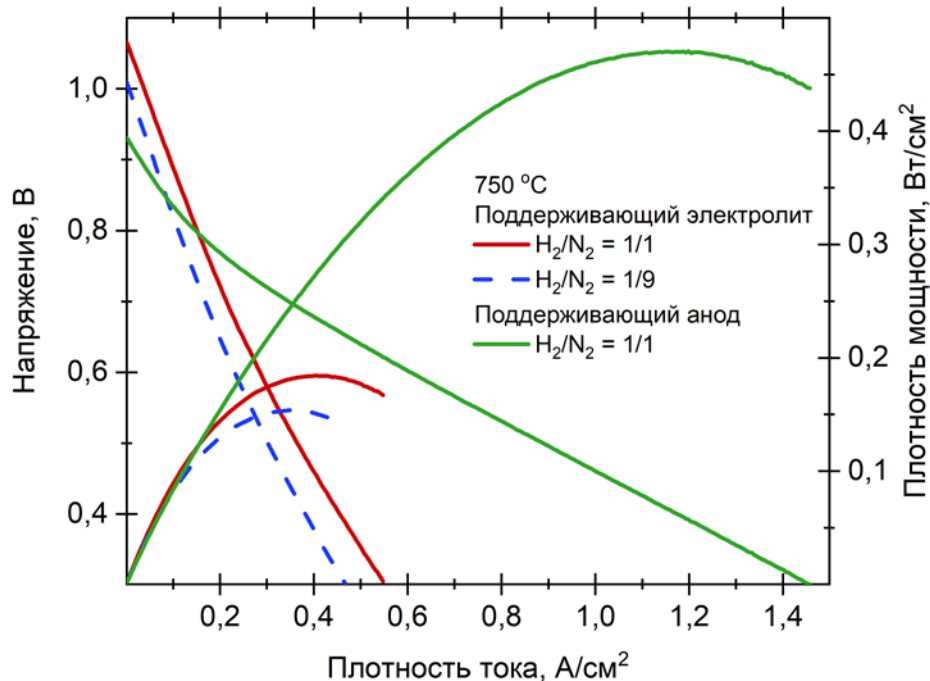


Рисунок 3.34 – Сравнение вольтамперных и мощностных характеристик модельных ТОТЭ электролит- и анод-поддерживающей конструкций при температуре $750 \text{ }^\circ\text{C}$.

Импедансные спектры ТОТЭ двух конструкций представлены на рис. 3.35. Можно заметить, что топливный элемент с несущим анодом имеет значительно более низкое значение общего сопротивления, чем соответствующие значения для образца электролит-поддерживающей конструкции. Омическая часть спектров импеданса более существенно отличается для ячеек с разным типом подложки, поляризационная часть близка для разных типов подложки. Из спектра импеданса топливного элемента с несущим электролитом видно, что около половины общего

сопротивления определяется омическими потерями при транспорте анионов через мембрану твёрдого электролита. Этот факт объясняет снижение общего сопротивления после перехода на структуру с несущим керметным анодом: тонкопленочный электролит имеет значительно меньшую толщину и следовательно омическое сопротивление. Что касается зависимости вольтамперных и мощностных кривых от состава топлива, то соотношение парциальных давлений водорода и азота, в основном, влияет на величину НРЦ и диффузионную часть поляризационного сопротивления (рисунок 3.35).

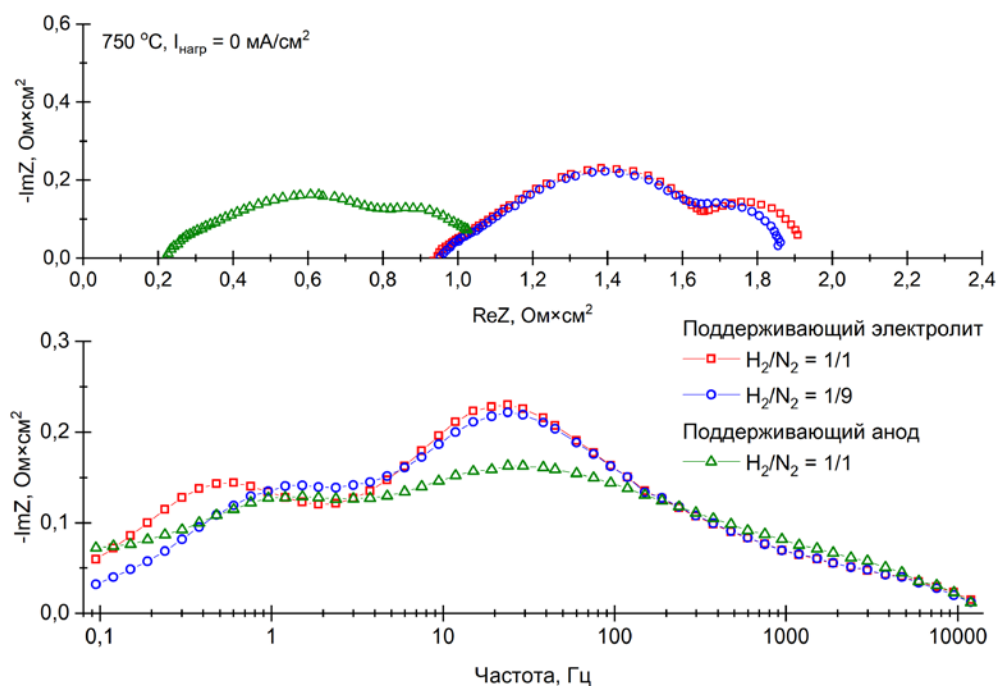


Рисунок 3.35 – Годографы импеданса полного сопротивления модельных образцов электролит- и анод–поддерживающей конструкций, полученные в условиях напряжения разомкнутой цепи в различных топливных смесях при температуре 750 °C.

Как видно на рисунке 3.36, зависимости НРЦ от площади пика являются линейными как для образцов с несущим анодом, так и для образцов с несущим электролитом. Предполагая локальное термодинамическое равновесие на анодном электроде ТОТЭ при нулевых токах, проходящих через элемент, можно оценить линейную связь между изменениями площади пика 460 cm^{-1} и уровнем

химического потенциала кислорода в области внутренней границы раздела анод|электролит. Эта процедура была применена к данным, полученным в условиях неизменного состава топливной смеси и различной токовой нагрузки (рисунок 3.37). Результат расчета анодного перенапряжения представлен на рисунке 3.38.

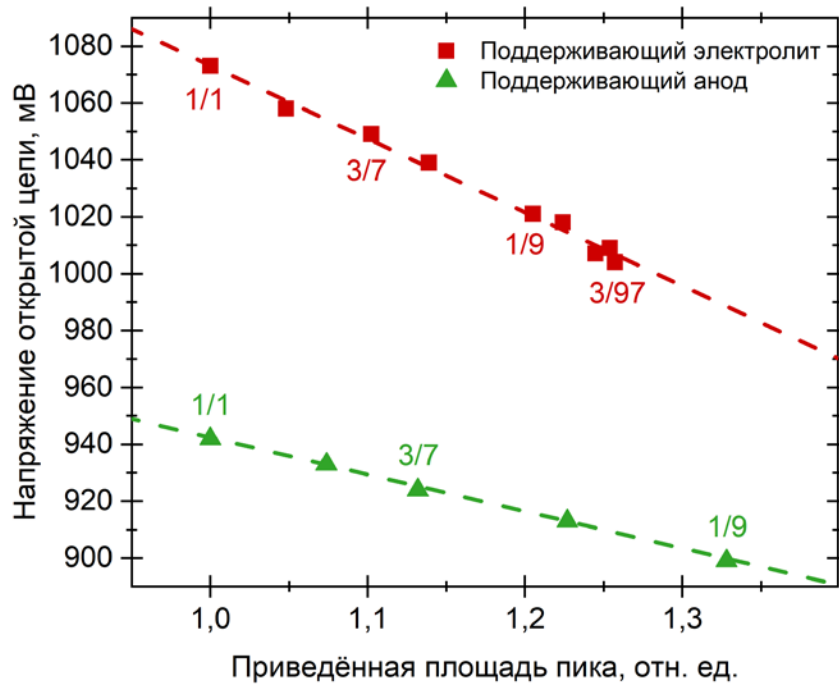


Рисунок 3.36 – Зависимость между напряжением разомкнутой цепи и площадью пика симметричных колебаний диоксида церия и их линеаризация для образцов двух конструкций при температуре 750 °С.

Как видно из рисунка 3.38, состав топливной смеси и тип исследуемого ТОТЭ практически не влияют на получаемое анодное перенапряжение вплоть до токовой нагрузки 150 мА/см². Что касается более высоких токовых нагрузок, то зависимость перенапряжения показывает значительную разницу для разных типов элементов.

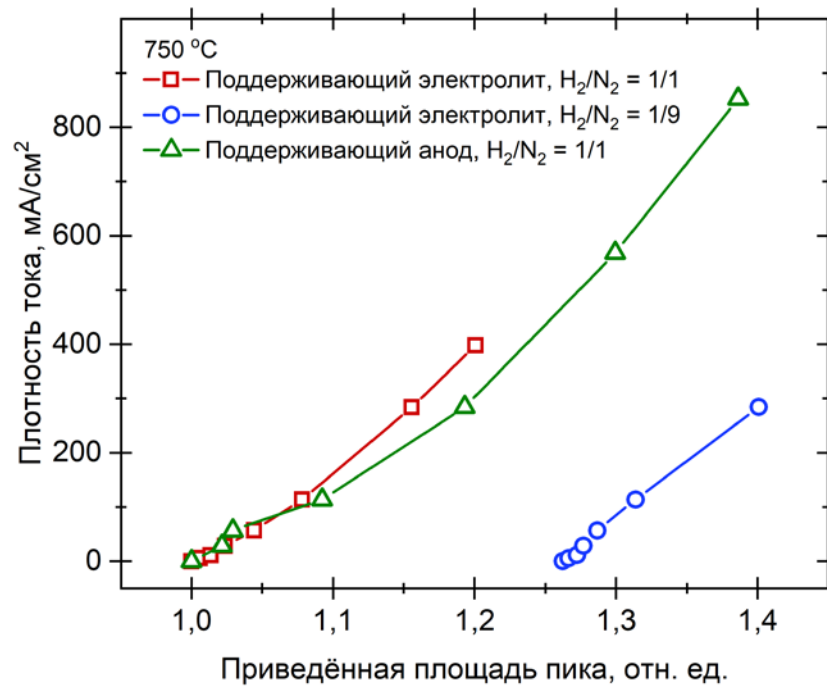


Рисунок 3.37 – Сравнение зависимости приведённой площади пика симметричных колебаний от плотности тока образцов двух конструкций, полученного с помощью КР-спектроскопии.

На рисунке 3.39 приведены анодные части импеданса, полученные с помощью электрода сравнения, для модельных ТОТЭ двух конструкций. Можно отметить значительные отличия в представленных импедансных спектрах. Во-первых, омическое сопротивление топливного электрода в модельном ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции заметно больше, чем для толстой керметной подложки. Это обусловлено, в первую очередь, снижением омического сопротивления электролита при переходе к тонкоплёночным технологиям изготовления. Во-вторых, поляризационная часть сопротивления топливного электрода элемента с несущим анодом появляется лишь при малых частотах (диффузионная часть), при этом в случае элемента с другим типом конструкции поляризационная часть наблюдается во всём диапазоне измеряемых частот.

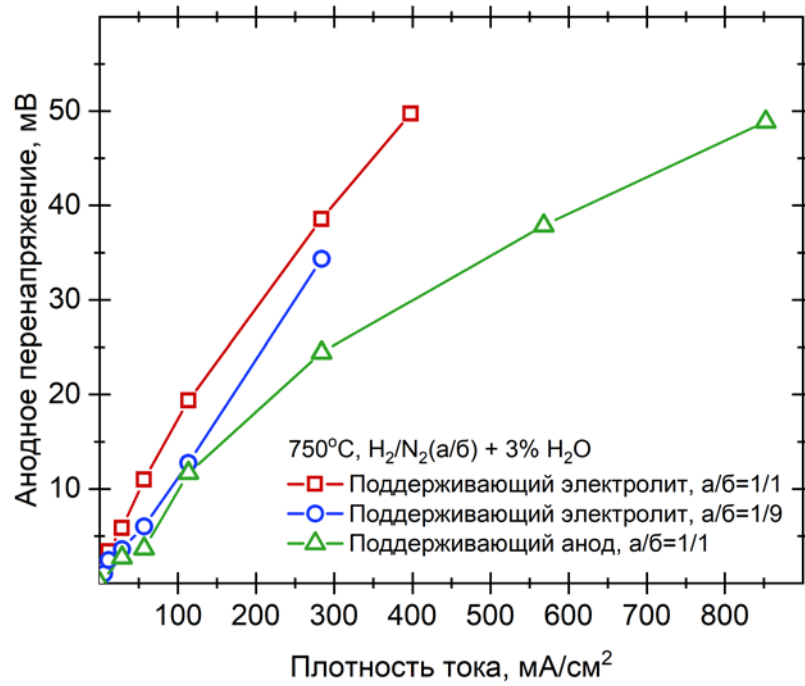


Рисунок 3.38 – Сравнение перенапряжения топливного электрода образцов двух конструкций, полученного с помощью КР-спектроскопии.

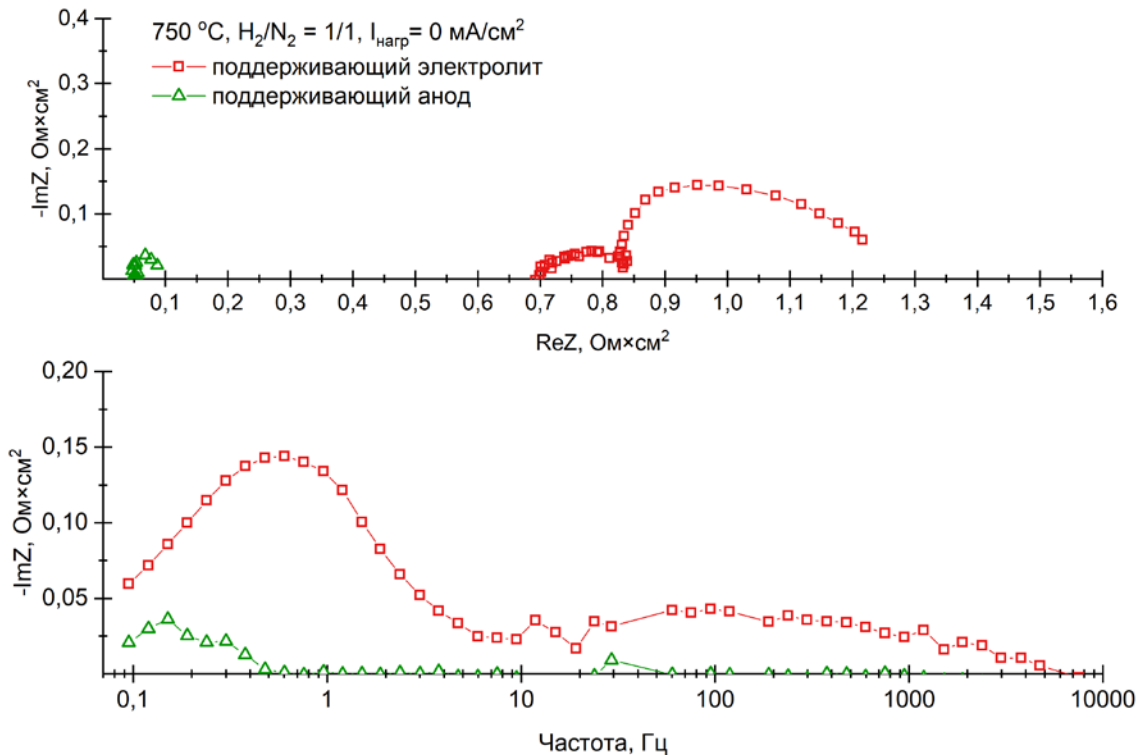


Рисунок 3.39 – Сравнение годографов импеданса сопротивления топливного электрода модельных образцов электролит- и анод- поддерживающей конструкции, полученные в условиях напряжения разомкнутой цепи H₂/N₂ = 1/1 при температуре 750 °C.

3.5 Выводы по главе 3

Были созданы модельные образцы ТОТЭ двух типов: с поддерживающим электролитом и поддерживающим керметным анодом. Уникальность данных образцов заключается, во-первых, в наличии прозрачной мембраны электролита (монокристаллической в случае несущего электролита и тонкоплёночной в случае несущего анода), а во-вторых, в торообразном устройстве воздушного электрода для проведения спектроскопических исследований.

В данной главе приводятся *in-situ* исследования внутренней границы анод|электролит в модельных образцах ТОТЭ электролит- и анод-поддерживающей конструкции с помощью комбинированной установки, сочетающей в себе метод КР-спектроскопии с электрохимическими методиками. В качестве спектроскопической «метки» выступал подслоя диоксида церия, допированный оксидом гадолиния.

Установлено, что перенапряжение, полученное путем расчётов данных КР-спектроскопии, с хорошей точностью совпадает с эффективным анодным перенапряжением, измеренным методами электрохимии. При этом, значения сопротивлений, полученные с помощью уравнения Батлера-Фольмера при низких плотностях тока ($I_{\text{нагр}} < 100 \text{ mA/cm}^2$), соответствуют поляризационным среднечастотным сопротивлениям, полученным при помощи метода импедансной спектроскопии. Эти значения отвечают кинетике протекания реакции в топливном электроде ТОТЭ (в случае образцов с несущим электролитом).

Отдельно стоит отметить, что в случае образцов с тонкоплёночным электролитом анодные перенапряжения, полученные с помощью КР-спектроскопии и электрохимическими методами, с хорошей точностью совпадают при подаче нагрузки вплоть до высоких плотностей тока ($I_{\text{нагр}} < 600 \text{ mA/cm}^2$).

Учитывая хорошую корреляцию между данными, КР-спектроскопия может помимо информации об структурных свойствах анода, может предоставить информацию об электрохимических процессах, протекающих на топливном электроде ТОТЭ, что позволяет использовать её для *in-situ* и *operando* исследований ТОТЭ.

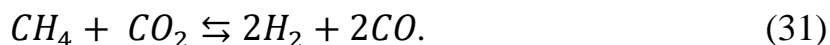
Проведённые исследования показывают, что наиболее вероятным механизмом токогенерирующей реакции является так называемый oxygen spillover, при котором ионы кислорода подходят к трёхфазной границе Ni-GDC анода ТОТЭ, а реакция с адсорбированными атомами водорода происходит на поверхности никеля.

Глава 4. Исследование процессов внутренней конверсии оксигенатов и углеводородов в процессе работы ТОТЭ

Благодаря работе при высоких рабочих температурах, при использовании углеводородных топлив в процессе работы ТОТЭ керметный анод может выступать в качестве катализатора: зёрна никеля в составе топливного электрода служат каталитически активными центрами для гетерогенных химических реакций. Каталитическая активность Ni позволяет ТОТЭ проводить внутреннюю конверсию углесодержащих топлив (например, CO, CH₄, CO₂+CH₄ и др.).

Углекислый газ обнаруживается как в составе природного газа, так и в продуктах любого типа конверсии метана (парциальное окисление, паровая конверсия и др. [174]). Зачастую CO₂ играет роль балластного газа и не участвует в дальнейших электрохимических реакциях, но при этом необходимо осуществлять перекачку его по системам энергетической установки, что приводит к дополнительным энергопотерям. Однако, возможно использовать углекислый газ в качестве оксигената для процесса внутренней углекислотной конверсии [175]. Такой подход может оказаться весьма перспективным с целью повышения эффективности конверсии топлива, что приведёт к увеличению общей энергоэффективности установки на ТОТЭ.

Как уже было сказано выше, благодаря повышенным рабочим температурам ТОТЭ никель может выступать катализатором превращения метана в синтез-газ, например, с помощью углекислотной конверсии метана [176-177]:



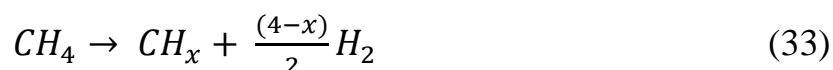
Данная реакция является менее распространённой на практике, чем, например, паровая конверсия метана, так как в результате неё образуется синтез-газ состава $CO:H_2=1:1$, при этом для ряда химических задач (например, синтез органических соединений) требуется соотношение 3:1 или 2:1. Более того, в данных условиях может также происходить взаимодействие углекислого газа с водородом – reverse water gas shift reaction (RWGS), катализатором которого также является никель:



Таким образом, конкуренция реакций (31) и (32) приводит к соотношению $CO:H_2$, большим единицы, а процент преобразования CO_2 становится больше степени конверсии CH_4 .

Общей проблемой для всех видов конверсии метана является образование углеродных отложений при некоторых условиях на никелевом аноде ТОТЭ, что ведёт к ухудшению рабочих характеристик элемента. Адсорбированный углерод осаждается на каталитически активных центрах анода ТОТЭ и блокирует доступ реагентов к реакционным центрам [178]. Разрастание углеродных отложений может происходить вплоть до полного разрушения топливного электрода [179-180].

Никель в составе анода ТОТЭ выступает также как катализатор образования углерода из УВ. В результате разложения метана молекула CH_4 диссоциирует на поверхности катализатора, последовательно теряет атомы водорода с образованием атомарного углерода и газообразного водорода. Можно выделить следующие стадии диссоциации метана [103]:

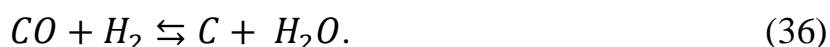


Диссоциация метана на поверхности катализатора при повышенных температурах ($T \geq 700 \text{ }^\circ\text{C}$) может приводить к значительному росту углеродных отложений. При этом скорость осаждения углерода тем больше, чем выше

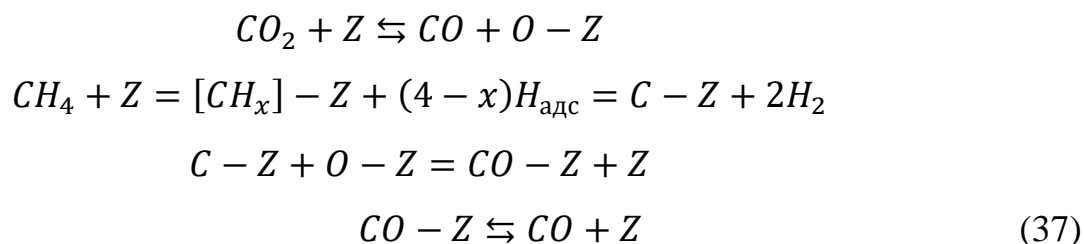
температура [181]. Также углерод может образовываться на никелевом катализаторе путём диспропорционирования CO (реакция Будуара):



Эта реакция имеет большое значение для работы на УВ топливе низкотемпературных ТОТЭ [182]. Дело в том, что реакция Будуара является экзотермической ($\Delta H = -172,5$ кДж/моль С) и равновесие смещается вправо по мере снижения температуры, что ведёт к образованию значительного количества углерода. И, наконец, возможной реакцией является разложение синтез-газа до углерода и воды:



Большинство предлагаемых механизмов конверсии основываются на диссоциативной адсорбции метана и диоксида углерода [176]. Последовательную диссоциацию CH_4 и CO_2 на поверхности каталитически активного катализатора можно представить в виде следующей схемы [187]:



где Z – активный центр. В данной схеме предполагается взаимодействие адсорбированных частиц CH_x и C с атомами кислорода. CO_2 также может взаимодействовать с поверхностным углеродом согласно обратной реакции (35). Таким образом, реакция углекислотной конверсии протекает по окислительно-восстановительному механизму: CO_2 окисляет поверхность катализатора, а CH_4 восстанавливает её.

4.1 Внутренняя паровая конверсия на аноде ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции

На основе анализа термодинамических расчётов можно предсказать состав продуктов реакции конверсии метана при заданной входной смеси и температуре, определить температуру, при которой начинается процесс образования углеродных отложений. Результаты термодинамического анализа, полученные с помощью программного обеспечения HSC Chemistry, процесса конверсии метана для метансодержащей смеси приведена на рисунке 4.1. Как видно из графика, добавление метана к азотно-водородной смеси должно приводить к снижению концентрации CH_4 , а также росту концентрации CO и H_2 . Также согласно термодинамическому расчёту, при исследуемой температуре – $750\text{ }^\circ\text{C}$ должно происходить значительное осаждение углерода на поверхности топливного элемента.

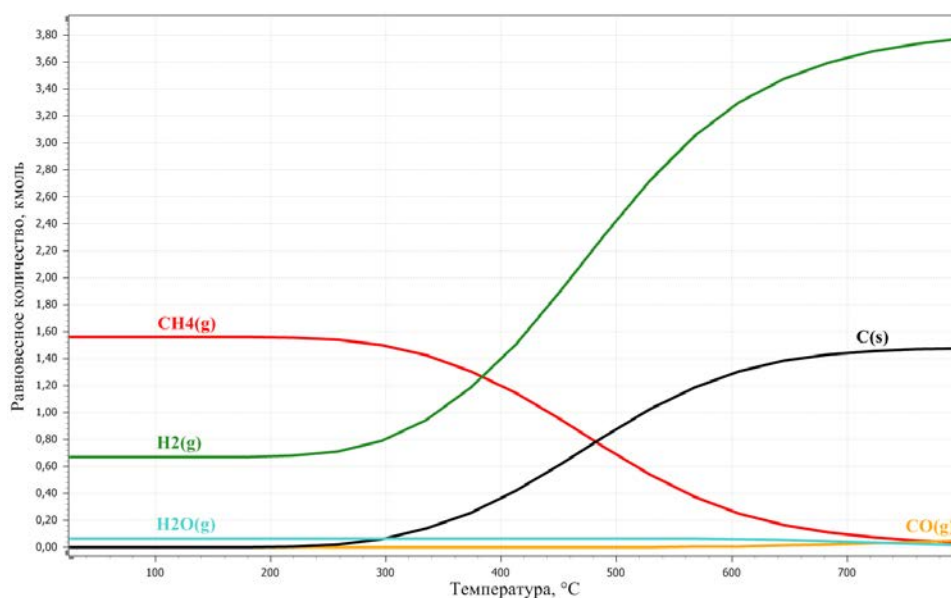


Рисунок 4.1 – Термодинамический расчёт процесса конверсии метана в зависимости от температуры. Подаваемая увлажнённая топливная смесь $\text{CH}_4:\text{H}_2:\text{N}_2=35:15:0$ мл/мин, суммарный поток 50 мл/мин.

Очевидно, что на основе лишь термодинамических расчётов разницы в результирующих продуктах конверсии для образцов двух разных конструкций наблюдаться не должно. Однако, всегда следует учитывать влияние кинетических факторов и микроструктурных особенностей и поверхностных свойств анодного слоя на протекание конверсии [183-185].

4.1.1 Результаты анализа состава выходной газовой смеси

Как видно из рисунка 4.2 слева, добавление (в условиях напряжения разомкнутой цепи) метана к водород-азотной увлажнённой смеси ведёт к образованию CO и увеличению содержания водорода в продуктах реакции (в соответствии с термодинамическими предсказаниями). При этом в соответствии с реакцией конверсии – содержание метана в продуктах конверсии уменьшается. Однако, уменьшение метана больше, чем прирост H_2 и CO, что может быть связано с разложением метана и выпадением углерода. При снижении суммарного потока топливной смеси до 50 мл/мин (рисунок 4.2 справа) указанные зависимости становятся ещё заметнее.

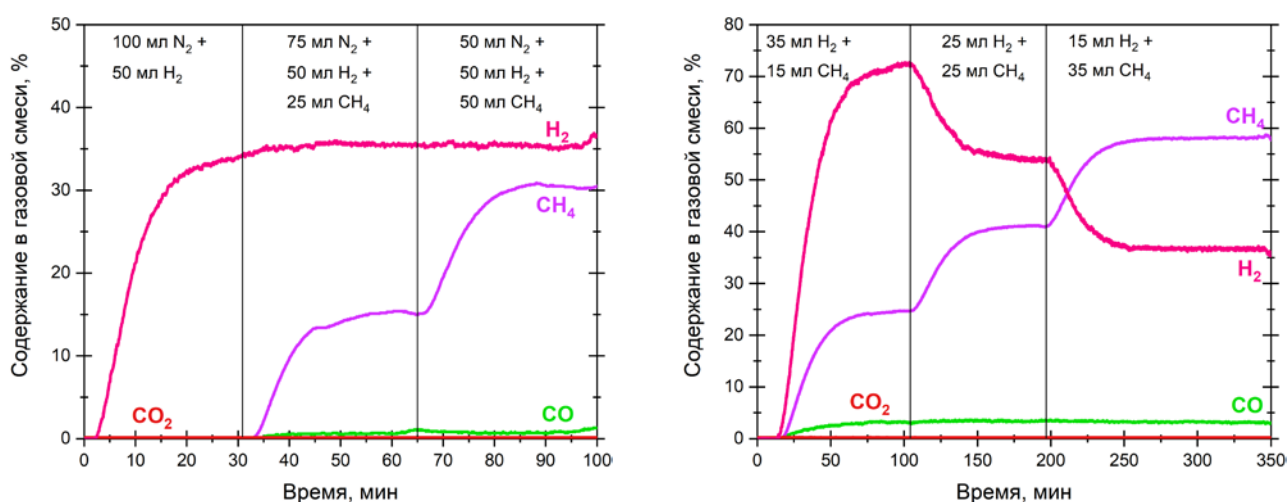


Рисунок 4.2 – Слева – временная зависимость состава продуктов реакции при переходе с двухкомпонентной азотно-водородной топливной смеси на трёхкомпонентную смесь с добавлением метана (суммарный поток 150 мл/мин), справа – при переходе с водородного топлива на двухкомпонентную метано-водородную смесь (суммарный поток 50 мл/мин).

4.1.2 Результаты электрохимических исследований

На рисунке 4.3 приведены вольтамперные и мощностные характеристики, полученные с модельного ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции. Видно, что переход с 50 % водородной топливной смеси на метан-содержащую ведёт за собой ухудшение характеристик топливного элемента. При снижении потока топливной смеси и увеличении доли метана в газовой смеси происходит полная деградация характеристик ТОТЭ с падением выдаваемой мощности более чем в 2 раза.

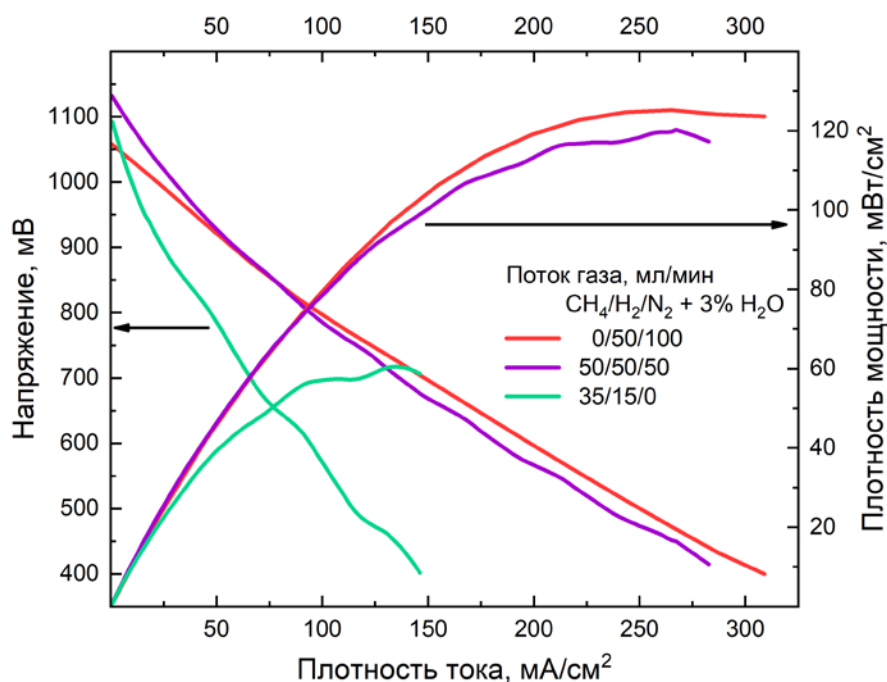


Рисунок 4.3 – Вольтамперные и мощностные характеристики модельного ТОТЭ с поддерживающим электролитом.

Увеличение полного сопротивления топливного элемента отображается на импедансных спектрах, полученных при различных составах топливной смеси (рисунок 4.4). Хорошо заметно, что последовательное увеличение доли метана в подаваемой газовой смеси приводит к чрезвычайному росту поляризационного

сопротивления. Изменения в годографах импеданса говорят о возможном необратимом разрушении топливного электрода.

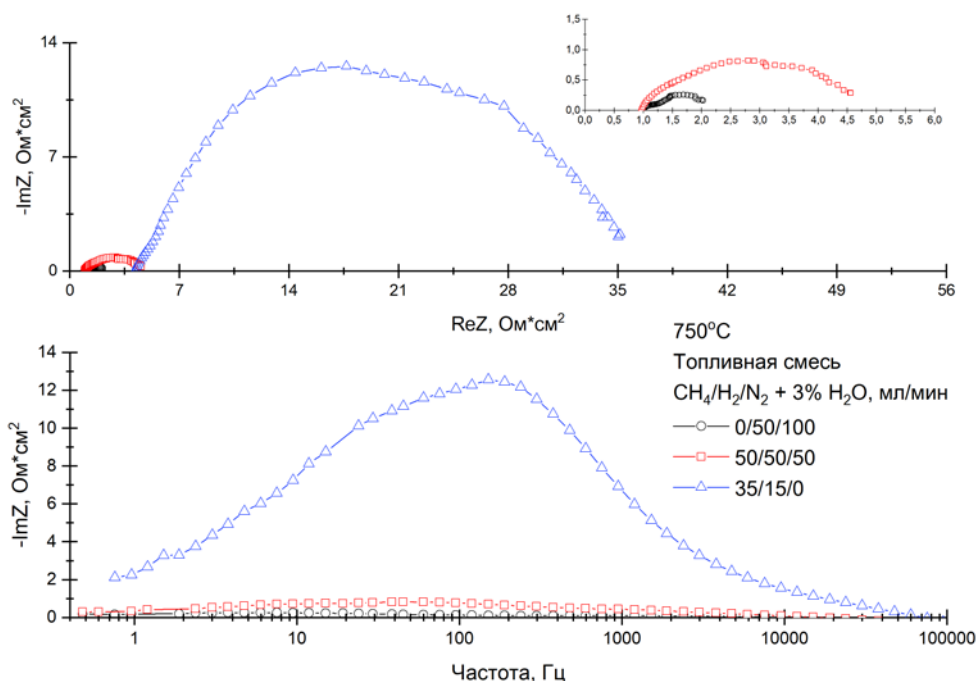


Рисунок 4.4 – Импедансные спектры модельного ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции в различных топливных смесях при температуре 750 °С (вверху – координаты Найквиста, внизу – координаты Боде).

Вставка – увеличенная область низких сопротивлений.

4.1.3 *In-situ* исследования процесса осаждения углерода на внутренней границе ТОТЭ

На рисунке 4.5 приведены спектры КРС, полученные *in-situ* с внутренней границы анод|электролит в процессе работы топливного элемента с поддерживающим электролитом при температуре 750 °С. После процесса восстановления и выдержки в инертной атмосфере (зелёная линия на рисунке 4.5) остаются только линии, которые соответствуют колебаниям в стабилизированном диоксиде циркония [128]. Отсутствие линии NiO (1100 см^{-1}) свидетельствует о том, что анод не окислялся при переходе к инертной атмосфере. При продолжительной выдержке в водород-метановой смеси (розовая линия на рисунке 4.5) можно

отметить появление широкой линии на частоте $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$, которая, согласно литературным данным, соответствует D-линии колебаний в разупорядоченном графите [189].

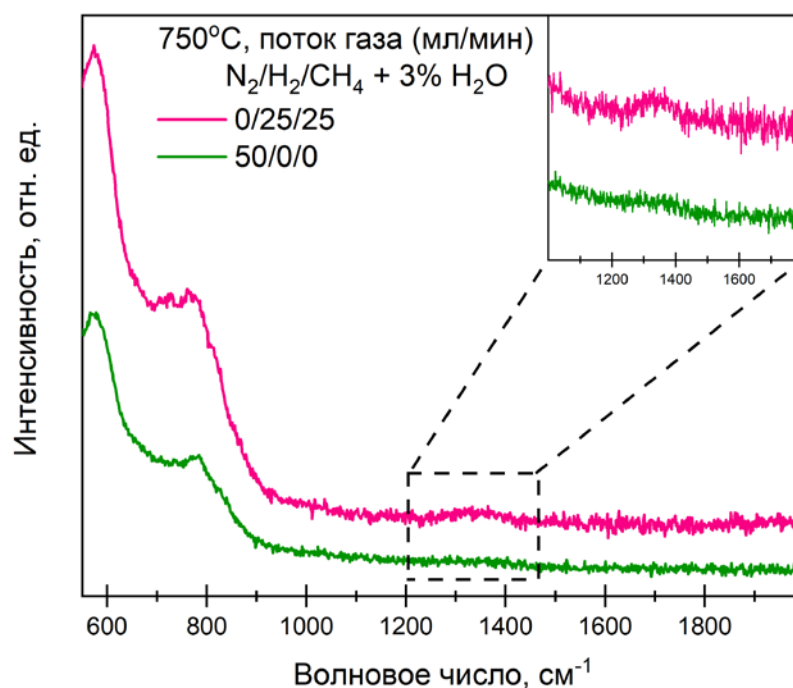


Рисунок 4.5 – *In-situ* спектры КРС с границы анод|электролит модельного ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции при различной подаваемой топливной смеси на анодный электрод при температуре 750 °С. Вставка – увеличенный участок спектра.

Выделенная линия колебаний в разупорядоченном графите (рисунок 4.6, слева) хорошо описывается с помощью аппроксимации Гаусса. При этом достаточно большая ширина линии в сочетании с отсутствующей G-линией (колебания в высокоупорядоченном графите) свидетельствует о наличии «островков» роста графита, которые слабо связаны между собой. Этот факт подтверждается данными со сканирующего электронного микроскопа (рисунок 4.6, справа). На представленной микрофотографии видно, что зёрна никеля покрыты тонкой «сеткой» инкапсулирующего углерода. Таким образом, впервые показано, что углерод осаждается по всей толще топливного электрода

и его можно спектроскопически обнаружить на внутренней границе твёрдого электролита с анодом.

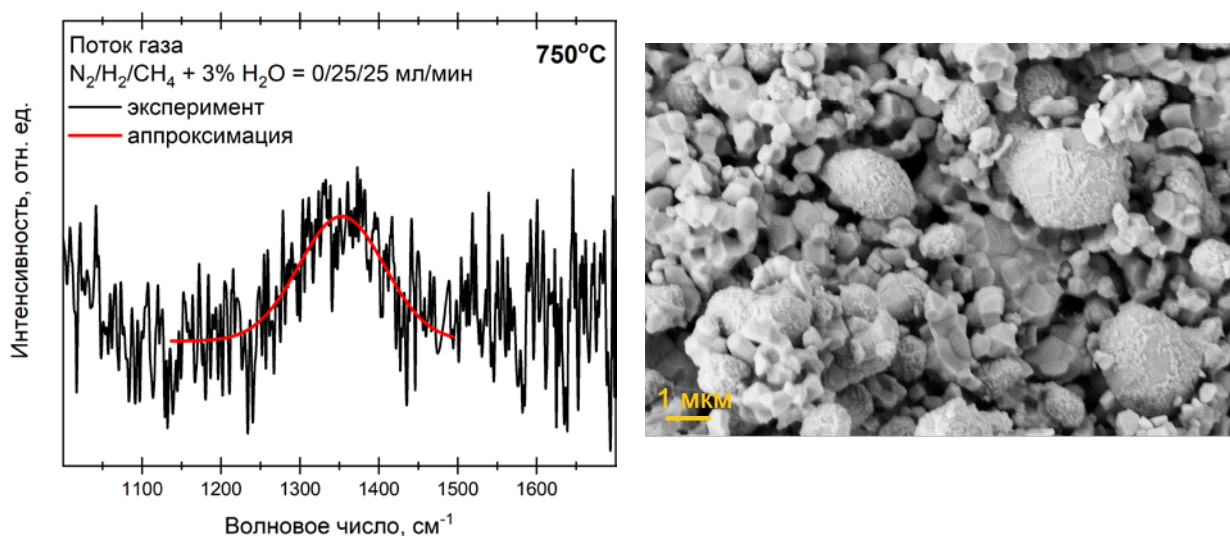


Рисунок 4.6 – Слева – *In-situ* спектр КРС с границы анод|электролит, а также его аппроксимация, при подаче в топливную камеру водородно-метановой смеси при температуре 750 °С. Справа – СЭМ-изображение границы анод-электролит топливного электрода ТОТЭ после работы в водород-метановой смеси.

4.2 Углекислотная конверсия метана в процессе работы ТОТЭ электролит- и анод-поддерживающей конструкции

Расчёты для углекислотной конверсии метана (рисунок 4.7) показывают, что при интересующей температуре конверсии 750 °С должна происходить почти полная утилизация метана, при сохранении достаточно высокого уровня CO_2 в выходной смеси. Соотношение $CO:H_2$ должно составлять около 1:2, что соответствует ситуации, когда конкурирующей реакцией сухой конверсии метана (29) является реакция Будуара (33). Именно благодаря реакции (33) должно происходить значительное осаждение углерода на поверхность топливного электрода.

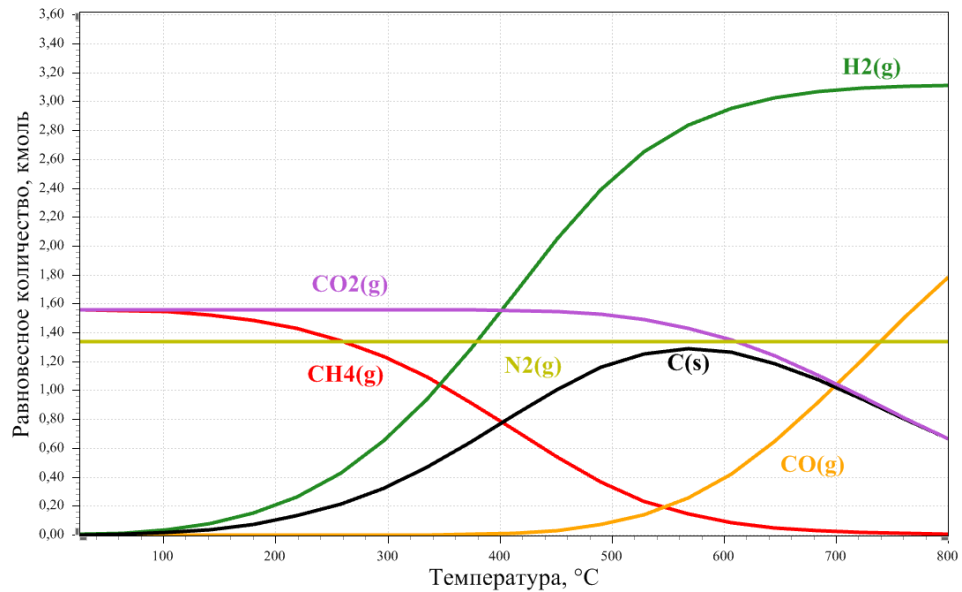


Рисунок 4.7 – Термодинамический расчёт процесса углекислотной конверсии метана в зависимости от температуры. Подаваемая топливная смесь: $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{N}_2 = 35:35:30$ мл/мин, суммарный поток 100 мл/мин.

Эксперимент проходил по следующей схеме. После продолжительной выдержки измерительной ячейки в инертной атмосфере (азот), проводилось восстановление керметного анода в сухой 50 % водород-азотной смеси. Процесс восстановления необходим для образования достаточного количества металлического никеля, который является катализатором реакции конверсии метана. Затем происходило замещение водород-азотной смеси на инертную. После этого в топливную камеру подавалась газовая смесь состава $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{N}_2 = 35:35:30$ мл/мин.

В таблице 4.1 приведены составы продуктов реакции, полученные в результате работы в углеродсодержащем топливе полуэлемента, полуэлемента с импрегнированным диоксидом церия и модельного ТОТЭ электролит- и анод-поддерживающей конструкций. Приведённые значения брались через ~ 30 минут после начала подачи топливной смеси в анодную камеру.

Ожидается, что модельные образцы электролит-поддерживающей конструкции показывают худшие результаты по выходу синтез-газа. Это связано,

главным образом, с существенно меньшим количеством никелевого катализатора по сравнению с топливными элементами с несущей керметной подложкой (различие толщины в ~ 10 раз, см. таблицу 2.1).

Таблица 4.1 – Сравнение продуктов реакции в результате углекислотной конверсии ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{N}_2 = 35:35:30$ мл/мин, суммарный поток 100 мл/мин), полученные с модельного ТОТЭ и полуэлементов с различными добавками электролит- и анод-поддерживающей конструкции.

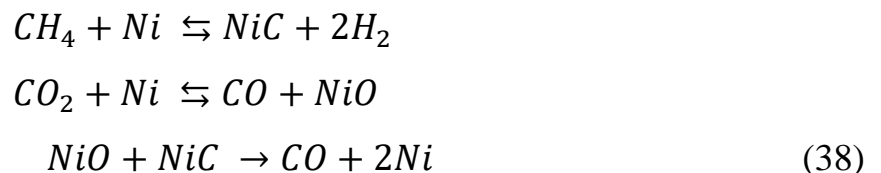
Образец	Продукт реакции (мл/мин)					Суммарный поток. Выход, $\frac{\text{мл}}{\text{мин}}$
	H_2	CO	CH_4	CO_2	N_2	
Электролит-поддерживающая конструкция						
Полуэлемент	9,5	24,3	22,1	24,1	30	110
Полуэлемент с CeO_2	12,4	26,9	24,6	22,1	30	116
Анод-поддерживающая конструкция						
Полуэлемент	17,8	27,5	19,1	22,6	30	117
Полуэлемент с CeO_2	16,7	31,2	21,5	23,6	30	123
Модельный ТОТЭ	11,4	21,7	18,7	21,6	30	104

Максимальное количество водорода в продуктах реакции наблюдается у полуэлемента анод-поддерживающей конструкции, импрегнированного церием, и составляет 16,7 мл/мин. Из литературы известно, что добавки к никелю различных добавок, в частности, оксида церия, приводят к увеличению активности катализатора [188]. Благодаря широкому диапазону, в котором может меняться кислородная нестехиометрия в CeO_{2-x} , оксид церия способен аккумулировать кислород из кислородсодержащих газообразных компонентов (CO_2), а также выделять атомарный кислород с образованием поверхностных

кислородсодержащих интермедиатов. Поэтому благодаря наличию CeO_2 возможна диссоциативная адсорбция CO_2 , при которой образующиеся атомы углерода связываются с поверхностным кислородом, приводя к более низкому зауглераживанию.

Наименьшими показаниями выхода синтез-газа среди образцов анод-поддерживающей конструкции обладают модельный топливный элемент ($\text{CO}:\text{H}_2 = 11,4:21,7$ мл/мин). Данный факт может быть связан с наличием достаточно плотного токосъёмного слоя золота, что приводит к уменьшению активной площади никелевого катализатора на поверхности топливного элемента.

Необходимо отметить, что соотношение $\text{CO}:\text{H}_2$ для всех исследуемых образцов составило около 2:1. Такой существенный сдвиг от стехиометрического соотношения в сторону образования CO можно объяснить двумя маршрутами генерации CO . Один маршрут включает реакцию между CH_4 и никелем, с образованием карбида никеля, другой - восстановление CO_2 до CO на никеле, с последующим взаимодействием оксида никеля с карбидом никеля [187]:



С целью изучения продолжительности генерации синтез-газа топливными элементами в реакции углекислотной конверсии, были проведены ресурсные испытания образцов электролит- (рисунок 4.8) и анод-поддерживающей конструкции (рисунок 4.9) при температуре 750 °С. Резкие скачки значений продуктов реакции на временных зависимостях связаны с ошибкой работы газоаналитического прибора. В связи с неудовлетворительными результатами углекислотной конверсии на модельных ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции, эти данные не приводятся в работе.

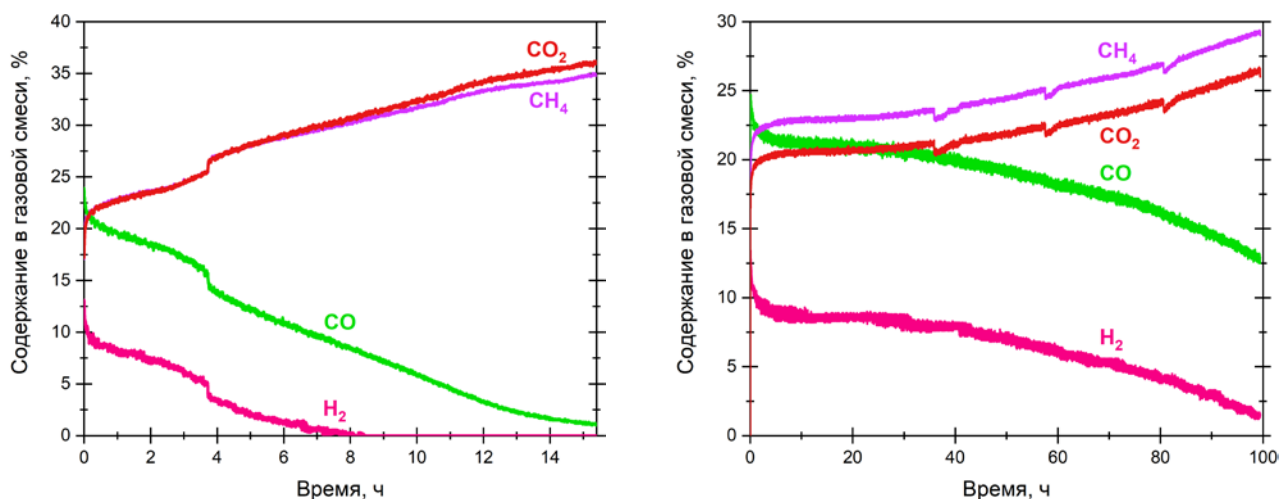


Рисунок 4.8 – Временная зависимость состава продуктов реакции при проведении ресурсной углекислотной конверсии на полуэлементе (слева) и полуэлементе с импрегнированным CeO_2 (справа) электролит-поддерживающей конструкции. Суммарный поток входной топливной смеси 100 мл/мин.

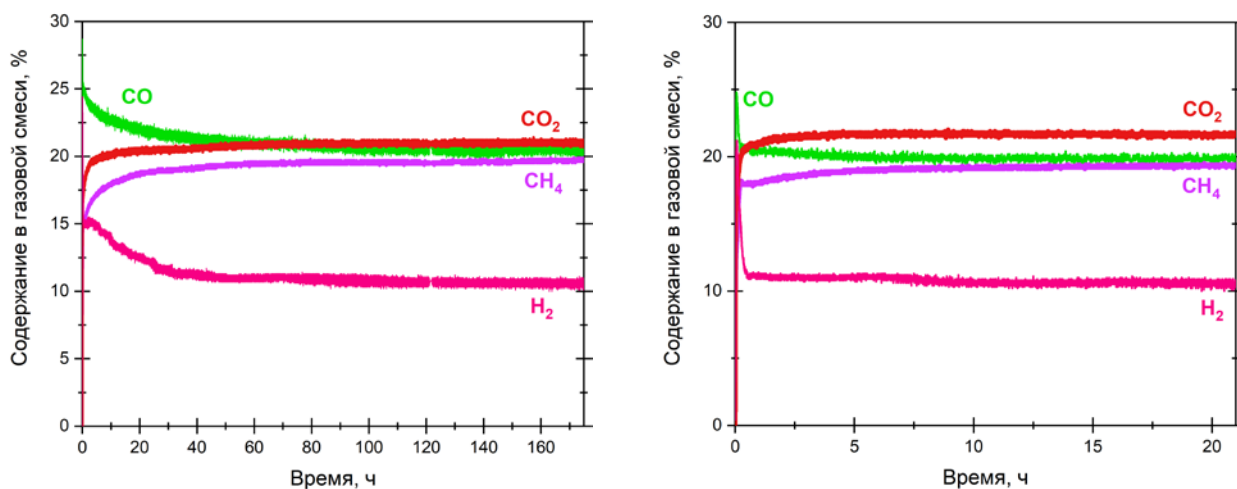


Рисунок 4.9 – Временная зависимость состава продуктов реакции при проведении ресурсной углекислотной конверсии. Слева – полуэлемент, справа – модельный образец ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции. Суммарный поток входной топливной смеси 100 мл/мин.

Как видно из графиков, эффективность углекислотной конверсии метана на образцах электролит-поддерживающей конструкции значительно уступает во времени генерации синтез-газа образцам с поддерживающим анодом.

Подавление образования углеродного осадка добавлением диоксида церия в состав топливного элемента приводит к увеличению продолжительности работы ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции в режиме углекислотной конверсии метана. Так, продолжительность времени генерации водорода элементом электролит-поддерживающей конструкции возрастает с 8 до более чем 100 часов.

В таблице 4.2 приведено сравнение времени генерации синтез-газа образцами с разным типом поддерживающего элемента. Протекание углекислотной конверсии на полуэлементе с толстой керметной подложкой (рисунок 4.9 слева) происходит на протяжении более чем 170 часов.

Таблица 4.2 – Сравнение продолжительности генерации водорода в результате углекислотной конверсии для образцов разных конструкций.

Тип элемента		Время, ч
ESC	полуэлемент	8
	полуэлемент с CeO ₂	> 100
	модельный ТОТЭ	менее часа
ASC	полуэлемент	> 170
	полуэлемент с CeO ₂	> 150
	модельный ТОТЭ	> 24

Сравнение количества производимого синтез-газа в зависимости от времени для образцов разного состава приведено на рисунке 4.10. Видно, что наибольшее количество синтез-газа производится полуэлементами анод-поддерживающей конструкции. При этом добавление оксида церия в состав топливного электрода приводит к увеличению количества производимого синтез-газа (CO+H₂) как в случае образцов с анод-, так и электролит-поддерживающей конструкцией.

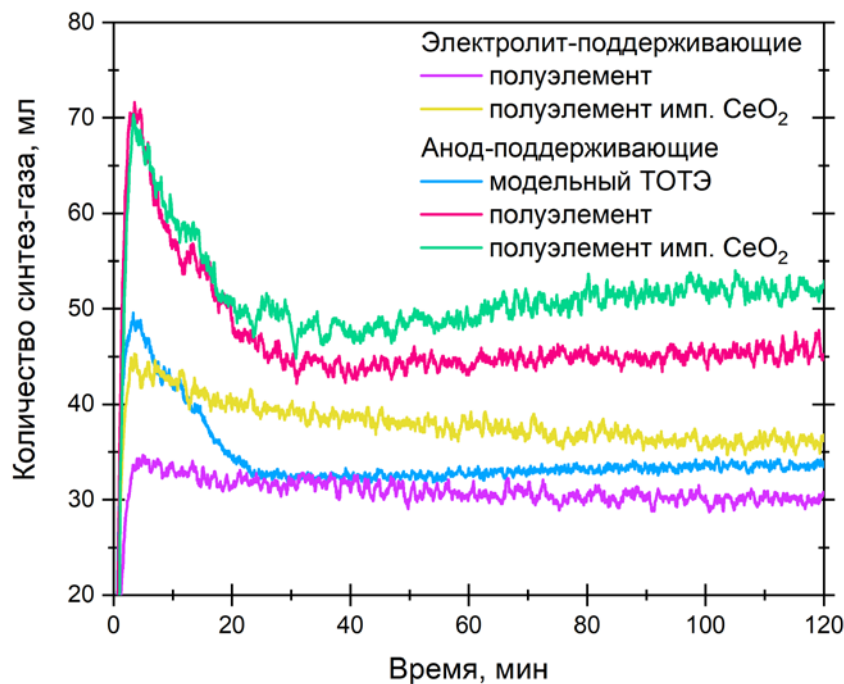


Рисунок 4.10 – Количество синтез-газа, производимое модельными образцами разной конструкции, в зависимости от времени.

4.2.1 Результаты электрохимических исследований

В связи с весьма кратковременной работой топливного элемента с несущей электролитической мембраной в режиме углекислотной конверсии топлива, электрохимические измерения проводились только для модельных ТОТЭ с тонкоплёночным электролитом. На рисунке 4.11 слева приведена временная зависимость НРЦ от подаваемой топливной смеси. На начальном этапе проводилось продолжительное восстановление несущей керметной подложки модельного ТОТЭ. Равновесное значение НРЦ в водород-азотной смеси составило около 1,02В. Затем для очищения топливной камеры от водорода производилось кратковременное переключение на инертную атмосферу. После этого подавалась топливная смесь для проведения внутренней углекислотной конверсии. Подача метан-содержащей топливной смеси приводит к резкому возрастанию НРЦ с последующим его снижением (по мере уменьшения доли водорода в продуктах реакции).

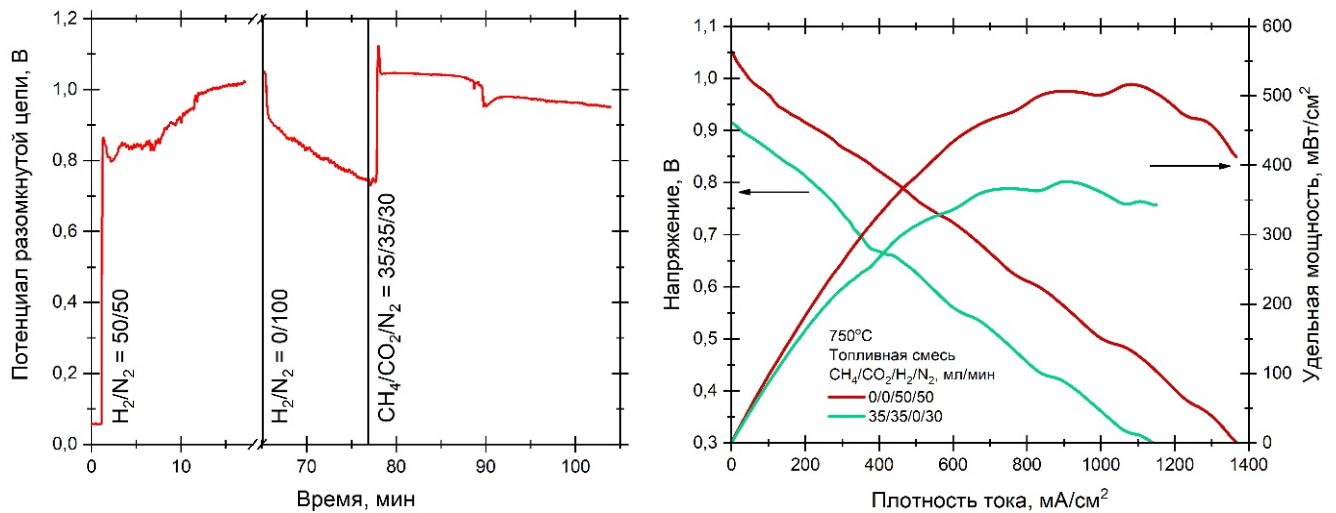


Рисунок 4.11 – Временная зависимость напряжения разомкнутой цепи при переходе с азотно-водородной газовой смеси на трёхкомпонентную топливную смесь (слева) и вольтамперные и мощностные характеристики (справа) модельного ТОТЭ с поддерживающим анодом.

На рисунке 4.11 справа приведены вольтамперные и мощностные характеристики топливного элемента с несущей керметной подложкой в зависимости от подаваемой топливной смеси. Хорошо заметно, что переход к метан-содержащей топливной смеси ведёт к увеличению общего сопротивления ТОТЭ, что в свою очередь приводит к значительному ухудшению мощностных характеристик (более чем в 1,5 раза). Увеличение общего сопротивления топливного элемента также отображается в росте поляризационной составляющей годографов импеданса в зависимости от времени, прошедшего с начала углекислотной конверсии (рисунок 4.12). Происходит как увеличение каталитической составляющей поляризационного сопротивления, так и диффузионных потерь.

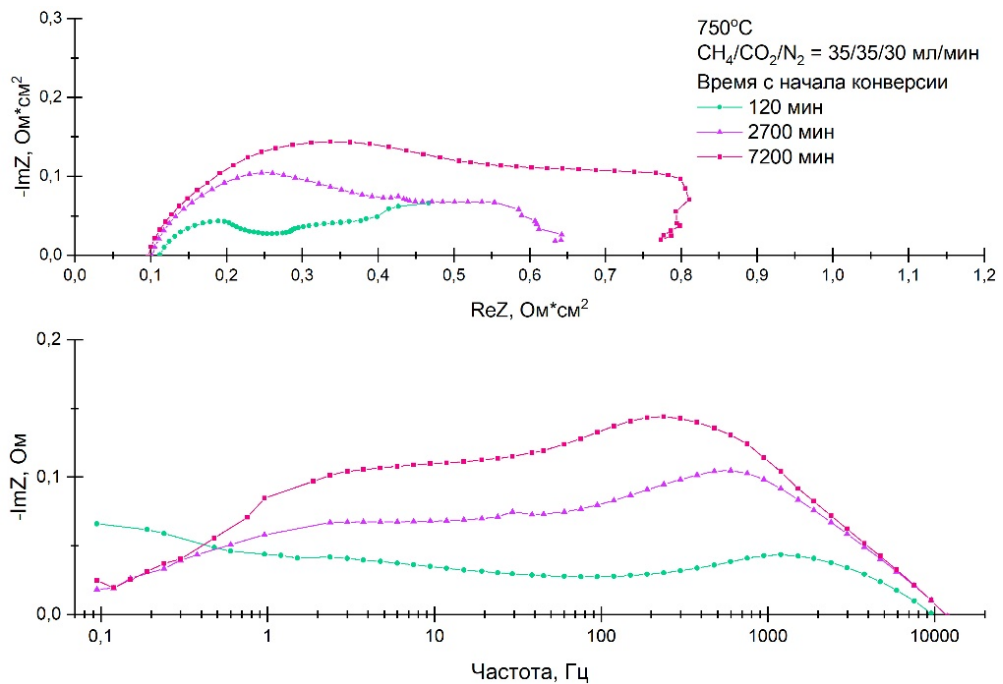


Рисунок 4.12 – Импедансные спектры модельного ТОТЭ с несущей керметной подложкой в процессе углекислотной конверсии при температуре 750 °С в зависимости от времени, прошедшего с начала подачи топливной смеси (вверху – координаты Найквиста, внизу – координаты Боде).

4.2.2 *Ex-situ* исследования поверхности анода ТОТЭ после продолжительной работы в режиме углекислотной конверсии метана

Зауглераживание ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции

Были измерены *ex-situ* спектры КРС с поверхности топливного электрода после длительной выдержки полуэлемента электролит-поддерживающей конструкции в режиме углекислотной конверсии (рисунок 4.13). На спектре хорошо детектируются уже несколько карбоновых линий: D-линия (1367 cm^{-1}), G- линия (1582 cm^{-1}) и G' или 2D-линия (2707 cm^{-1}) [189-191]. Также можно наблюдать ряд широких линий, отвечающих второму порядку колебаний в углероде. Наличие G-линии свидетельствует о росте упорядоченного графита

на поверхности никелевого катализатора. При этом сохраняется высокая степень дефектности структур, что подтверждается наличием D-линии.

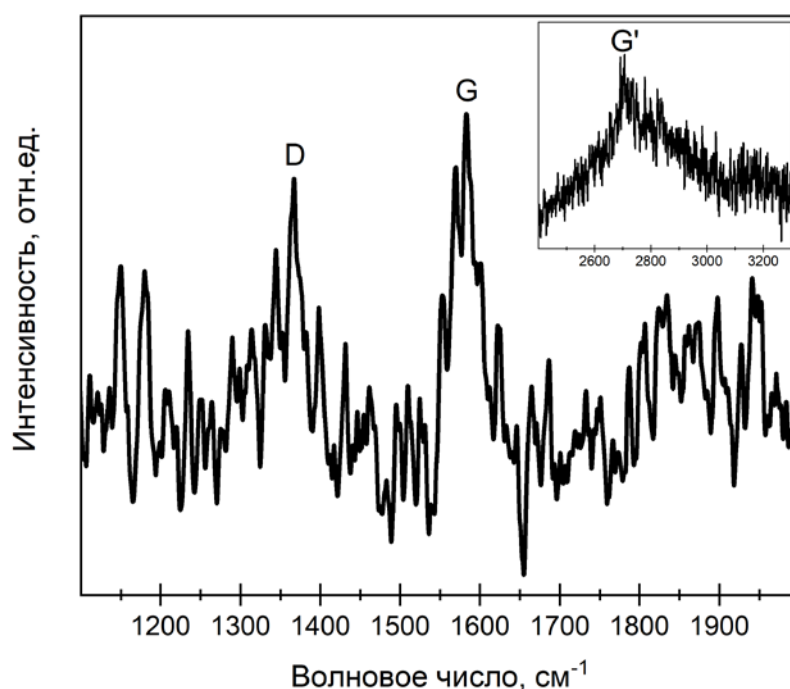


Рисунок 4.13 – Спектр КРС, полученный *ex-situ* с поверхности полуэлемента электролит-поддерживающей конструкции после углекислотной конверсии метана. Вставка – дальний регион спектра КРС.

Наличие углеродных отложений разного строения подтверждается также данными СЭМ. При детальном рассмотрении участка анода (рисунок 4.14 внизу) можно заметить, что зерна никеля сильно укрупнились, структура зерна стала «рыхлой», на поверхности образовались наросты, детектируемые как графит, и небольшое количество углеродных нанотрубок. Стоит отметить, что зёрна 8YSZ не претерпели значительных изменений в процессе работы топливного элемента. Наличие углерода в топливном электроде также подтверждается данными энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (результаты анализа приведены в таблице 4.3).

При этом на рисунке 4.14 (сверху) видно, что после длительного воздействия углеродсодержащего топлива на топливный элемент происходит разрушение топливного электрода по всей его толщ. Появляются несвязные области,

в которых потерял контакт между зёрнами стабилизированного диоксида циркония.

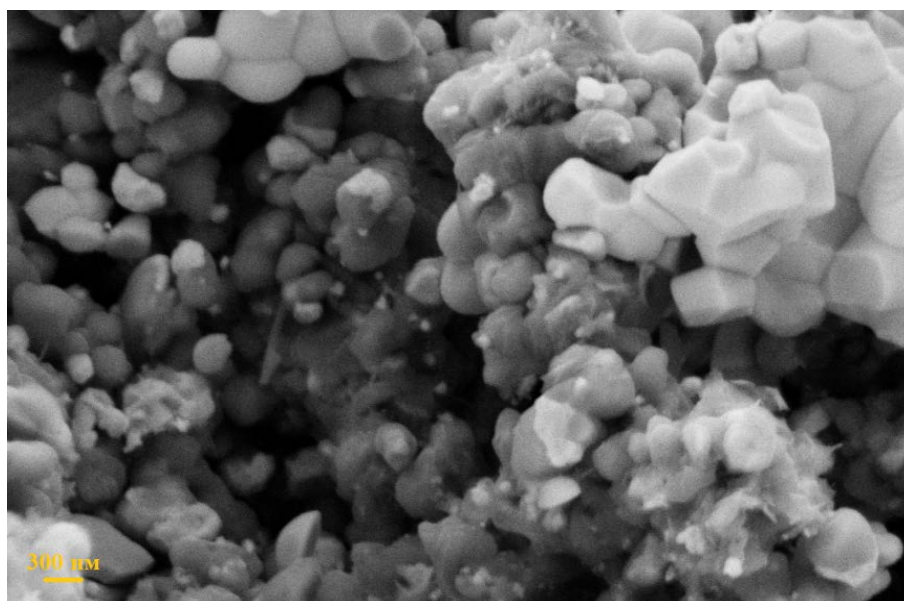


Рисунок 4.14 – СЭМ-изображение полуэлемента электролит-поддерживающей конструкции после работы в режиме углекислотной конверсии метана. Сверху – поверхность, снизу – поперечное сечение.

Таблица 4.3 – Результаты энергодисперсионного анализа поверхности электролит-поддерживающего ТЭ после выдержки в углеродсодержащих средах. В качестве значений выбрано усредненное значение из нескольких измеренных спектров.

Элемент	С	О	Ni	Zr	Sc
После топливной смеси $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 35/15$					
Топливный элемент (вес. %)	2,9	17,2	41,2	38,7	-
После топливной смеси $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2 = 35/35/30$					
Топливный элемент (вес. %)	34,8	13,3	15,5	34,3	2,1
Полуэлемент (вес. %)	37,6	12,2	18,2	29,6	2,4

Зауглераживание в ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции

При изучении с помощью оптического микроскопа поверхности топливного элемента анод-поддерживающей конструкции после длительной работы в углеводородном топливе обнаруживаются тёмные области – точки, полосы, наросты (фотография на рисунке 4.15), а также свободные «чистые» поверхности. Для установления природы этих областей проводились как исследования спектров КРС, так и исследования с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализа.

С поверхности полуэлемента анод-поддерживающей конструкции после работы в углеродсодержащем топливе были получены два типа спектров КРС (рисунок 4.16) – с тёмных областей (см. фотографии на рисунке 4.15) и с внешне свободной поверхности. Заметно, что спектры отличаются между собой: для тёмных областей на поверхности характерно появление D' и D'' – линий 2го порядка в спектре КРС. Наличие D-линии говорит о наличии дефектов в структуре углерода.

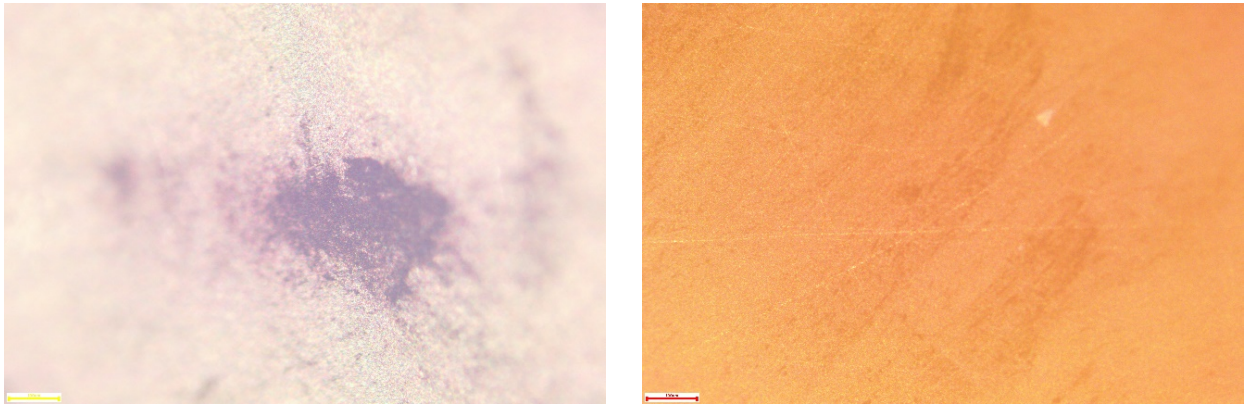


Рисунок 4.15 – Фотографии поверхности полуэлемента анод-поддерживающей конструкции после работы в углеродсодержащем топливе, полученные с помощью оптического микроскопа. Слева – «тёмное пятно», справа – «тёмные полосы на поверхности».

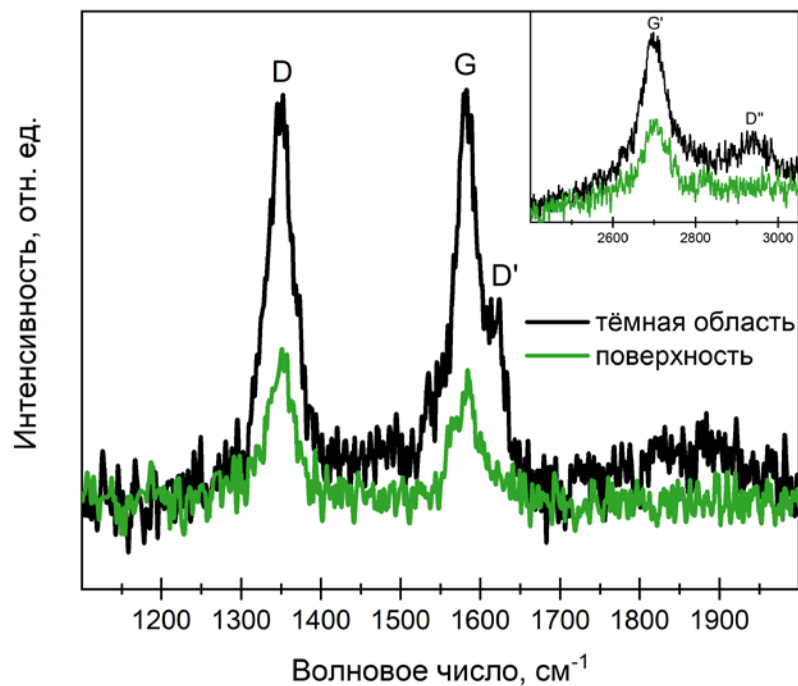


Рисунок 4.16 – Спектры КРС, полученные *ex-situ* с чистой поверхности и тёмной области на поверхности полуэлемента анод-поддерживающей конструкции. Вставка – отдалённый регион волновых чисел.

На основании лишь полученных спектров КРС сложно судить о виде углеродных отложений на поверхности топливного элемента. Однако с помощью

тройной диаграммы состояния С-О-Н₂ (рисунок 4.17) можно предсказать вид углеродных отложений, которые образуются на топливном электроде при заданном составе топливной смеси и температуре [185-186].

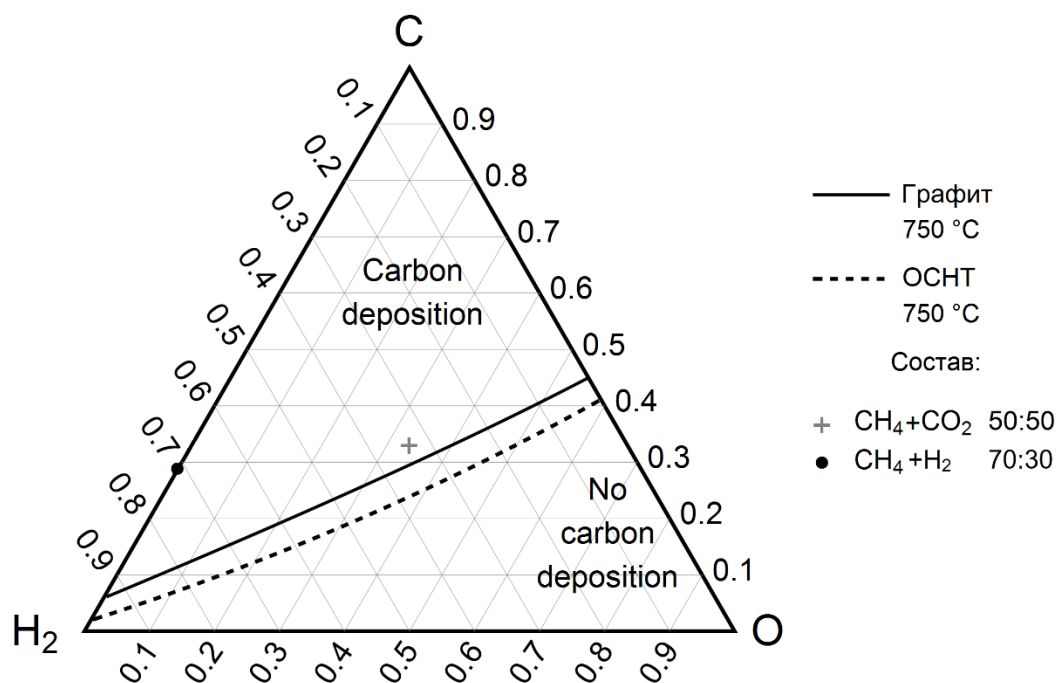


Рисунок 4.17 – Применение тройной диаграммы С-О-Н₂ для углекислотного риформинга метана (крест) и разбавленной увлажненной водород-метановой смеси (чёрный кружок). Сплошная линия – граница выпадения графита, прерывистая – ОСНТ – граница выпадения одностенных нанотрубок [185-186].

На диаграмму нанесены изотермические линии, представляющие собой равновесные газовые смеси, которые находятся в термодинамическом равновесии с твёрдым углеродом. Область над сплошной линией соответствует топливным смесям, которые ведут к образованию графитных отложений на поверхности керметного анода. Лежащая ниже прерывистая линия (ОСНТ) соответствует границе выпадения одностенных нанотрубок.

Таким образом, исследуемые газовые смеси (крест и точка на диаграмме) при температуре 750 °C и давлении 1 атм. находятся в области потенциального образования углерода в виде графита. Однако, необходимо также учитывать

кинетику протекающей реакции, которая может приводить к результатам, отличным от термодинамических представлений.

На основании анализа литературных данных [189-191] можно предположить, что несмотря на термодинамические ожидания, полученные спектры поверхности анода (рисунок 4.16) являются спектрами колебаний одновременно в графите и углеродных нанотрубках. В таблице 4.4 приведены расчёты положений D, G и D' – линий, их полуширины, а также отношение интенсивностей $R = I_D/I_G$. Данные значения были получены с помощью аппроксимации функцией Лоренца.

Таблица 4.4 – Частоты, полуширины и соотношения интенсивностей линий углерода для различных образцов.

	D-линия	G-линия	D'-линия	ΔD	ΔG	$R = I_D/I_G$
ESC ПЭ	1366	1582	-	24,8	48,2	0,828
ASC ТОТЭ	1350	1583	1619	50,5	29,5	0,693
ASC ПЭ тёмная обл.	1349	1582	1621	40,3	35,9	0,971
ASC ПЭ поверхность	1351	1584	-	39,1	28,2	1,127

Исследования поверхности модельного ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции после ресурсных испытаний в режиме углекислотной конверсии методом КР-спектроскопии также показывают наличие обеих линий упорядоченного и разупорядоченного углерода (рисунок 4.18). При этом, соотношение интенсивностей линий I_D/I_G составляет 0,693, что говорит о доминировании упорядоченных структур углерода.

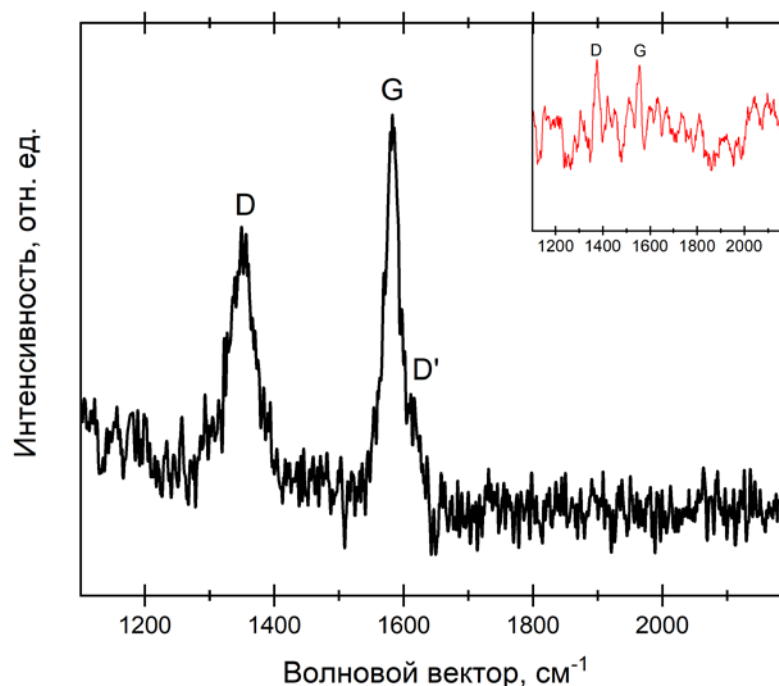


Рисунок 4.18 – Спектры КРС, полученные *ex-situ* с поверхности модельного образца ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции после ресурсных испытаний в режиме углекислотной конверсии, вставка – спектр КРС после краткосрочного воздействия углеродсодержащего топлива.

Из микрофотографий поперечного сечения модельного образца (рисунок 4.19) можно видеть структурные изменения в керметном аноде после работы ТЭ в УВ топливе. После работы в углеродсодержащем топливе происходит измельчение зёрен стабилизированного диоксида циркония. При этом зёрна никеля укрупняются, по всей толще происходят изменения морфологии зерна, появляются наросты углерода. При приближении к свободной поверхности (рисунок 4.19 а) наблюдается появление центров зарождения углеродных нанотрубок с «прорастанием» их в сторону газовой фазы. Это объясняет неоднозначность полученных спектров КРС с поверхности топливных элементов анод-поддерживающей конструкции (рисунок 4.18). По-видимому, в изучаемое поле попадают как частицы дефектного графита, так и углеродные нанотрубки.

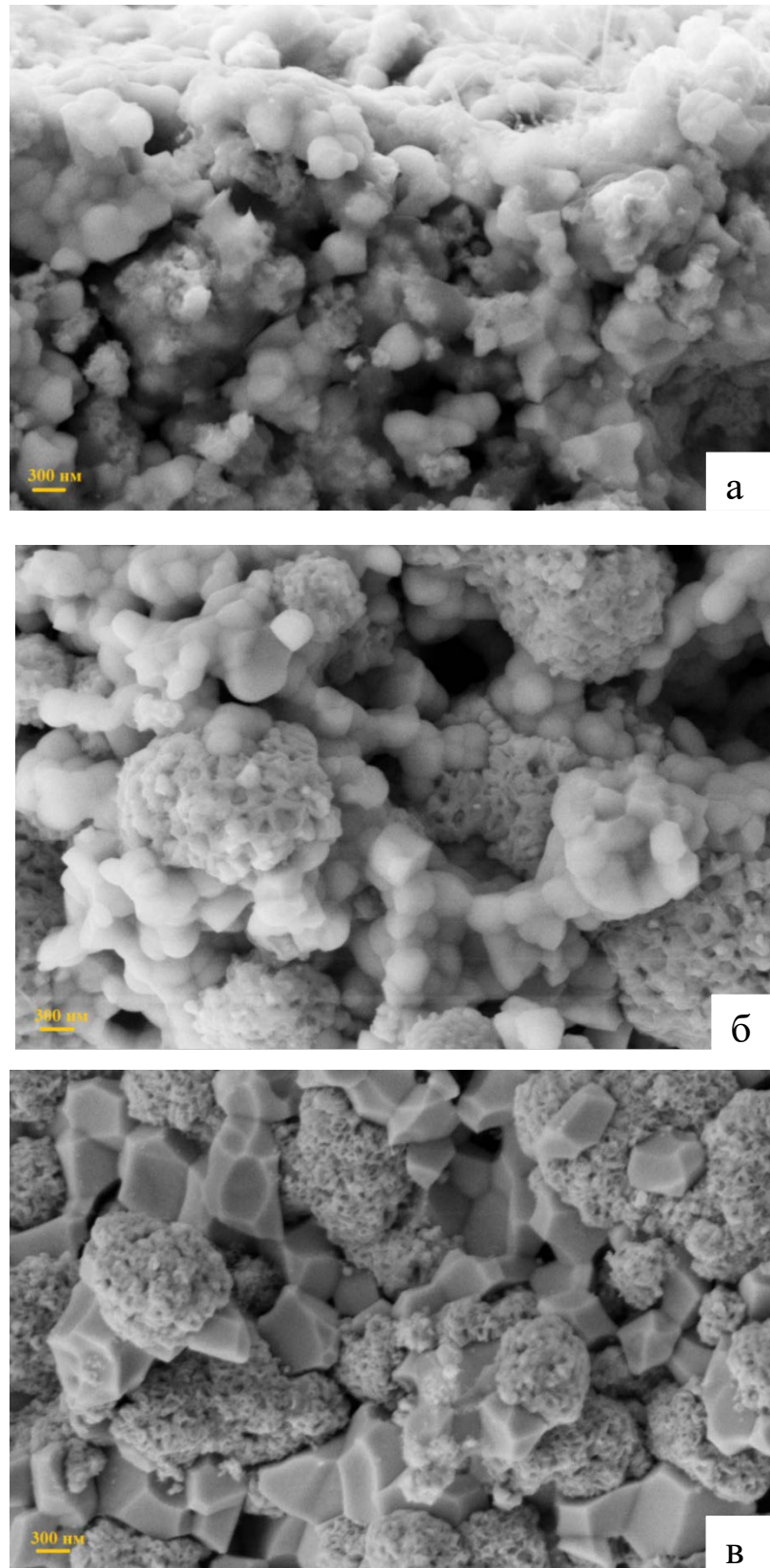


Рисунок 4.19 – СЭМ-изображение поперечного сечения ТЭ анод-поддерживающей конструкции после работы в углерод-содержащем топливе (увеличение 50000х). а – под поверхностью, б – середина ТЭ, в – граница анод|электролит.

При ближайшем рассмотрении поверхности полуэлемента анод-поддерживающей конструкции после работы в режиме углекислотной конверсии можно обнаружить области с большими агломератами углеродных нанотрубок (рисунок 4.20), которые соответствуют тёмным «пятнам» на рисунке 4.15. Результаты энергодисперсионного анализа поверхности топливного элемента (таблица 4.5) также указывают на присутствие большого количества углеродных отложений по всей поверхности ТОТЭ.

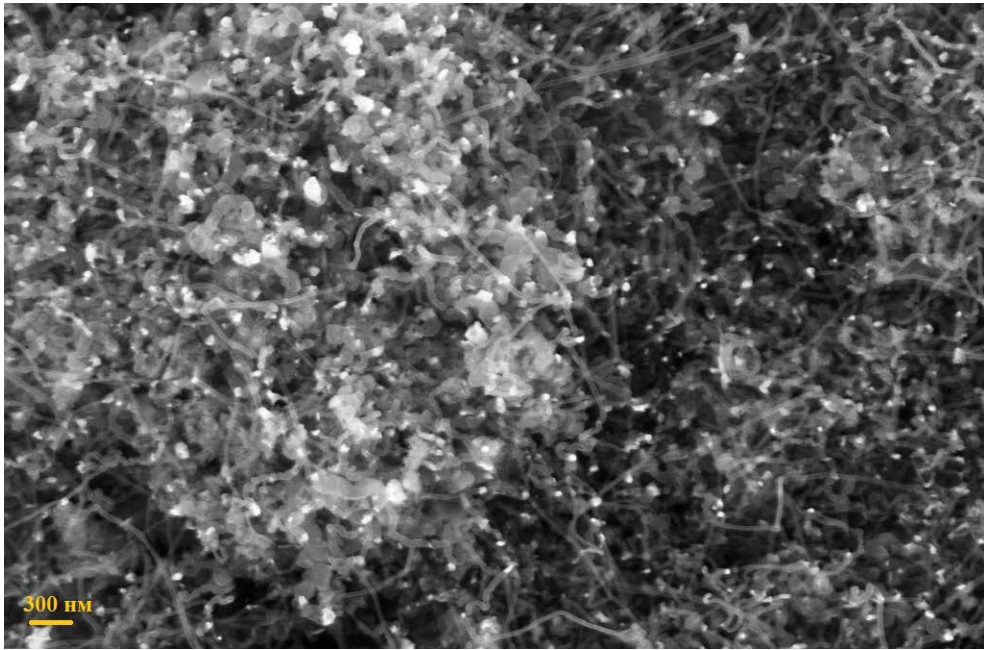


Рисунок 4.20 – СЭМ-изображение поверхности ТЭ анод-поддерживающей конструкции после работы в углеродсодержащем топливе.

Таблица 4.5 – Результаты энергодисперсионного анализа поверхности анод-поддерживающего ТЭ.

	С	О	Ni	Zr
Тёмная область на поверхности (вес. %)	31,99	13,47	27,21	27,34
Чистая поверхность (вес. %)	21,26	14,53	33,11	31,10

4.3 Выводы по главе 4

Была изучена углекислотная конверсия на полуэлементах и модельных ТОТЭ электролит- и анод- поддерживающей конструкции. Установлено, что достаточно толстая несущая керметная подложка (350 мкм) положительно влияет на генерацию синтез-газа в процессе углекислотной конверсии в сравнении с образцами с поддерживающей мембраной твёрдого электролита. Так, выход H_2 увеличивается более чем в 1,5 раза в случае модельных топливных элементов 2го поколения. При этом, показания для модельных ТОТЭ оказываются ниже за счёт уменьшения активной площади керметного анода.

Также установлено, что импрегнация топливных элементов диоксидом церия позволяет как улучшить показания выхода по синтез-газу, так и увеличить продолжительность генерации водорода.

В результате исследований паровой конверсии (3 % воды) на образцах с поддерживающей мембраной твёрдого электролита показано, что добавление метана к водород-азотной смеси ведёт к деградации характеристик топливного элемента, очевидно связанной с микроструктурными изменениями.

Впервые благодаря специальной геометрии образцов в сочетании с прозрачной монокристаллической мембраной и *in-situ* исследованиям методом КР-спектроскопии было обнаружено образование углеродных отложений на внутренней границе анод|электролит. Были получены спектры КРС внутреннего интерфейса анода топливного электрода, на которых чётко прослеживается широкая линия разупорядоченного углерода (D-линия). Отсутствие других углеродных линий говорит о росте разрозненных «островков» графита на поверхности зёрен никель. Данные предположения подтверждаются данными со сканирующего электронного микроскопа.

Также установлено, что длительная выработка синтез-газа путём углекислотной конверсии ведёт к значительному образованию углеродных

отложений по всей толщине как в случае тонкого слоя керметного анода, так и в случае толстого несущего топливного электрода. С помощью анализа СЭМ-изображений и *ex-situ* спектров КРС поверхности топливного электрода показано, что, во-первых, происходит рост инкапсулирующего углерода (графит) на зёрнах никеля, во-вторых, при приближении к свободной поверхности наблюдается появление центров зарождения углеродных нанотрубок с «прорастанием» их в сторону газовой фазы. На поверхности керметного анода также обнаруживаются места агломерации углеродных нанотрубок, которые детектируются на спектрах КРС как смесь графитового остова и углеродных нанотрубок.

Заключение

Диссертационная работа посвящена исследованию механизмов токогенерирующих реакций, изучению внутренней конверсии и условий деградации топливного электрода ТОТЭ.

В процессе выполнения работы были получены следующие результаты:

1. Предложен способ изготовления модельных ТОТЭ электролит- и анод-поддерживающей конструкции особой геометрии (торообразный катод, прозрачная монокристаллическая и тонкоплёночная поликристаллическая анионная мембрана) для проведения оптических исследований. Показано, что пропускание света монокристаллическим электролитом составляет более 75 %, а тонкоплёночным электролитом – более 95 %, что позволяет успешно проводить оптические исследования методом КР-спектроскопии.

2. Проведено дооборудование существующей комбинационной установки системой проточного газового анализа и объёмным расходомером потока газов для анализа продуктов реакции в топливной камере.

3. Создана и апробирована методика получения и обработки высокотемпературных спектров КРС, полученных *in-situ* в процессе работы ТОТЭ.

4. Показана возможность получать анодное перенапряжение путём расчётов данных КР-спектроскопии, при этом получаемые с помощью оптического метода значения сопротивлений для образцов с несущим электролитом соответствуют поляризационному сопротивлению топливного электрода, отвечающему кинетике протекания реакции.

5. Установлено, что в случае образцов с тонкоплёночным электролитом, сопротивление, полученное с помощью КР-спектроскопии, отвечает общему поляризационному сопротивлению топливного электрода.

6. При помощи исследования влияния рабочих условий ТОТЭ на спектры КРС показано, что наиболее вероятным механизмом токогенерирующей реакции

является так называемый oxygen spillover, при котором ионы кислорода подходят к трёхфазной границе, а реакция с адсорбированными атомами водорода происходит на поверхности керметного анода ТОТЭ.

7. Показано, что работа ТОТЭ в углеводородных смесях ведёт к осаждению углерода на зёрна никеля по всей толщине топливного электрода. Впервые с помощью КР-спектроскопии было зафиксировано образование углеродных отложений на внутренней границе анод|электролит в виде инкапсулирующего углерода.

Результаты исследований, выполненных в диссертационной работе, изложены в четырёх публикациях, индексируемых в системах Web of Science, Scopus, РИНЦ. Кроме того, в процессе работы был получен патент на полезную модель: №189528, «Мембранно-электродный блок ТОТЭ для оптических исследований с тонкопленочным электролитом», С.И. Бредихин, Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, Г.М. Елисеева, И.В. Ионов, А.А. Соловьев.

Список использованных сокращений и обозначений

Сокращение	Расшифровка
ТОТЭ	Твердооксидный топливный элемент
КРС	Комбинационное рассеяние света
КР-спектроскопия	Спектроскопия комбинационного рассеяния света
8YSZ	$Zr_{0,84}Y_{0,16}O_{1,92}$ материал анионного проводника ZrO_2 , допированный 8 мол.% Y_2O_3
LSM	Катодный материал состава $(La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,95}MnO_{3\pm\delta}$
GDC	Анионный проводник состава $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,9}$
10Sc1CeSZ	Материал анионного проводника 10 мол.% Sc_2O_3 + 1 мол.% CeO_2 + 89 мол.% ZrO_2
LSCF	Катодный материал состава $(La_{0,6}Sr_{0,4})_{0,97}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$
ПЭ	Полуэлемент
ТЭ	Топливный элемент
МЭБ	Мембранно-электродный блок, состоящий из катода и анода, разделённых мембраной твёрдого электролита
ESC	Electrolyte-supported cell (топливный элемент с поддерживающим электролитом)
ASC	Anode-supported cell (топливный элемент с поддерживающим анодом)
Кермет	Композит, состоящий из керамической и металлической фаз
ВАХ	Вольт-амперная характеристика
ТФГ	Трёхфазная граница
ОВР	Окислительно-восстановительная реакция
РОВ	Реакция окисления водорода

РВК	Реакция восстановления кислорода
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
ЭУ	Энергоустановка
КТР	Коэффициент термического расширения
КПД, η	Коэффициент полезного действия
УВ	Углеводороды
НРЦ	Напряжение разомкнутой цепи
РЗЭ	Редкоземельный элемент
СРЕ	Элемент постоянного сдвига фаз (constant phase element)
УВ	Углеводороды
ОСНТ (SWCNTs)	Одностенные нанотрубки (Single-walled carbon nanotubes)

Список литературы

1. Иванов-Шиц, А.К. Ионика твёрдого тела. в 2 т. Том I / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин– СПб: Издательство СПбГУ, 2000. – 616с.
2. Иванов-Шиц, А.К. Ионика твёрдого тела. в 2 т. Том II. / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин– СПб: Издательство СПбГУ, 2009. – 999с.
3. Minh, N.Q. Science and Technology of Ceramic Fuel Cells / N.Q. Minh, T. Takahashi // Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1995. – P. 366
4. Елисеева, Г.М. Влияние токовой нагрузки и состава топливной атмосферы на химический потенциал кислорода в Ni-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₂ аноде ТОТЭ: магистерская диссертация. ИФТТ РАН, Черноголовка, 2019. – 55 с.
5. Stambouli, A.B. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy / A.B. Stambouli, E. Traversa // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2002. – Vol. 6 – P. 433–455.
6. Гамбург, Д.Ю. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: Справ. изд. / Д.Ю. Гамбург, В.П. Семенов, Л.Н. Смирнова; Под ред. Д.Ю. Гамбурга, Н.Ф. Дубовкина. – М.: Химия, 1989. – 672 с.
7. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. — 2 изд., испр. и перераб. — М.: Химия, КолосС, 2006. — 672 с.
8. Чеботин, В.Н. Электрохимия твёрдых электролитов / В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев– М: Издательство «Химия», 1978. – 312с.
9. Singhal, S.C. High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications / S.C. Singhal, K. Kendall. – Elsevier, Oxford, 2003. – P. 229.
10. Bove, R. Modeling solid oxide fuel cell operation: Approaches, techniques and results / R. Bove, S. Ubertini. – Springer Dordrecht. – 2008. – P. 395.
11. Yamamoto, O. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects / O. Yamamoto // Electrochimica Acta. – 2000. – Vol. 45, № 15-16. – P. 2423 -2435.

12. Kharton, V.V. Solid State Electrochemistry. I: Fundamentals, Materials and their Applications / V.V. Kharton. – Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2009. – P. 530.
13. Appleby, A.J. Fuel cell technology: Status and future prospects / A.J. Appleby // Energy. – 1996. – vol. 21, №7/8. – P. 521–653.
14. Badwal, S.P.S. Solid oxide electrolyte fuel cell review. / S.P.S. Badwal, K. Foger // Ceramics Int. – 1996. – vol. 22, №3. – P. 257– 265.
15. Solid oxide fuel cells: materials properties and performance / J.W. Fergus, R. Hui, X. Li [et.al.]. – CRC Press, Boca Raton, 2009. – P. 314.
16. Singh, M. Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges / M. Singh, D. Zappa, E. Comini // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46 – P. 27643-27674.
17. Cycle analysis of planar SOFC power generation with serial connection of low and high temperature SOFCs / T. Araki, T. Ohba, S. Takezawa [et.al.] // Journal of Power Sources. – 2006. – Vol. 158 – P. 52–59.
18. Operating characteristics of a 5kW class anode-supported planar SOFC stack for a fuel cell/gas turbine hybrid system / T.-H. Lim, R.-H. Song, D.-R. Shin [et.al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2008. – Vol. 33 – P. 1076 – 1083.
19. Tan, K.H. Coating layer and influence of transition metal for ferritic stainless steel interconnector solid oxide fuel cell: A review / K.H. Tan, H.A. Rahman, H. Taib // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44 – P. 30591-30605.
20. Materials properties database for selection of high-temperature alloys and concepts of alloy design for SOFC applications / Z.G. Yang, J.W. Stevenson, D.M. Paxton, [et al.] – USA: Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), 2002. – 74 p.
21. Brinkman, K. Solid oxide fuel cells and membranes. / K. Brinkman, K. Huang. – Special section: Energy, Aiche, 2016. – P. 44-49
22. Ceramic Membranes Based on Scandium-Stabilized ZrO₂ Obtained by Tape Casting / O.V. Tiunova, O.Yu. Zadorozhnaya, Yu.K. Nepochatov [et.al.] // Technique Russian Journal of Electrochemistry. – 2014. -Vol. 50, №8. – P. 719-724.

23. Optimization of the Processing of 8-YSZ Powder by Powder Injection Molding for SOFC Electrolytes / T. Jardiel, M.E. Sotomayor, B. Levenfeld, A. Va´rez. // *International Journal Applied. Ceramic Technology*. – 2008. – Vol. 5, №6. – P. 574–581.
24. Fabrication of high-quality electrode films for solid oxide fuel cell by screen printing: A review on important processing parameters / N.A. Baharuddin, N.F. Abdul Rahman, H. Abd. Rahman [et.al.] // *International Journal of Energy Research*. – 2020. – Vol. 44, №11. – P. 8296– 8313.
25. Fabrication and Characterization of Miniaturized SOFC by Colloidal Process. / E.O. Oh, H. Kim, D.C. Baek [et.al.] // *ECS Transactions* – 2007. – Vol. 7, №1. – P. 743.
26. Pikalova, E.Yu. Electrophoretic deposition in the solid oxide fuel cell technology: Fundamentals and recent advances / E.Yu. Pikalova, E.G. Kalinina. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2020. – Vol. 116 – P. 10944.
27. Yang, Y. A review on the preparation of thin-film YSZ electrolyte of SOFCs by magnetron sputtering technology / Y. Yang, Y. Zhang, M. Yan. // *Separation and Purification Technology*. – 2022. – Vol. 298, №8. – P. 121627.
28. Cathodic electrochemical deposition: a new strategy to enhance the activity and stability of silver cathodes for thin-film solid oxide fuel cells / H. Kim, H.G. Seo, Y. Choi [et.al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2020. – Vol. 8, №29. - P. 14491.
29. Thermal plasma spraying for SOFCs: Applications, potential advantages, and challenges / R. Hui, Z. Wang, O. Kesler [et.al.] // *Journal of Power Sources*. – 2007 – Vol. 170, №2. – P. 308-323.
30. Fergus, J.W. Materials challenges for solid-oxide fuel cells / J.W. Fergus // *J. Power Sources*. – 2007 – Vol. 59. – P. 56-62.
31. Nernst, W. Uber die elektrolytische Leitung Fester Korper bei sehr hohen Temperaturen / W. Nernst // *Z. Elektrochem*. – 1899. – Vol. 6. – P. 41-43.
32. Pascual, C. Subsolidus phase equilibria and ordering in the system ZrO_2 – Y_2O_3 / C. Pascual, P. Duran // *J. Amer. Ceram. Soc*. – 1983. – Vol.66, №1. – P. 23-27.
33. Suzuki, Y. Phase transition temperature of ZrO_2 - Y_2O_3 solid solutions (2.4– 6 mol% Y_2O_3) / Y. Suzuki // *Solid State Ionics*. – 1997. – Vol. 95, №3-4. – P. 227.

34. Абоимов, М.А. Исследование фазовых переходов в кристаллах частично стабилизированного диоксида циркония / М.А. Абоимов, М.А. Борик, Г.А. Гогоци и др. // Неорган. материалы. – 1997. – Т.33, №3. – С. 344-351.
35. Strickler D.W. Ionic Conductivity of Cubic Solid Solutions in the System CaO—Y₂O₃—ZrO₂ / D.W. Strickler, W.G. Carlson // J. Am. Ceram. Soc. – 1964. – Vol. 47, №3. – P. 122-127.
36. Review of Progress in High Temperature Solid Oxide Fuel Cells / S.P.S. Badwal, S. Giddey, C. Munnings [et.al.] // Journal of the Australian Ceramics Society Volume. – 2014. – Vol. 50, №1. – P. 23-37.
37. Kharton, V.V. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review / V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson // Solid State Ionics. — 2004. – Vol. 174, №1. – P. 135-149.
38. Structure and Transport Properties of Zirconia-Based Solid Solution Crystals Co-Doped with Scandium and Cerium Oxides Russian. / D.A. Agarkov, M.A. Borik, S.I. Bredikhin [et.al.] // Journal of Electrochemistry. – 2018. – Vol. 54, №6. – P. 459-463.
39. Structure and transport properties of zirconia crystals codoped by scandia, ceria and yttria / D.A. Agarkov, M.A. Borik, S.I. Bredikhin [et.al.] // Journal of Materiomics. – 2019. – Vol. 5. – P. 273-279.
40. ZrO₂-Sc₂O₃ solid electrolytes doped with Yb₂O₃ or Y₂O₃ / E.E. Lomonova, D.A. Agarkov, M.A. Borik [et.al.] // Russian Journal of Electrochemistry. – 2020. – Vol. 56. – P. 118-123.
41. Phase Stability and Transport Properties of (ZrO₂)_{0.91-x}(Sc₂O₃)_{0.09}(Yb₂O₃)_x Crystals (x = 0–0.01) / M. Borik, G. Korableva, A. Kulebyakin [et.al.] // Crystals. – 2021. – Vol. 11. – P. 83-87.
42. Ricken, M. Specific heat and phase diagram of nonstoichiometric ceria (CeO_{2-x}) / M. Ricken, J. Nolting, I. Riess // Journal of Solid State Chemistry. – 1984. – Vol. 54. – P. 89.
43. Steele, B.C.H. Appraisal of Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2} electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C / B.C.H. Steele // Journal Solid State Ionics. – 2000 – Vol. 129, №1-4. – P. 95- 110.

44. Hohnke, D.K. Ionic conduction in doped oxides with the fluorite structure / D.K. Hohnke // *Solid State Ionics*. – 1981. – Vol. 5. – P. 531-534.
45. Zha, S.W. Effect of Gd (Sm) Doping on Properties of Ceria Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells / S.W. Zha, C.R. Xia, G.Y. Meng // *J. Power Sources*. – 2003. – Vol. 115. – P. 44-48.
46. Ionic conductivity of high-purity Gd-doped ceria solid solutions / T.S. Zhang, J. Ma, H. Cheng, S.H. Chan // *Materials Research Bulletin*. – 2006. – Vol. 41, №3. – P. 563- 568.
47. Intermediate-temperature ionic conductivity of ceria-based solid solutions as a function of gadolinia and silica contents / T.S. Zhang, J. Ma, S.H. Chan [et.al.] // *Solid State Sciences*. – 2004. – Vol. 6, №6. – P. 565-572.
48. Высокотемпературный электролиз газов / Перфильев М.В [и др.] – М.: Наука, 1988. – 229 с.
49. Goodenough, J.B. Oxide-Ion Electrolytes / J.B. Goodenough // *Annual Review of Materials Research*. – 2003. – Vol. 33. – P. 91–128.
50. Goedickemeier, M. Engineering of Solid Oxide Fuel Cells with Ceria-Based Electrolytes / M. Goedickemeier, L.J. Gauckler // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1998. – Vol. 145. – P. 414-421.
51. Atkinson, A. Chemically-induced stresses in gadolinium-doped ceria solid oxide fuel cell electrolytes. / A. Atkinson / *Solid State Ionics*. – 1997 – Vol. 95. – P. 249-258.
52. Изготовление мембранно-электродных блоков твердооксидных топливных элементов методом совместного спекания электродов при повышенных температурах. / И.Н. Бурмистров, Д.А. Агарков, Е.В. Коровкин [и др.] // *Электрохимия*. – 2017. – Т. 53, № 8. – С. 980-986.
53. Murray, E.P. (La,Sr)MnO₃-(Ce, Gd)O_{2-x} composite cathodes for solid oxide fuel cells. / E.P. Murray, S.A. Barnett // *Solid State Ionics*. – 2001. – Vol. 143. – P. 265.
54. Electrochemical Properties of Composite Cathode Materials Pr_{1.95}La_{0.05}CuO₄–Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells / N.V. Lyskov, M.Z. Galin, N.B. Kostretsova [et.al.] // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2018. – Vol. 54, № 6. – P. 527-532.

55. 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 – P. 1367- 1391.
56. Zhu W.Z. A Review on the Status of Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells. / W.Z. Zhu, S.C. Deevi // *Materials Science and Engineering*. – 2003. – Vol. 362, № 1- 2. – P. 228-239.
57. Cubic-stabilized zirconia and alumina composites as electrolytes in planar type solid oxide fuel cells. / M. Mori, T. Abe, H. Itoh H [et.al.] // *Solid State Ionics*. – 1994 – Vol. № 3-4. – P. 157-164.
58. 5 mol % TiO₂-doped Ni-YSZ anode cermets for solid oxide fuel cells. / D. Skarmoutsos, A. Tsoga, A. Naoumidis, P. Nikolopoulos // *Solid State Ionics*. – 2000. – Vol. 135, № 1-4. – P. 439-444.
59. Jiang, S.P. A review on anode materials development in solid oxide fuel cells. / S.P. Jiang, S.H. Chan // *Journal of Materials Science*. – 2004. – Vol. 39, №14. – P. 4405- 4439.
60. Sun, C. Recent anode advances in solid oxide fuel cells. / C. Sun, U. Stimming // *Journal Power Sources*. – 2007. – Vol. 171, №2. – P. 247-260.
61. Microstructure↔Property Relationships of Ni:ZrO₂ Anodes / W. Huebner, H.U. Anderson, D.M. Reed [et al.] // *ECS Proceedings Volumes*. – 1995. – Vol. 1995-1, №1. – P. 696-705.
62. Ni-YSZ porous cermets: microstructure and electrical conductivity / A. Tintinelli, C. Rizzo, G. Giunta [et al.] // *Proceedings of the first European Solid Oxide Fuel Cells Forum*. – Lucerne, Switzerland, 1994. – Vol. 1. – P. 455–464.
63. Badwal, S.P.S. *Science and Technology of Zirconia V* / S.P.S. Badwal, M.J. Bannister, R.H.J. Hannink. – Basel: Technomic Publishing Company – 1993., P. 652.
64. Tofield, B.C. Oxidative Nonstoichiometry in Perovskites, an Experimental Survey; the Defect Structure of an Oxidized Lanthanum Manganite by Powder Neutron

- Diffraction / B.C Tofield, W.R. Scott // *Journal of Solid State Chemistry* – 1974. – Vol. 10, №3. – P.183-194.
65. Nonstoichiometry and thermochemical stability of the perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ / J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Naraya, T. Sasamoto // *Solid State Ionics*. – 1991. – Vol. 49. – P. 111-118.
66. Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ / J. Mizusaki, N. Mori, H. Takai, Y. Yonemura [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2000. – Vol. 129, №1-4. – P. 163-177.
67. Electronic conductivity, Seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / J. Mizusaki, Y. Yonemura, H. Kamata [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2000. – Vol. 132, №3-4. – P. 167-180.
68. Lattice creation and annihilation of $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ caused by nonstoichiometry change / S. Miyoshi, J-O. Hong, K. Yashiro [et al.] // *Solid State Ionics* – 2002. -Vol. 154-155. – P. 257-263.
69. Kuo, J.H. 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, №1. – P. 55-63.
70. Fuel Cell Handbook / EG&G Technical Services, Inc. – Morgantown.: U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory, 2004. – 427 p.
71. Srilomsak, S. Thermal Expansion Studies on Cathode and Interconnect Oxides / S. Srilomsak, D. P. Schilling, H. U. Anderson // *ECS Proceedings Volumes*. – 1989. – Vol. 1989-11. – P. 129–40.
72. Sun, C. Recent anode advances in solid oxide fuel cells / C. Sun, U. Stimming // *Journal of Power Sources* – 2007 – Vol.171. – P. 247-260.
73. Adler, S. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes / S. Adler // *Chemical Reviews* – 2004. – Vol.104, №10. – P. 4791-4843.
74. Worldwide SOFC Technology Overview and Benchmark / L. Blum, W.A. Meulenber, H. Nabelek, R. Steinberger-Wilckens // *International Journal of Applied Ceramic Technology* – 2005. - Vol. 2, №6. – P. 482-492.

75. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия: Учеб. для хим.-технолог. спец. вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1984. – 519 с.
76. Istomin, S.Ya. Cathode materials based on perovskite-like transition metal oxides for intermediate temperature solid oxide fuel cells / S.Ya. Istomin, E.V. Antipov // Russian Chemical Reviews – 2013. – Vol. 82, №7 – P. 686-700.
77. Electrical conductivity of stabilized zirconia with ytterbia and Scandia / O. Yamamoto, Y. Arati, Y. Takeda [et al.] // Solid State Ionics. – 1995. – Vol. 79. – P. 137-142.
78. Oxygen tracer diffusion coefficient of (La, Sr)MnO_{3±δ} / I. Yasuda, K. Ogasawara, M. Hishinuma [et al.] // Solid State Ionics – 1996. – Vol. 86. – P. 1197.
79. Tuning of the microstructure and electrical properties of SOFC anode via compaction pressure control during forming // D.S. Lee, J.H. Lee, J. Kim [et al.] // Solid State Ionics – 2004. – Vol. 166, № 1-2. – 13-17.
80. Cussler, E.L. Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems / E.L. Cussler. – New York : Cambridge University Press, 1984. – 580 p.
81. Mason, E.A. Gas Transport in Porous Media: The Dusty-Gas Model / E.A. Mason, A.P. Malinauskas. – Amsterdam: Elsevier, 1983. – 194 p.
82. Bard, A.J. Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications (2nd ed.) / A.J. Bard, L.R. Faulkner. – Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Incorporated, 2000. – 856 p.
83. Model anodes and anode models for understanding the mechanism of hydrogen oxidation in solid oxide fuel cells / W.G. Bessler, M. Vogler, H. Stormer [et.al.] // Physical Chemistry Chemical Physics – 2010. - Vol. 12 – P. 13888-13903
84. De Lorenzo, G. Electrical and thermal analysis of an intermediate temperature IIR-SOFC system fed by biogas / G. De Lorenzo, P. Fragiaco // Energy Science & Engineering. – 2018. – Vol 6, №. 2. – P. 60-72.
85. Gür, T.M. Comprehensive review of methane conversion in solid oxide fuel cells: prospects for efficient electricity generation from natural gas / T.M. Gür // Progress in Energy and Combustion Science. – 2016. – T. 54. – P. 1-64.

86. Internal steam reforming of methane over ni-based electrode in solid oxide fuel cells / V.D. Belyaev, T.I. Politova, O.A. Mar'ina, V.A. Sobyenin // *Applied Catalysis A: General* – 1995. – Vol. 133, №1. – P. 47-57.
87. Reaction process in the Ni–ScSZ anode for hydrocarbon fueled SOFCs / H. Kishimoto, K. Yamaji, T. Horita [et.al.] // *Journal of the Electrochemical Society* – 2006. – Vol. 153, №6. – P. 982.
88. Smith, J. M. Introduction to chemical engineering thermodynamics / J.M. Smith, H.C Van Ness, M. Abbott. – New York: McGraw-Hill Education, 2005. – 817 p.
89. Morgensen, M. Conversion of hydrocarbons in solid oxide fuel cells / M. Mogensen, K. Kammer // *Annual Review of Materials Research* – 2003. – Vol. 33, №1. – P. 321-331.
90. Lin, Y. Direct operation of solid oxide fuel cells with methane fuel / Y. Lin, Z. Zhan, J. Liu, S.A. Barnett // *Solid State Ionics*. – 2005. – T. 176. – №. 23-24. – P. 1827- 1835.
91. Fundamental mechanisms involved in the degradation of nickel–yttria stabilized zirconia (Ni–YSZ) anode during solid oxide fuel cells operation: a review / M.S. Khan, S.B. Lee, R.H. Song [et al.] // *Ceramics International*. – 2016. – T. 42. – №. 1. – P. 35- 48.
92. Schluckner, C. Carbon deposition simulation in porous SOFC anodes: a detailed numerical analysis of major carbon precursors / C. Schluckner, V. Subotić, V. Lawlor, C. Hochenauer // *Journal of Fuel Cell Science and Technology*. – 2015. – T. 12. – №. 5. – P. 051007.
93. Chun, C. Mechanism and control of carbon deposition on high temperature alloys / C. Chun, T.A. Ramanarayanan // *Journal of the Electrochemical Society* – 2007. – Vol. 154, №9. – P. 465-471.
94. Strategies for Carbon and Sulfur Tolerant Solid Oxide Fuel Cell Materials, Incorporating Lessons from Heterogeneous Catalysis / P. Boldrin, E. Ruiz-Trejo, J. Mermelstein [et.al.] // *Chemical Reviews* – 2016. – Vol. 116, №22. – P. 13633-13684.
95. Progress in solid oxide fuel cells with nickel-based anodes operating on methane and related fuels / W. Wang, C. Su, Y. Wu [et.al.] // *Chemical Reviews* – 2013. – Vol. 113, №10. – P. 8104-8151.

96. Enhancing coking resistance of Ni/YSZ electrodes: In situ characterization, mechanism research, and surface engineering / W. Yue, Y. Li, Y. Zheng [et.al.] // *Nano Energy* – 2019. – Vol. 62. – P. 64-78.
97. QM/MD simulation of SWNT nucleation on transition-metal carbide nanoparticles / A.J. Page, H. Yamane, Y. Ohta [et.al.] // *Journal of the American Chemical Society* – 2010. – Vol. 132. – P. 15699-15707.
98. Methane reforming in solid oxide fuel cells: Challenges and strategies / L. Fan, C. Li, P.V. Aravind [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2022. – T. 538. – P. 231573.
99. Chun, C.M. Carbon-Induced corrosion of nickel anode / C.M. Chun, J.D. Mumford, T.A. Ramanarayanan // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2000. – T. 147. – №. 10. – P. 3680.
100. Buccheri, M.A. Anode- versus electrolyte-supported Ni-YSZ/YSZ/Pt SOFCs: Effect of cell design on OCV, performance and carbon formation for the direct utilization of dry methane / M.A. Buccheri, A. Singh, J.M. Hill // *Journal of Power Sources* – 2003 – Vol. 196, №3. – P. 968-976.
101. Sehested, J. Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. / J. Sehested // *Catalysis Today* – 2006. – Vol. 111, №1. – P. 103-110.
102. McIntosh, S. Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells / S. McIntosh, R. J. Gorte // *Chemical Reviews* – 2004. – Vol. 104, №10. – P. 4845-4865.
103. Trimm, D.L., Catalysts for the control of coking during steam reforming / D.L. Trimm // *Catalysis Today*. – 1999. – Vol. 49, № 3. – P. 3-10.
104. Snoeck, J. Kinetic study of the carbon filament formation by methane cracking on a nickel catalyst / J. Snoeck, G. F. Froment, M. Fowles // *Journal of Catalysis*. – 1997. – Vol. 169, № 1. – P. 250-262.
105. He, H. Carbon deposition on Ni/YSZ composites exposed to humidified methane / H. He, J.M. Hill // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – Vol. 317. – P. 284–292.
106. Alzate-Restrepo, V. Effect of anodic polarization on carbon deposition on Ni/YSZ anodes exposed to methane / V. Alzate-Restrepo, J.M. Hill // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – Vol. 342. – P. 49-55

107. Effect of $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ on the carbon coking in Ni-based anodes for solid oxide fuel cells running on methane fuel / J.W. Yun, S.P. Yoon, H.S. Kim [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – Vol. 37, №5. – P. 4356-4366.
108. Comparison between internal steam and CO_2 reforming of methane for Ni-YSZ and Ni-ScSZ SOFC anodes / H. Sumi, Y. Lee, H. Muroyama [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2010. – Vol. 157(8). – P. B1118.
109. Influence of Experimental Conditions on Reliability of Carbon Tolerance Studies on Ni/YSZ SOFC Anodes Operated with Methane / A. Singh, S. Islam, M. A. Buccheri, J. M. Hill // *Fuel Cells*. – 2013. – Vol. 13. – P. 703–711.
110. Landsberg, G.S. Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Krystallen / G.S. Landsberg, L.I. Mandelstam // *Naturwissenschaft*. – 1928. – Vol. 16. – P. 557–558.
111. Landsberg, G.S. Uber die Lichtzerstreuung in Kristallen / G.S. Landsberg, L.I. Mandelstam // *Zeitschrift für Physics*. – 1928. – Vol. 50. – P. 769–780.
112. Landsberg, G.S. Sur des faits nouveau relatifs à la diffusion de la lumie`re dans les cristaux / G.S. Landsberg, L.I. Mandelstam // *Comptes rendus*. – 1928. – Vol. 186. – P. 109–111.
113. Raman, C.V. A New Type of Secondary Radiation / C.V. Raman, K.S. Krishnan // *Nature*. – 1928. – Vol. 121. P. 501–502.
114. Raman, C.V. A Change of Wave-length in Light Scattering / C.V. Raman // *Nature*. – 1928. – Vol. 121. – P. 619.
115. Бёккер, Ю. Спектроскопия. /Ю. Бёккер – М.: Техносфера, 2009. – 528 с.
116. Smith, E. Modern Raman spectroscopy: a practical approach / E. Smith, G. Dent. – New York: John Wiley and Sons, 2004. – 210 p.
117. Отто, М. Современные методы аналитической химии, издание 3 / М. Отто. – М.: Техносфера, 2008. – 544 с.
118. Larkin, P.J. IR and Raman Spectroscopy: principles and spectral interpretation / P.J. Larkin. – USA: Elsevier, 2011. – 228 p.
119. Сущинский, М.М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов / М.М. Сущинский. – М.: Наука, 1969. – 576 с.

120. Experimental and thermodynamic evaluation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ cathodes in Cr-containing humidified air / B. Hu, S. Krishnan, Ch. Liang [et al.] // *International journal of hydrogen energy*. – 2017. – Vol. 42. – P. 10208- 10216.
121. Novel B-site ordered double perovskite $\text{Ba}_2\text{Bi}_{0.1}\text{Sc}_{0.2}\text{Co}_{1.7}\text{O}_{6-x}$ for highly efficient oxygen reduction reaction / W. Zhou, J. Sunarso, Z. G. Chen [et al.] // *Energy & Environmental Science*. – 2011. – Vol. 4. – P. 872-875.
122. In-Situ Raman Characterization of SOFC Anodes / R.C. Maher, G. Offer, N.P. Brandon, L.F. Cohen // *MRS Proceedings*. – 2012. – Vol. 201. – P. 1385.
123. In-situ Raman spectroscopy analysis of the interfaces between Ni-based SOFC anodes and stabilized zirconia electrolyte / D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, F.M. Tsybrov [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2017. – Vol. 302. – P. 133-137.
124. Operando Studies of Redox Resilience in ALT Enhanced NiO-YSZ SOFC Anodes / M.M. Welander, M.S. Zachariasen, C.D. Hunt [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2018. – Vol. 165 (3). – P. F152-F157.
125. In-situ Raman spectroscopy analysis of the interface between ceria-containing SOFC anode and stabilized zirconia electrolyte / D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, F.M. Tsybrov, [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2018. – Vol. 319. – P. 125-129.
126. Stability of Sc_2O_3 and CeO_2 co-doped ZrO_2 electrolyte during the operation of solid oxide fuel cells: Part III. Detailed mechanism of the decomposition / M. Shimazu, T. Isobe, S. Ando [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2012. – Vol. 224. – P. 6-14.
127. Phonon–phonon interactions in $\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ nanocrystals studied by Raman spectroscopy / S. Askaric, Z. D. Dohcevic-Mitrovic, M. Radovic [et al.] // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2009. – Vol.40, №6. – P. 650-655.
128. Determination of tetragonal-cubic phase boundary of $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-x}$ (R = Nd, Sm, Y, Er and Yb) by Raman scattering / M. Yashima, K. Ohtake, M. Kakihana [et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1996. – Vol. 57, №1. – P. 17-24.
129. The effect of Cr_2O_3 addition on crystallization and properties of La_2O_3 -containing diopside glass-ceramics / A. Goel, D. U. Tulyaganov, V.V. Kharton [et al.] // *Acta Materialia*. – 2008. – Vol. 56, №. 13. – P. 3065-3076.

130. Maher, R.C. Raman for Solid Oxide Fuel Cells / R.C. Maher // Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds : specialist periodical reports. – London, UK: Royal Society of Chemistry, 2012. – P. 84-122.
131. Structure and physical properties of ceramic materials based on $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ for SOFC electrolytic membranes obtained from powders of melted solid solutions with a similar composition / D. Agarkov, M. Borik, E. Buzaeva [et al.] // Membranes. – 2023. – Vol. 13, № 8. – P. 717
132. Wachs, I.E. Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts / I.E. Wachs // Catalysis today. – 1996. – Vol. 27, №. 3-4. – P. 437-455.
133. Synthesis and characteristics of nanocrystalline YSZ by homogeneous precipitation and its electrical properties / X. Xin, Z. Lü, Z. Ding [et al.] // Journal of alloys and compounds. – 2006. – Vol. 425, №. 1-2. – P. 69-75.
134. Effect of annealing on the electrical conductivity of the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system / M. Hattori, Y. Takeda, J. H. Lee [et al.] // Journal of Power Sources. – 2004. – Vol. 131, №. 1-2. – P. 247-250.
135. Raman scattering and lattice defects in nanocrystalline CeO_2 thin films / I. Kosacki, T. Suzuki, H. U. Anderson, P. Colomban // Solid State Ionics. – 2002. – Vol. 149, №. 1- 2. – P. 99-105.
136. Chandradass, J. Fine tuning of gadolinium doped ceria electrolyte nanoparticles via reverse microemulsion process / J. Chandradass, B. Nam, K.H. Kim // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2009. – Vol. 348, №. 1- 3. – P. 130-136.
137. Raman spectroscopy of nanocrystalline ceria and zirconia thin films / I. Kosacki, V. Petrovsky, H. Anderson, P. Colomban // Journal of the American Ceramic Society. – 2002. – Vol. 85, №. 11. – P. 2646-2650.
138. Weber, W.H. Raman study of CeO_2 : Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects / W.H. Weber, K.C. Hass, J.R. McBride // Physical Review B. – 1993. – Vol. 48, №. 1. – P. 178.

139. Nakajima, A. Defect-induced Raman spectra in doped CeO_2 / A. Nakajima, A. Yoshihara, M. Ishigame // *Physical Review B*. – 1994. – Vol. 50, №. 18. – P. 13297.
140. Raman and x-ray studies of $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-y}$, where RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb / J.R. McBride; K.C. Hass; B.D. Poindexter; W.H. Weber // *Journal of Applied Physics*. – 1994. – Vol. 76. – P. 2435-2441.
141. Zhang, Y.J. Application of Raman Spectroscopy in Fuel Cell / Y.J. Zhang, Y.Z. Zhu, J.F. Li // *Acta Physico-Chimica Sinica*. – 2021. – Vol. 37, №9. – P. 2004052.
142. Stability of Sc_2O_3 and CeO_2 co-doped ZrO_2 electrolyte during the operation of solid oxide fuel cells / M. Shimazu, T. Isobe, S. Ando [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2011. – Vol. 182, №. 1. – P. 120-126.
143. A review of defect structure and chemistry in ceria and its solid solutions / R. Schmitt, A. Nenning, O. Kraynis [et al.] // *Chemical Society Reviews*. – 2020. – Vol. 49, №. 2. – P. 554-592.
144. Fronzi, M. Theoretical insights into the hydrophobicity of low index CeO_2 surfaces / M. Fronzi, M.H.N. Assadi, D.A.H. Hanaor // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 478. – P. 68-74.
145. Bilbao Crystallographic Server. II. Representations of crystallographic point groups and space groups / M. I. Aroyo, A. Kirov, C. Capillas [et al.] // *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*. – 2006. – Vol. 62, №. 2. – P. 115-128.
146. The size and strain effects on the Raman spectra of $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) nanopowders / Z.D. Dohcevic-Mitrovic, M.J. Scepanovic, M.U. Grujic'-Brojc'in [et al.] // *Solid State Communications*. – 2006. – Vol. 137, №. 7. – P. 387-390.
147. Size-dependent properties of CeO_{2-y} nanoparticles as studied by Raman scattering / J.E. Spanier, R.D. Robinson, F. Zhang [et al.] // *Physical Review B*. – 2001. – Vol. 64, №. 24. – P. 245407.
148. Apostolov, A. T. Theoretical study of the phonon properties of pure and ion doped CeO_2 nanoparticles / A. Apostolov, I. Apostolova, J. Wesselinowa // *Solid State Communications*. – 2018. – Vol. 279. – P. 17-21.

149. Variable-temperature inelastic light scattering spectroscopy of nickel oxide: Disentangling phonons and magnons / M.M. Lacerda, F. Kargar, E. Aytan [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2017. – Vol. 110, №. 20. – P. 202406.
150. Spin-phonon coupling in antiferromagnetic nickel oxide / E. Aytan, B. Debnath, F. Kargar [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2017. – T. 111, №. 25. – P. 252402.
151. Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO / N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2007. – Vol. 93, №. 1. – P. 012039.
152. Raman Scattering by Four Magnons in NiO and KNiF₃ / R.E.E. Dietz, W.F. Brinkman, A.E. Meixner, H.J. Guggenheim // *Physical Review Letters*. – 1971. – Vol. 27, №. 12. – P. 814.
153. Electrochemically modified, robust solid oxide fuel cell anode for direct-hydrocarbon utilization / Y. Choi, E.C. Brown, S.M. Haile, W. Jung // *Nano Energy*. – 2016. – Vol. 23. – P. 161-171.
154. Steam reforming of methane over unsupported nickel catalysts / S. Rakass, H. Oudghiri-Hassani, P. Rowntree, N. Abatzoglou // *Journal of Power sources*. – 2006. – Vol. 158, №. 1. – P. 485-496.
155. Lee, K. Feasibility of low temperature solid oxide fuel cells operating on reformed hydrocarbon fuels / K.T. Lee, C.M. Gore, E.D. Wachsman // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – Vol. 22, №. 42. – P. 22405-22408.
156. High-temperature “spectrochronopotentiometry”: correlating electrochemical performance with in situ Raman spectroscopy in solid oxide fuel cells / J.D. Kirtley, D.M. Halat, M.D. McIntyre [et al.] // *Analytical chemistry*. – 2012. – Vol. 84, №. 22. – P. 9745-9753.
157. Pomfret, M. B. High-temperature Raman spectroscopy of solid oxide fuel cell materials and processes / M.B. Pomfret, J.C. Owrutsky, R.A. Walker // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – Vol. 110, №. 35. – P. 17305-17308.
158. Hydrocarbon fuels in solid oxide fuel cells: In situ Raman studies of graphite formation and oxidation / M.B. Pomfret, J. Marda, G.S. Jackson [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – Vol. 112, №. 13. – P. 5232-5240.

159. Direct, in situ optical studies of Ni–YSZ anodes in solid oxide fuel cells operating with methanol and methane / B.C. Eigenbrodt, M.B. Pomfret, D.A. Steinhurst [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – Vol. 115, №. 6. – P. 2895-2903.
160. McIntyre, M.D. In situ optical studies of carbon accumulation with different molecular weight alkanes on solid oxide fuel cell Ni anodes / M.D. McIntyre, D.M. Neuburger, R.A. Walker. // *ECS Transactions*. – 2015. – Vol. 66, №. 32. – P.11- 19.
161. In situ Raman studies of carbon removal from high temperature Ni–YSZ cermet anodes by gas phase reforming agents / J. Kirtley, A. Singh, D. Halat [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – Vol. 117, №. 49. – P. 25908-25916.
162. Брандт, Н.Б. Квазичастицы в физике конденсированного состояния; 3-е изд., испр. и доп. / Н.Б. Брандт, В.А. Кульбачинский. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2016. – 632с.
163. Partially stabilized zirconia single crystals: growth from the melt and investigation of the properties / M.A. Borik, E.E. Lomonova, V.V. Osiko [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. — 2005. — Vol. 275, №1-2. — P. e2173-e2179.
164. Получение высокотемпературных материалов методом прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере / В.И. Александров, В.В. Осико, А.М. Прохоров, В.М. Татаринцев // *Успехи химии*. — 1978. — Т. 47, №3. — P. 385–427.
165. Lomonova E.E. Growth of zirconia crystals by skull-melting technique / E.E. Lomonova, V.V. Osiko // *Crystal Growth Technology*. – Chichester, England, 2003. – P. 461-485.
166. Structural investigations of YSZ coatings prepared by DC magnetron sputtering / P. Briois, F. Lapostolle, V. Demange [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – Vol. 201, №. 12. – P. 6012-6018.
167. Influences of deposition rate and oxygen partial pressure on residual stress and microstructure of YSZ thin films / Q. Xiao, H. Hongbo, S. Shao [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2009. – Vol. 517, №. 15. – P. 4295-4298.
168. Optical and mechanical properties of amorphous and crystalline yttria-stabilized zirconia thin films prepared by pulsed laser deposition / S. Heiroth, R. Ghisleni, T. Lippert [et al.] // *Acta Materialia*. – 2011. – Vol. 59, №. 6. – P. 2330-2340.

169. Reference electrode placement and seals in electrochemical oxygen generators / S.B. Adler, B.T. Henderson, M.A. Wilson [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2000. – Vol. 134, №. 1-2. – P. 35-42.
170. Pereira-Hernández X.I. Tuning Pt-CeO₂ interactions by high-temperature vapor-phase synthesis for improved reducibility of lattice oxygen / X.I. Pereira-Hernández, A. DeLaRiva, V. Muravev [et al.] // *Nature communications*. – 2019. – Vol. 10, №. 1. – P. 1358.
171. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode / J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Vol. 108, №. 46. – P. 17886-17892.
172. Yu, W. Review of Pt-based bimetallic catalysis: from model surfaces to supported catalysts / W. Yu, M.D. Porosoff, J.G. Chen // *Chemical reviews*. – 2012. – Vol. 112, №. 11. – P. 5780-5817.
173. Nie, Y. Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction / Y. Nie, L. Li, Z. Wei // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – Vol. 44, №. 8. – P. 2168-2201.
174. Janardhanan, V.M. Performance analysis of a SOFC under direct internal reforming conditions / V.M. Janardhanan, V. Heuveline, O. Deutschmann // *Journal of Power Sources*. – 2007. – Vol. 172, №. 1. – P. 296-307.
175. Recent advances in process and catalyst for CO₂ reforming of methane / Z. Li, Q. Lin, M. Li [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2020. – Vol. 134. – P. 110312.
176. Bradford, M.C.J. CO₂ reforming of CH₄ / M.C.J. Bradford, M.A. Vannice // *Catalysis Reviews*. – 1999. – Vol. 41, №. 1. – P. 1-42.
177. Крылов, О.В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ / О.В. Крылов // *Российский химический журнал*. – 2000. – Т. 44, № 1. – С. 19-33.
178. Maček, J. Ni-YSZ SOFC anodes—Minimization of carbon deposition / J. Maček, B. Novosel, M. Marinšek // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2007. – Vol. 27, №. 2-3. – P. 487-491.

179. High temperature carbon corrosion in solid oxide fuel cells / C.H. Toh, P.R. Munroe, D.J. Young, K. Foger // *Materials at High Temperatures*. – 2003. – Vol. 20, №. 2. – P. 129.
180. Cu-Ni cermet anodes for direct oxidation of methane in solid-oxide fuel cells / H. Kim, C. Lu, W.L. Worrell [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2002. – Vol. 149, №. 3. – P. A247-A250.
181. Murray, E.P. A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode / E.P. Murray, T. Tsai, S.A. Barnett // *Nature*. – 1999. – Vol. 400, №. 6745. – P. 649-651.
182. Catalytic modification of Ni–Sm-doped ceria anodes with copper for direct utilization of dry methane in low-temperature solid oxide fuel cells / Z. Wang, W. Weng, K. Cheng, [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2008. – Vol. 179, №. 2. – P. 541-546.
183. A study of carbon formation and prevention in hydrocarbon-fueled SOFC / T. Kim, G. Liu, M. Boaro [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2006. – Vol. 155, №. 2. – P. 231-238.
184. Thermodynamics and kinetics of the interaction of carbon and sulfur with solid oxide fuel cell anodes / G.J. Offer, J. Mermelstein, E. Brightman, N.P. Brandon // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2009. – Vol. 92, №. 4. – P. 763-780.
185. Jaworski, Z. On thermodynamic equilibrium of carbon deposition from gaseous CHO mixtures: updating for nanotubes / Z. Jaworski, B. Zakrzewska, P. Pianko-Oprych // *Reviews in Chemical Engineering*. – 2017. – Vol. 33, №. 3. – P. 217-235.
186. C–O–H₂ ternary diagram for evaluation of carbon activity in CH₄-containing gas mixtures / T.R. Ribeiro, J.B.F. Neto, C. Takano [et al.] // *Journal of materials research and technology*. – 2021. – Vol. 13. – P. 1576-1585.
187. Бодров, М. А. Кинетика реакции метана с двуокисью углерода на поверхности никеля / М.А. Бодров, Л.О. Апельбаум // *Кинетика и катализ*. – 1967. – Т. 8. – №. 4. – С. 379-384.
188. Internal reforming of methane at Ni/YSZ and Ni/CGO SOFC cermet anodes / H. Timmermann, D. Fouquet, A. Weber [et al.] // *Fuel Cells*. – 2006. – Vol. 6, №. 3-4. – P. 307-313.

189. Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials / M.J. Matthews, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus [et al.] // *Physical review B*. – 1999. – Vol. 59, №. 10. – P. R6585.
190. Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes / M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio [et al.] // *Carbon*. – 2002. – Vol. 40, №. 12. – P. 2043-2061.
191. Bokobza, L. Raman spectra of carbon-based materials (from graphite to carbon black) and of some silicone composites / L. Bokobza, J.L. Bruneel, M. Couzi // *Journal of carbon research*. – 2015. – Vol. 1, №. 1. – P. 77-94.