

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО
ТЕЛА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Агарков Дмитрий Александрович

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МИКРОСТРУКТУРЫ И ПРОЦЕССОВ
ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ ТОТЭ
ПЛАНАРНОЙ ГЕОМЕТРИИ

Специальность 01.04.07 —
Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Черноголовка
2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт Физики твердого тела Российской академии наук.

Научный руководитель:

Бредихин Сергей Иванович

доктор физико-математических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Гиппиус Андрей Андреевич

доктор физико-математических наук, доцент,
профессор

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Компан Михаил Евгеньевич

доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук

Защита состоится “__” _____ 201__ г. в __ на заседании диссертационного совета Д.002.100.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики твердого тела Российской академии наук по адресу: 142432, г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФТТ РАН и на сайте диссертационного совета по адресу: <http://www.issp.ac.ru/main/diss-council.html>

Автореферат разослан “__” _____ 2016 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 002.100.01,

доктор физико-математических наук, доцент



Зверев В.Н.

Общая характеристика работы

Актуальность темы.

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) — перспективные электрохимические генераторы, позволяющие напрямую получать электрическую и тепловую энергию из химической энергии топлива. К основным преимуществам ТОТЭ относят следующие особенности:

1. Высокий коэффициент полезного действия (КПД): до 55-60% по электрической энергии [1] и до 90% при использовании тепловой энергии.
2. Отсутствие подвижных частей, приводящее к отсутствию потерь на тепловую энергию в результате трения [2].
3. Бесшумная работа во всех режимах [3].
4. Модульность технологии: возможность производить энергоустановки с мощностью из очень широкого диапазона (от сотен ватт до мегаватт) из однотипных элементов [4].
5. Плоская зависимость КПД от мощности.
6. Экологичность: при использовании углеводородов в качестве топлива единственными продуктами работы выступают вода и углекислый газ, отсутствуют выбросы неполных оксидов [5].

Все перечисленные преимущества приводят к тому, что научные и технологические аспекты разработки ТОТЭ — активно развивающаяся тема во всем мире. Плотность мощности, снимаемая с ТОТЭ, напрямую определяется полным внутренним сопротивлением элемента.

Полное внутреннее сопротивление состоит из омического сопротивления мембраны анионного проводника анионному току и омического сопротивления электродов смешанному ионно-электронному току, а также поляризационных потерь, связанных со сменой типа носителей заряда на электродах. Для минимизации внутреннего сопротивления требуется, с одной стороны, оптимизация состава и микроструктуры мембраны и электродов для минимизации омического сопротивления, а также, с другой стороны, понимание процессов, протекающих в электродах, для оптимизации поляризационного сопротивления.

По этой причине проведение исследований по двум основным направлениям данной работы: исследование кинетики окислительно-восстановительных реакций в электродах ТОТЭ, а также минимизация полного внутреннего сопротивления мембранно-электродных блоков,

является, безусловно, актуальным.

Основной целью данной работы является исследование кинетики окислительно-восстановительных реакций, механизмов токогенерирующих реакций и особенностей переноса заряда в электродах твердооксидных топливных элементов.

Для достижения этой цели были решены следующие **задачи**:

1. Разработана и создана новая экспериментальная методика, позволяющая *in-situ* исследовать кинетику окислительно-восстановительных реакций в ТОТЭ методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, а также с помощью традиционных электрохимических методик.
2. Разработана специальная геометрия модельных образцов на базе монокристаллических мембран твердого электролита с противоэлектродом специальной формы для получения информации методом спектроскопии комбинационного рассеяния света непосредственно с интерфейса "электрод | электролит".
3. С помощью новой экспериментальной методики и специальной геометрии образцов проведены исследования кинетики восстановления оксида никеля в рабочих условиях топливной камеры ТОТЭ.
4. Проведена минимизация внутреннего сопротивления мембранно-электродных блоков ТОТЭ на базе тонкого несущего электролита и многослойных электродов с переменной морфологией и составом.

Научная новизна заключается в следующих оригинальных результатах, которые выносятся на защиту:

1. Разработана и создана новая экспериментальная методика для исследования кинетики окислительно-восстановительных реакций, позволяющая проводить исследования методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, а также с помощью традиционных электрохимических методик. Новая экспериментальная методика позволяет совместить преимущества традиционных электрохимических методик с локальностью, неинвазивностью и молекулярной чувствительностью спектроскопии КРС.
2. Предложена и реализована новая уникальная геометрия модельных образцов для исследования методом спектроскопии КРС. Модельные образцы изготавливаются на базе оптически прозрачных монокристаллических мембран анионного проводника. Противоэлектрод

специальной формы позволяет получать спектры КРС с интерфейса "электрод | электролит".

3. Обнаружено, что кинетика восстановления оксида никеля в условиях топливной камеры ТОТЭ хорошо описывается моделью Авраами. Показано, что коэффициент Авраами, отвечающий за кинетику протекания процесса совпадает в широком диапазоне рабочей температуры для исследований, проведенных методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и термогравиметрического анализа.
4. Проведена минимизация полного внутреннего сопротивления элемента через оптимизацию состава, микроструктуры и режима высокотемпературной обработки многослойных мембран анионного проводника и многослойных электродов мембранно-электродных блоков. В результате оптимизации полного внутреннего сопротивления получены плоские образцы с плотностью снимаемой мощности при рабочей температуре 850 °C на рабочем напряжении 0.7 В на уровне 380 мВт/см².

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью на различных образцах и разумным совпадением получаемых результатов с результатами, полученными другими методами и литературными данными, где такое согласие должно заведомо наблюдаться.

Личный вклад соискателя состоял в разработке и создании новой экспериментальной методики, разработке и реализации специальной геометрии образцов, выполнении измерений, обработке результатов и их интерпретации.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях: 12th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (Каунас, Литва, июль 2016), 2016 Asian SOFC Symposium (Токио, Япония, сентябрь 2016), 15th Asian Conference on Solid State Ionics (Патна, Индия, ноябрь 2016), 13-е совещание с международным участием "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела" (Черноголовка, Россия, июнь 2016), ECS Conference on Electrochemical Energy Conversion & Storage with SOFC-XIV (Глазго, Великобритания, август 2015), Всероссийская конференция с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе" (Черноголовка, Россия, июнь 2015), Школа молодых ученых по применению спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) для

изучения механизмов токогенерирующих электрохимических реакций в электродах ТОТЭ в рамках Всероссийской конференции с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе" (Черноголовка, Россия, июнь 2015), Международный научный форум молодых ученых "Наука будущего — наука молодых" (Севастополь, Россия, сентябрь 2015), 10-я Российская конференция "Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики" (Санкт-Петербург, Россия, ноябрь 2015), Научно-практическая конференция "Перспективы использования инновационных материалов и технологий в промышленности" (Москва, Россия, февраль 2014), "Информационно-технологический и телекоммуникационный кластер наукограда Черноголовка: продукция, партнерство и перспективы развития" (Черноголовка, Россия, июнь 2014), 10-я Международная конференция "Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики" (Черноголовка, Россия, июнь 2014), International scientific conference "Science of the future" (Санкт-Петербург, Россия, сентябрь 2014), 2014 Asian SOFC Symposium and Exhibition (Бусан, Республика Корея, сентябрь 2014), VI Международная конференция Российского химического общества имени Д.И. Менделеева (Москва, Россия, октябрь 2014), Всероссийская конференция с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе" (Черноголовка, Россия, июнь 2014), 13th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XIII) (Наха, Япония, октябрь 2013), Девятая Российская конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Санкт-Петербург, Россия, ноябрь 2013), 10 International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications (Дрезден, Германия, май 2012), 10th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (Черноголовка, Россия, июль 2012), 18 International Conference on Solid State Ionics (Варшава, Польша, июль 2011), VII Российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики» (Санкт-Петербург, Россия, ноябрь 2011), 54 научная конференция МФТИ (Черноголовка, Россия, ноябрь 2011), семинары по физике дефектов ИФТТ РАН, заседания ученого совета ИФТТ РАН.

Публикации. Результаты исследований по теме диссертации представлены в 7 статьях [A1-A7]. [A1-A3] — публикации в зарубежных изданиях, [A4-A6] — в российских переводных изданиях, приводятся ссылки на оба варианта публикации, [A7] — электронная публикация.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Полный объем диссертации составляет 171 страница с 109 рисунками и 6 таблицами. Библиография

содержит 133 наименования. Рисунки и таблицы нумеруются по главам.

Содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели работы, задачи и результаты, выносимые на защиту, обоснована достоверность полученных данных, описан личный вклад соискателя, приведен список конференций, на которых были доложены результаты, полученные в ходе выполнения работы, приведен список публикаций по теме исследования, описана структура диссертации.

В **Главе 1** представлен краткий обзор литературы, касающийся исследуемых в диссертации вопросов.

В первом разделе приводятся общие сведения о принципе работы топливных элементов, областях их применения и истории развития. Второй раздел посвящен классификации топливных элементов на низкотемпературные и высокотемпературные, приводятся основные характеристики разных типов топливных элементов, такие как реакция на аноде, используемый электролит, реакция на катоде, диапазон рабочих температур, используемое топливо, окислитель, а также коэффициент полезного действия. В третьем разделе приводятся сведения о принципе работы твердооксидных топливных элементов, приводится информация о компонентах ТОТЭ. Четвертый раздел содержит информацию о классификации твердооксидных топливных элементов по ряду важных характеристик, таких как диапазон рабочей температуры, основная поддерживающая составляющая (несущая основные механические нагрузки), а также геометрия элемента. В пятом разделе приведена информация об основных аспектах применения методики спектроскопии комбинационного рассеяния света для исследования электродных реакций в твердооксидных топливных элементах. Также в этом разделе приводятся основные преимущества специальной геометрии модельных образцов по сравнению с исследованиями, известным из литературы. Шестой раздел главы посвящен описанию классической модели Аврами для описания твердофазных реакций, а также известные результаты ее применения для описания кинетики процесса восстановления оксида никеля водород-содержащими газовыми смесями.

Глава 2 представляет собой описание аналитических методик и технологических подходов, используемых при выполнении данной работы, а также содержит сведения об исследуемых модельных образцах.

В первом разделе приводится информация об использованных исследо-

вательских методиках, таких как термогравиметрический анализ (ТГА) с дифференциальным термическим анализом (ДТА), оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), совмещенная с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДРС), рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный (РСА) анализ, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), измерение рентгенограмм по методу Лауэ, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР), измерение коэффициента пропускания, исследование механических характеристик (прочность на разрыв и модуль Юнга), исследование высокотемпературной анионной проводимости, исследование электрохимических характеристик мембранно-электродных блоков.

Второй раздел посвящен информации об исходных соединениях, применяемым при изготовлении модельных образцов для исследований методом спектроскопии комбинационного рассеяния света, а также при изготовлении мембранно-электродных блоков ТОТЭ. К ним относятся катодный материал манганит лантана-стронция, анодный материал оксид никеля, анионные проводники стабилизированного диоксида циркония $8Y_{0.2}SZ$, $10Sc_{0.1}Y_{0.9}SZ$, $10Sc_{0.1}Ce_{0.9}SZ$, GDC , порообразователи (канальная сажа, активированный уголь, рисовый крахмал и картофельный крахмал).

В третьем разделе приводятся сведения о новой экспериментальной методике для *in-situ* исследования токогенерирующих процессов в электродах твердооксидных топливных элементов. Новая методика позволяет исследовать модельные образцы как с помощью традиционных электрохимических методик, таких как измерение вольтамперных и мощностных характеристик, годографов импедансных спектров и хронопотенциометрии, так и с помощью неинвазивной, дистанционной и молекулярно чувствительной методики спектроскопии комбинационного рассеяния света. В подразделах данного раздела приводится информация о газо-температурном стенде, специальном держателе для образцов, оптической схеме, а также программном комплексе для проведения эксперимента и обработки полученных данных.

Четвертый раздел содержит сведения о специальной геометрии модельных образцов для исследования электродных реакции методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. Образцы изготавливаются на базе оптически прозрачных монокристаллических мембран твердого электролита, противоэлектрод имеет специальную кольцевую форму. Такая геометрия позволяет пропустить накачивающее и рассеянное излучение непосредственно на интерфейс рабочего электрода и мембраны анионного проводника. В разделе приводится информация об исследованиях и изготовлении монокристаллических мембран анионного проводника, нанесении двухслойных анодного и катодного электродов, а также платиновых токосъем-

ных слоев.

В пятом разделе представлены методики и исходные материалы, используемые для изготовления мембранно-электродных блоков. В разделе описаны используемые мембраны твердого электролита, сравнение их механических и электрофизических свойств. Также приведены методики, требуемые для нанесения многослойных электродных слоев: подготовка порошков исходных соединений, изготовление композитов, приготовление паст для трафаретной печати, нанесение электродов методом трафаретной печати, предварительная сушка и высокотемпературный отжиг слоев.

В **Главе 3** приводятся результаты исследования кинетики окислительно-восстановительных реакций, протекающих в композиционных анодах твердооксидных топливных элементов в условиях анодной камеры ТОТЭ (высокая рабочая температура, топливная газовая смесь).

В первом разделе приводятся данные о характеристике спектров комбинационного рассеяния света, полученных с интерфейса рабочего электрода и мембраны анионного проводника [6]. В разделе приведена идентификация всех полученных линий, выбрана наиболее перспективная для анализа. Характерный спектр КРС, полученный при комнатной температуре с границы раздела "анодный электрод | электролит" показан на рисунке 1.

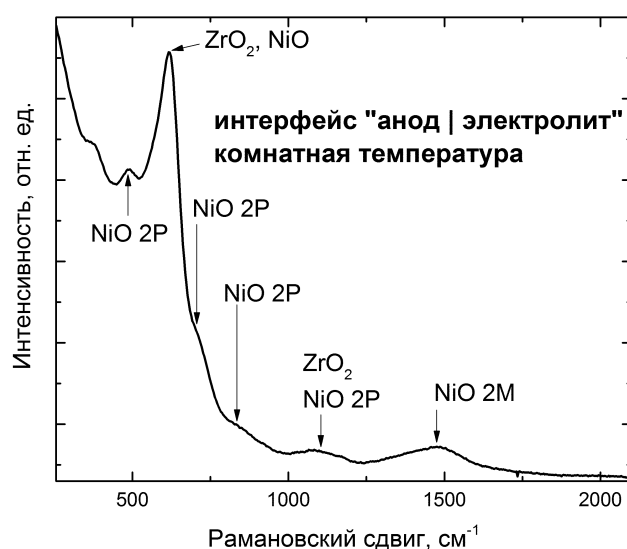


Рис. 1: Спектр КРС, полученный при комнатной температуре с границы раздела "анодный электрод | электролит"

Второй раздел посвящен программе исследований и определению зависимости кинетики процесса от номера цикла восстановления. Была проведена серия восстановлений при температуре 500 °C, после которой следовали восстановления при температурах 600, 550, 500, 450 и 400 °C (рису-

нок 2а). После каждого восстановления следовало окисление образца на воздухе при температуре $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ для возвращения его в исходное состояние. Эволюция разности исследуемого и итогового спектров во времени при температуре $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ показана на рисунке 2б.

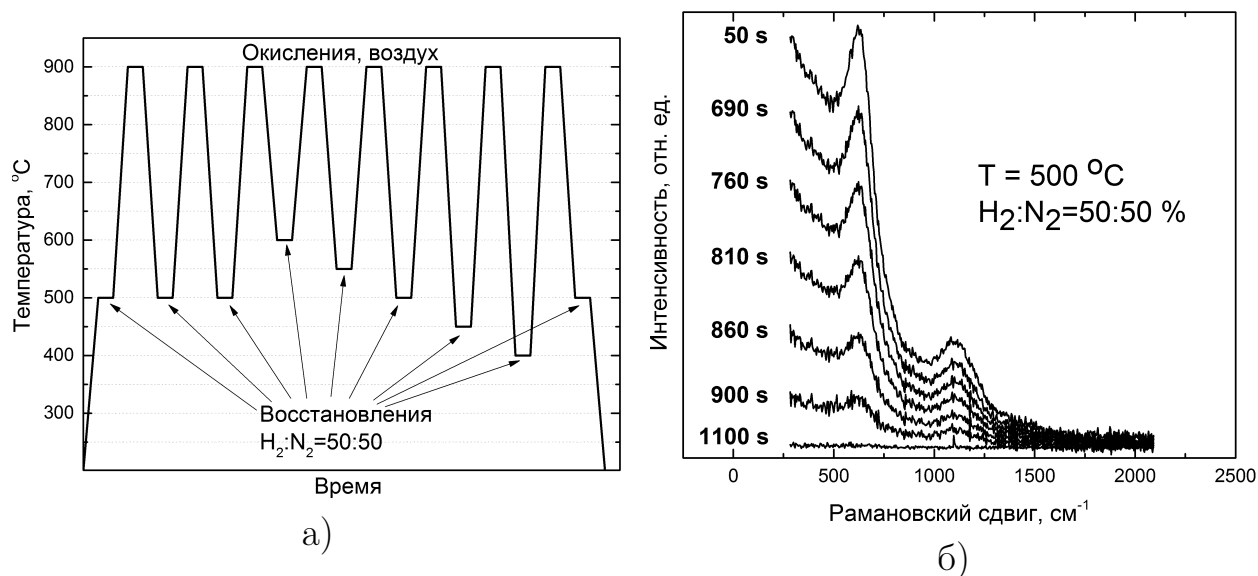
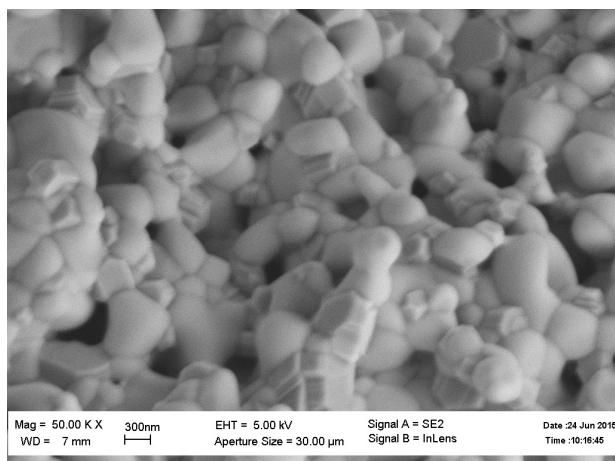


Рис. 2: Программа исследований методом спектроскопии КРС (а) и эволюция разности исследуемого и итогового спектров во времени при температуре $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б)

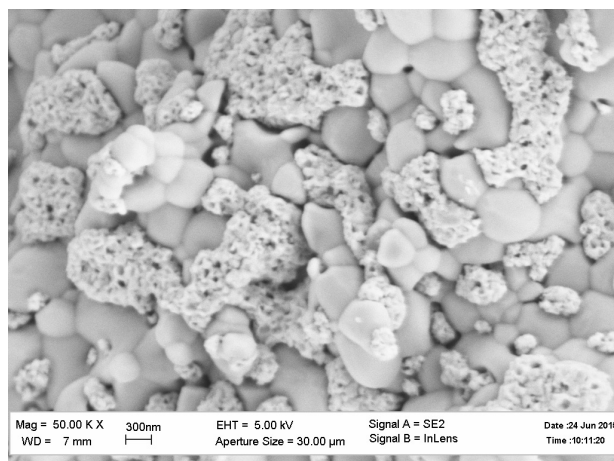
При исследовании серии восстановлений при температуре $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ была определена зависимость временного профиля интенсивности от номера цикла восстановления. Было показано, что первое восстановление занимает гораздо большее время, чем последующее. Этот результат объясняется изменениями морфологии частиц оксида никеля во время окислительно-восстановительных циклов. Для проверки этого предположения были получены СЭМ-изображения начального композиционного порошка $\text{NiO}/10\text{Sc}1\text{CeSZ}$ и того же порошка, прошедшего серию из восстановлений. Изображения показаны на рисунке 3.

Из первого СЭМ-изображения видно, что в стартовом образце зерна NiO и $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$ имеют близкий размер. После серии циклов восстановление-окисление размер зерен $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$ не изменился. При этом морфология оксида никеля существенно изменилась: размер кристаллитов уменьшился, зерна сконцентрированы в агломераты губчатой структуры (рисунок 3б). Снижение размера зерен значительно ускоряет кинетику окислительно-восстановительных реакций, протекающих в материале.

В третьем разделе приводятся результаты исследования температурной зависимости кинетики восстановления оксида никеля в условиях анодной камеры ТОТЭ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. На рисунке 4а показана временная зависимость спектра КРС, полученно-



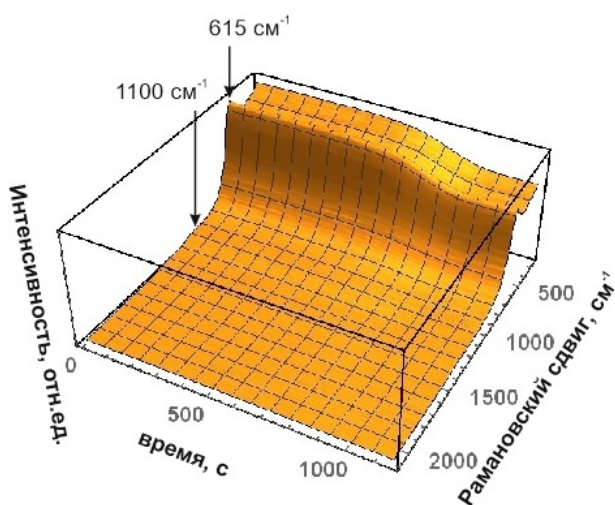
а)



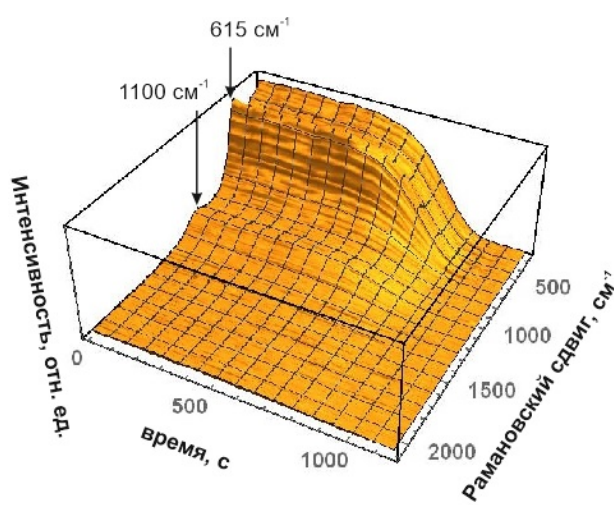
б)

Рис. 3: СЭМ-изображения начального композиционного порошка $\text{NiO}/10\text{Sc}1\text{CeSZ}$ (а) и того же порошка, прошедшего серию из восстановлений (б)

го с границы раздела "анодный электрод | электролит" при температуре 500°C после подачи на анодный электрод газовой смеси, состоящей из водорода и азота с равными парциальными давлениями.



а)



б)

Рис. 4: Временная зависимость спектра КРС, полученного с границы раздела "анодный электрод | электролит" при температуре 500°C после подачи топлива на анодный электрод: до вычитания итогового спектра (а) и после (б)

На графиках наиболее интенсивные пики — 610 см^{-1} и 1100 см^{-1} . Эти пики отвечают суммарному вкладу оксида никеля и материала электролита $10\text{Sc}1\text{YSZ}$. Из рисунка видно, что по прошествии примерно 10 минут после подачи топлива происходит резкое снижение интенсивности в спек-

трах КРС. Такое снижение связано с восстановлением оксида никеля до металлического никеля.

Для анализа кинетики восстановления оксида никеля строились зависимости интенсивности пика 610 см^{-1} от времени (рисунок 5а).

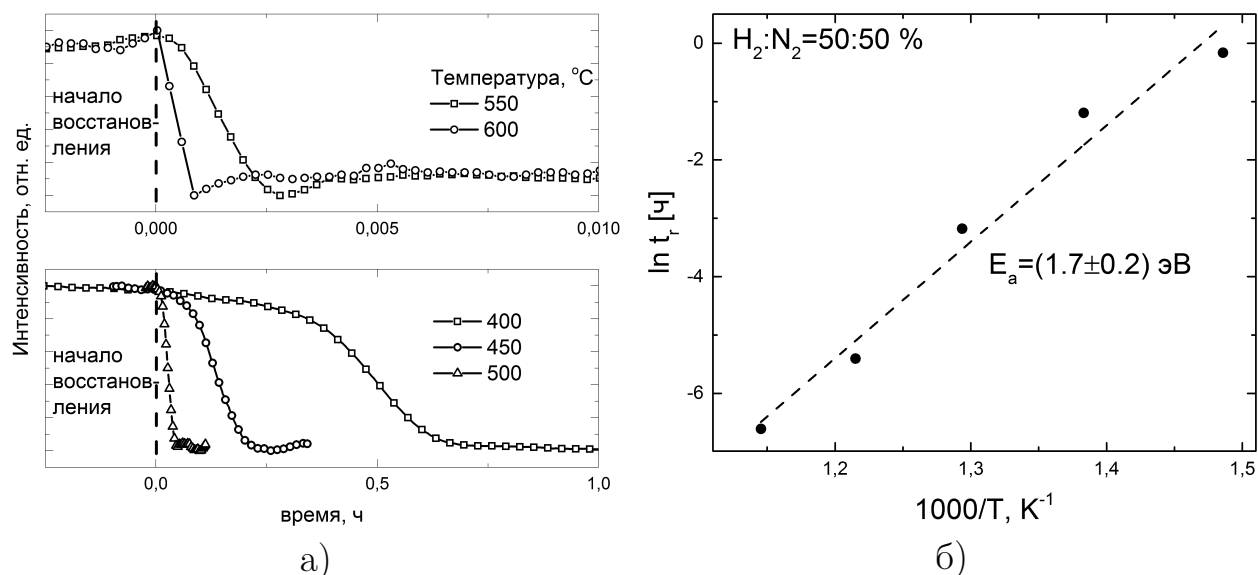


Рис. 5: Зависимости интенсивности пика 610 см^{-1} , полученные при восстановлении электрода при температурах 400, 450, 500, 550 и 600 °C (а) и температурная зависимость времени восстановления оксида никеля в условиях топливной камеры ТОТЭ, полученная методом исследования спектров КРС (б)

Как видно из рисунка, что кинетика восстановления существенно зависит от рабочей температуры. К примеру, при переходе от температуры 450 к 550 °C характерное время восстановления меняется примерно в 100 раз. Временные зависимости на рисунке 5а могут быть использованы для определения характерной скорости протекания процесса восстановления. Температурная зависимость времён восстановления оксида никеля, полученных из анализа эволюции спектров КРС, построенная в координатах Аррениуса, приводится на рисунке 5б. Из графика видно, что температурная зависимость времени имеет активационный характер. Энергия активации составляет 1.7 эВ. Это значение близко к энергии активации температурной зависимости коэффициента диффузии ^{63}Ni вдоль границ зерен оксида никеля NiO [7].

В четвертом разделе приводятся данные по исследованию температурной зависимости кинетики восстановления оксида никеля в условиях анодной камеры ТОТЭ методом термогравиметрического анализа. Программа и результаты измерений кинетики восстановления композиционного порошка $\text{NiO}/10\text{Sc}1\text{CeSZ}$ методом ТГА представлены на рисунке 6.

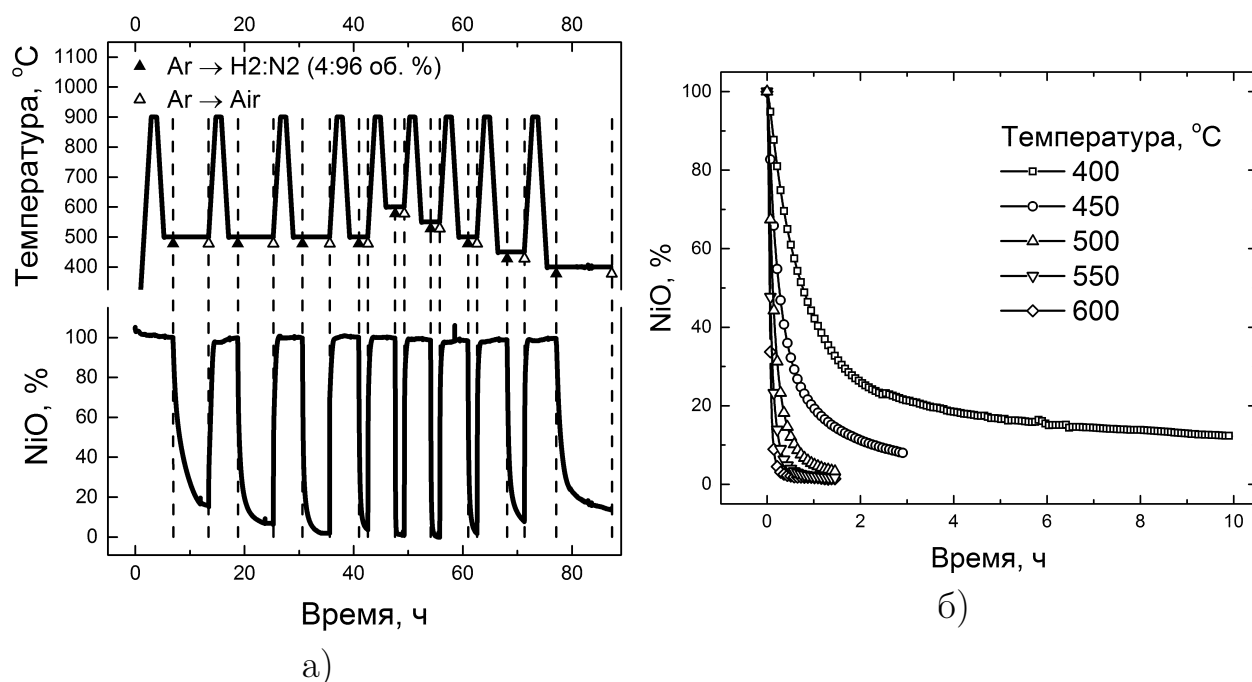


Рис. 6: Программа измерений и результаты исследования кинетики восстановления композиционного порошка методом ТГА, а также результаты исследований (а) и результаты измерения кинетики восстановления оксида никеля, полученные при различных температурах методом ТГА (б)

На программе измерений (6а, сверху) темными и светлыми треугольниками отмечены смены атмосферы на водородно-азотную смесь и воздух, соответственно. После каждого цикла восстановления проводились окисления на воздухе при температуре 900 °C. Все смены газовой атмосферы от водород-азотной смеси к воздуху и обратно проводились через продувку аргоном в течении 30 минут. Как и в случае исследования спектров КРС в начале были проведены 4 цикла исследования кинетики восстановления при температуре 500 °C. Как отмечалось ранее, изменение времени восстановления связано с изменением морфологии зерен оксида никеля. Циклы восстановление-окисление, проведенные при температурах от 600 до 400 °C были использованы для получения температурной зависимости кинетики восстановления композиционного порошка. Соответствующие графики показаны на рисунке 6б. Из графиков видно существенное ускорение кинетики восстановления при повышении температуры: полное восстановление при температуре 600 °C занимает менее 30 минут, тогда как при 400 °C — более 10 часов.

Стоит обратить внимание, что эволюция спектров КРС при восстановлении оксида никеля в тех же условиях протекала на гораздо меньших временах. Такое отличие времен объясняется малой глубиной проникновения возбуждающего излучения при исследованиях методом КРС. Исследование методом спектроскопии КРС отражает изменения в небольшой

области, находящейся недалеко от границы "анодный электрод | электролит" в то время как изменение массы, фиксируемое методом ТГА, связано с полным восстановлением. Данное предположение хорошо иллюстрируется схемой экспериментов методами спектроскопии КРС и ТГА, представленной на рисунке 7.

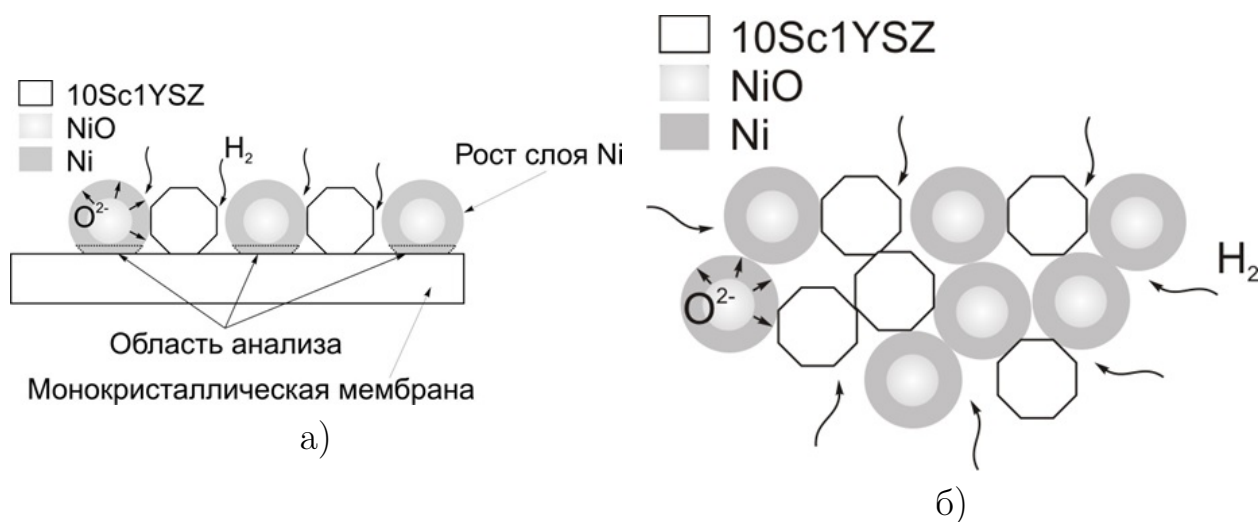


Рис. 7: Область анализа при использовании методики спектроскопии КРС (а) и ТГА композиционного порошка (б)

Восстановление оксида никеля до металлического никеля при взаимодействии с водородно-азотной газовой смесью может быть описано уравнением Аврами как и любое взаимодействие между твердой и газообразной фазой.

$$\log(-\log(1 - \alpha)) = \log k + n \log t \quad (1)$$

В случае исследований методом КРС α обозначает отношение интенсивности пика в спектре к максимальной интенсивности, а в случае измерений методом ТГА — отношение изменения массы образцы к полной массе. Поэтому результаты исследований обоими методами были построены в координатах Аврами: в виде зависимости $\ln(-\ln(1 - \alpha))$ от натурального логарифма времени, прошедшего от начала процесса. Результаты исследований для всех исследуемых температур, построенные в координатах Аврами, показаны на рисунке 8.

Из графиков видно, что зависимости на первый взгляд имеют принципиально разный вид и сложно поддаются совместному анализу. Ситуация принципиально меняется, если графики разбить на пары, отвечающие одной и той же температуре. Пары кривых, построенные при различных рабочих температурах показаны на рисунке 9а.

Видно, что наклон среднего участка кривых КРС совпадает с начальным участком кривых ТГА. Данные участки были использованы для определения температурной зависимости коэффициента Аврами n .

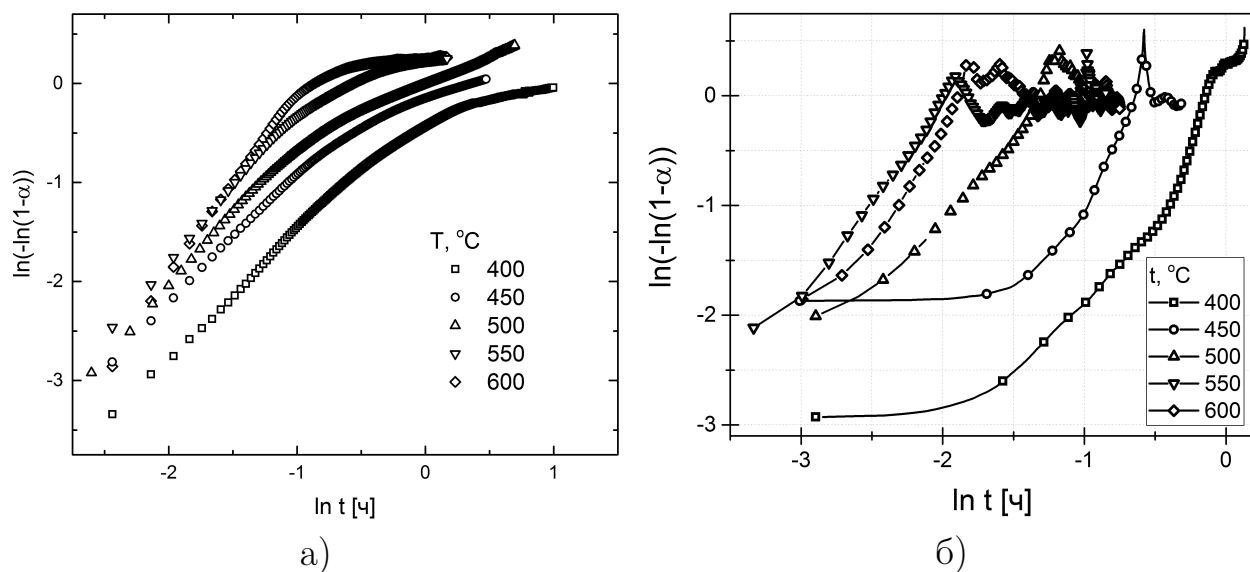


Рис. 8: Результаты исследований для температур 400, 450, 500, 550 и 600 °C, построенные в координатах Аврами, полученные методами ТГА (а) и КРС (б)

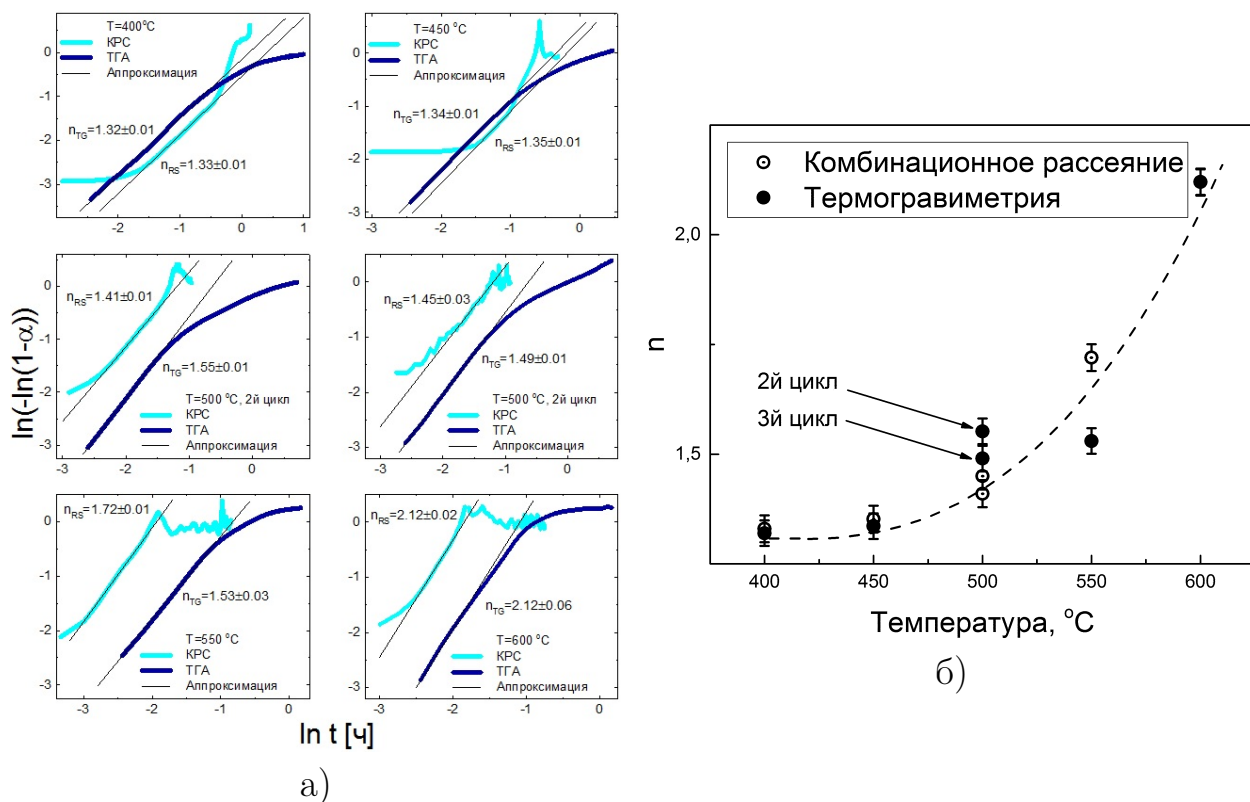


Рис. 9: Спектры КРС и зависимости ТГА в координатах Аврами, измеренные при различных рабочих температурах (а) и зависимость параметра Аврами n от рабочей температуры для случаев исследований методом спектроскопии КРС и ТГА (б)

Зависимость параметра Аврами n от рабочей температуры для случаев исследований методом спектроскопии КРС и ТГА показана на рисунке 9б. Значения параметра n для кривых, полученных методами КРС и ТГА, показывает хорошее соответствие. Максимальная разница составляет не более 0.19. Это означает, что два метода исследования дают очень близкие результаты во всем исследуемом температурном диапазоне. Общее изменение параметра Аврами — 0.8 — свидетельствует о том, что характер процесса не меняется кардинально. Было показано, что начальное значение, лежащее в интервале 1.3-1.35 хорошо подходит для приближения зависимостей, характеризующих процесс восстановления оксида никеля [8]. Из изменения параметра можно сделать вывод, что процесс более близок к одномерной модели для низких температур из исследуемого интервала и к двумерной для более высоких.

Глава 4 описывает исследования влияние состава, микроструктуры и режима высокотемпературной обработки многослойных мембран анионного проводника и многослойных электродов мембранно-электродных блоков на полное внутреннее сопротивление элемента.

В первом разделе представлены результаты минимизации полного внутреннего сопротивления МЭБ, изготовленных методом раздельного спекания электродов. Были описаны мембраны, на базе которых изготавливались мембранно-электродные блоки, обоснован состав и оптимальная микроструктура двухслойных анодного и катодного электродов, оптимизирован режим высокотемпературного отжига для каждого из электродов раздельно. Морфология изготовленных электродов контролировалось с помощью метода СЭМ. СЭМ-изображения анодного и катодного электродов представлено на рисунке 10. Стоит отметить, что следствием большой разницы температур формирования анодного и катодного электродов стала деформация мембранно-электродного блока, что отразилось на электрохимических характеристиках МЭБ площадью 50х50 мм.

Для исследования электрохимических характеристик полученных МЭБ площадью 50х50 мм был изготовлен металлический модуль. Однако, неплоскостность мембранно-электродных блоков не позволяла эффективно снять ток со всей площади электродов. Для проверки этого вывода на основе МЭБов были изготовлены ячейки ТОТЭ диаметром 21 мм. Результаты измерений вольтамперных и мощностных характеристик ячейки ТОТЭ диаметром 21 мм с двухслойными катодом и анодом приведены на рисунке 11.

Из рисунка 11 видно, что плотность мощности, снимаемая с элемента при температуре 850 °C на напряжении 0.7 В составляет 325 мВт/см², что отвечает мировому уровню и свидетельствует о высоком качестве изготов-

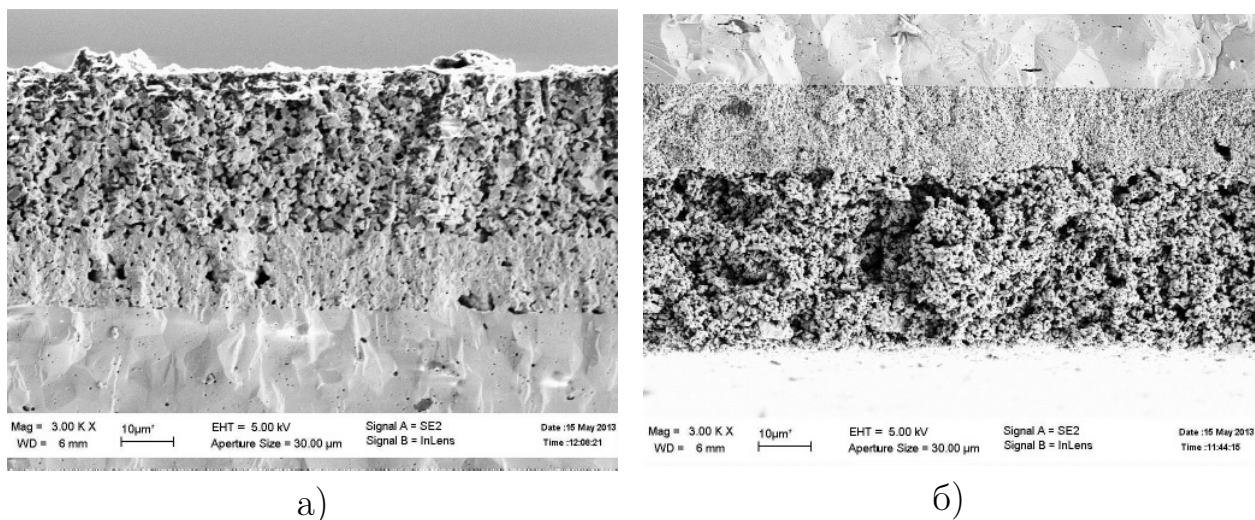


Рис. 10: СЭМ-изображение двухслойного анодного (а) и катодного (б) электродов

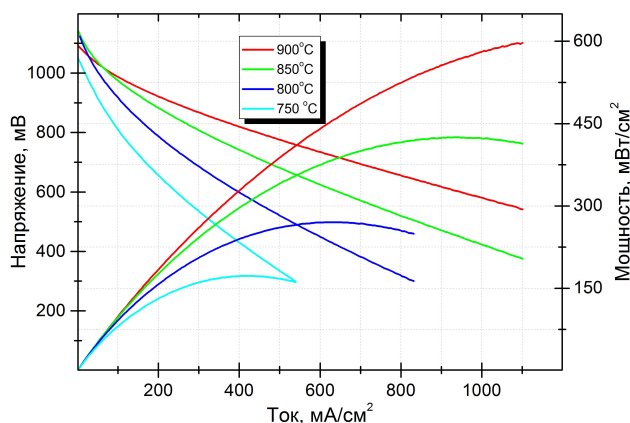


Рис. 11: Результаты измерений вольтамперных и мощностных характеристик ячейки ТОТЭ диаметром 21 мм с двухслойными катодом и анодом

ленных ячеек.

Во втором разделе приведены результаты минимизации полного внутреннего сопротивления мембранно-электродных блоков при изготовлении методом совместного спекания электродов при температуре, близкой к оптимальной для катодного электрода. На основе результатов предыдущего раздела в разделе была обоснована необходимость применения метода совместного спекания электродов, обоснованы состав, микроструктура двухслойных анодного и катодного электродов. Большое внимание в данном разделе было посвящено подготовке исходных порошков. Например, наличие аморфной оболочки наноразмерных кристаллитов оксида никеля не позволяло использовать состав без предварительной подготовки. Было показано, что аморфная оболочка толщиной около 5 нм демонстрирует наличие сверхстехиометрического кислорода и адсорбированной воды. Зави-

симость содержания кислорода от температуры отжига порошка показано на рисунке 12.

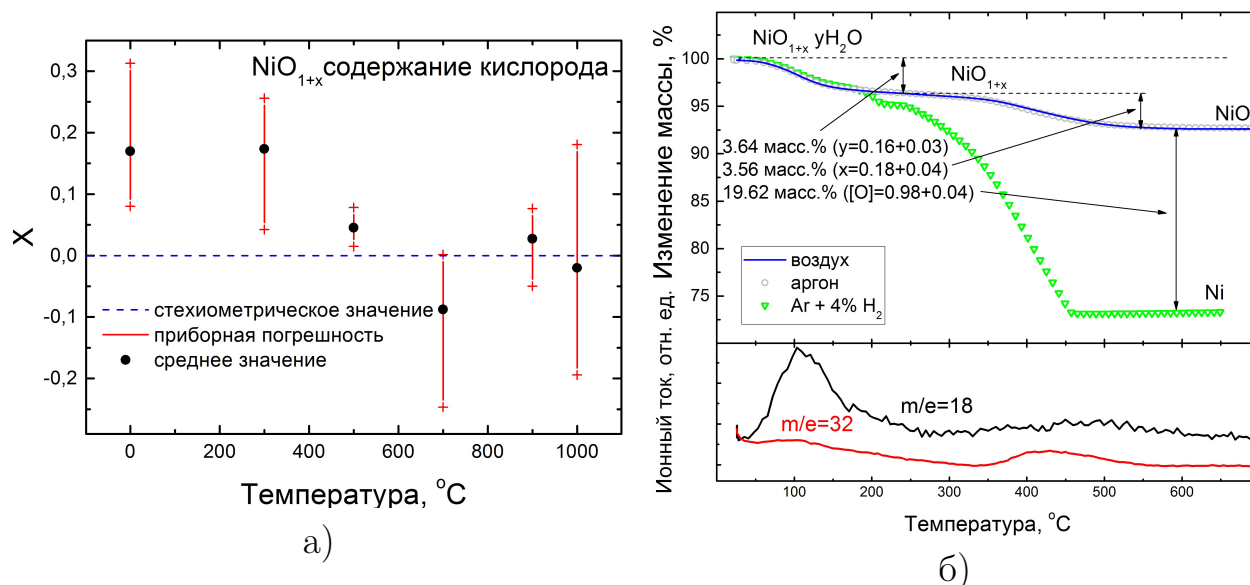


Рис. 12: Зависимость содержания сверхстехиометрического кислорода от температуры отжига порошка NiO (а) и результат исследований исходного порошка NiO методом ТГА (сверху) в различных атмосферах, а также самые сильные пики масс-спектрометрического сигнала (внизу) при исследованиях в атмосфере аргона (б)

Из совокупности данных, полученных методами ТГА и масс-спектрометрии в разных атмосферах, видно, что при температуре выше 600 °C происходит удаление адсорбированной воды и сверхстехиометрического кислорода. При этом отжиг на температуре 650 °C позволяет сохранить субмикронный размер частиц, необходимой оптимизации микро-структуры, связанной с максимизацией плотности трехфазной границы. По этой причине температура 650 °C была выбрана в качестве температуры для предварительного отжига порошка оксида никеля для изготовления функционального анодного электрода. Температура 900 °C была выбрана в качестве температуры для подготовки материала для токосъемного слоя, поскольку она позволяет незначительно увеличить размер частиц оксида никеля до оптимального для данного подслоя значения.

В этом же разделе был выбран оптимальный порообразователь и его содержание в токосъемном слое анода и функциональной слое катода.

Оптимизация режима высокотемпературной обработки состояла из двух этапов: режим нагрева определялся скоростью сгорания органических компонентов электродных паст, определенных методом ТГА, а максимальная температура и время термообработки определялась реакционной способностью материала катода в контакте с электролитом. Оптимизированный график температурной обработки приводится на рисунке 13а.

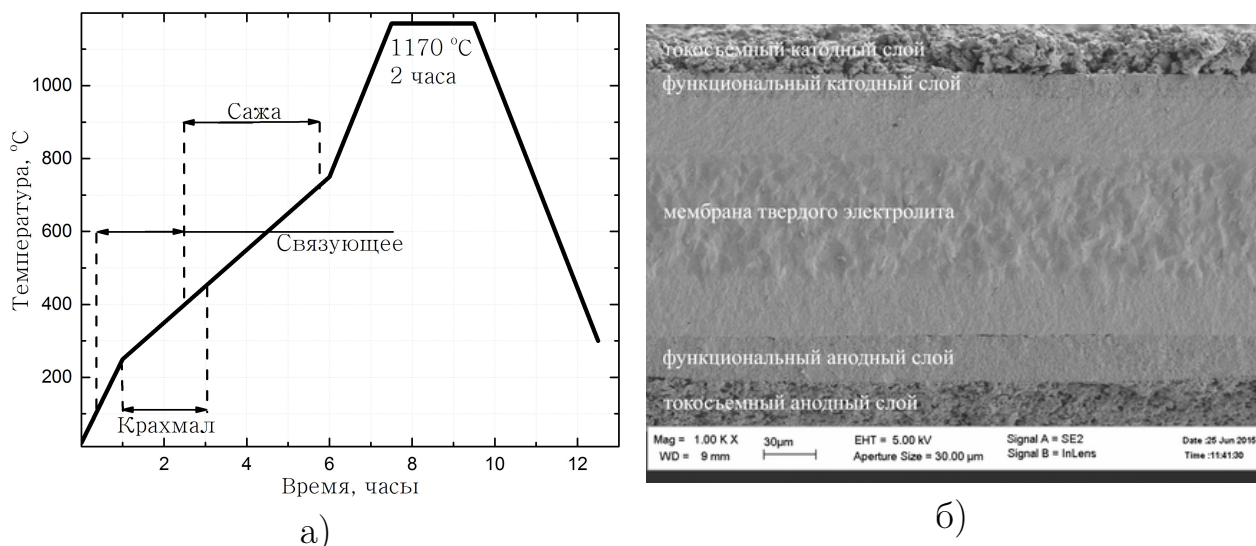


Рис. 13: Режим высокотемпературной обработки МЭБ ТОТЭ (а) и СЭМ-изображение поперечного сечения МЭБ ТОТЭ, изготовленного методом совместного спекания электродов (б)

Использование метода совместного спекания электродов позволило изготовить полную электродную систему ТОТЭ за один цикл температурной обработки с сохранением плоскостности образца. Микроструктура полученного МЭБ контролировалась методом СЭМ (рисунок 13б). Как сами электродные слои, так и межфазные границы достаточно хорошо спекены. В токосъемных слоях электродов имеется развитая система магистральных пор размером более 3 мкм, а функциональные слои сформированы частицами субмикронного размера. Стоит отметить, что использование канальной сажи в качестве порообразователя при приготовлении функционального слоя катодов ТОТЭ позволило избежать значительного увеличения среднего размера частиц манганита лантана-стронция и $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$, однако, доля пор может оказаться недостаточной для формирования эффективной ТФГ.

Данное предположение было подтверждено при исследовании электрохимических характеристик изготовленного МЭБ. При использовании воздуха в качестве окислителя максимальная мощность, снимаемая с МЭБ, составила свыше 3.6 Вт (удельная мощность 225 мВт/см^2). Использование более богатой окислительной смеси привело к заметному улучшению электрохимических характеристик: снимаемая мощность превысила 4.2 Вт (260 мВт/см^2). Улучшение характеристик объясняется наличием диффузионных затруднений на катоде топливного элемента, что было показано исследованием импедансных спектров ТОТЭ при различном парциальном давлении кислорода.

Стоит отметить низкую плотность слоев анодного электрода ТОТЭ. В условиях работы МЭБ оксид никеля восстанавливается до металличе-

ского никеля и дробится, что приводит к снижению связности электрон-проводящего кластера анодного электрода ТОТЭ. В результате с течением времени наблюдается заметная деградация электрохимических характеристик МЭБ. Таким образом, было принято решение о недостаточности температуры $1170\text{ }^{\circ}\text{C}$ для изготовления МЭБ ТОТЭ со стабильными электрохимическими характеристиками.

В третьем разделе приведены данные по оптимизации режима совместного спекания электродов мембранно-электродных блоков ТОТЭ при температурах, близких к температурному интервалу, оптимальному для формирования анодного электрода ТОТЭ. Для того, чтобы избежать взаимодействия катодного материала LSM с материалом анионного проводника, катодный электрод изготавливался на основе композита LSM и материала анионного проводника стабилизированного оксидом гадолиния оксида церия GDC. Также был введен дополнительный защитный подслои GDC. Для сохранения развитой мелкой пористости функционального слоя и магистральной пористости токосъемного слоя анода были использованы порообразователи: активированный уголь и рисовый крахмал соответственно.

В качестве максимальной температуры формирования электродной системы ТОТЭ была выбрана температура $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Сравнение микроструктуры анодного электрода, прошедшего термообработку при температурах 1170 и $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$, показано на СЭМ-изображениях на рисунке 14.

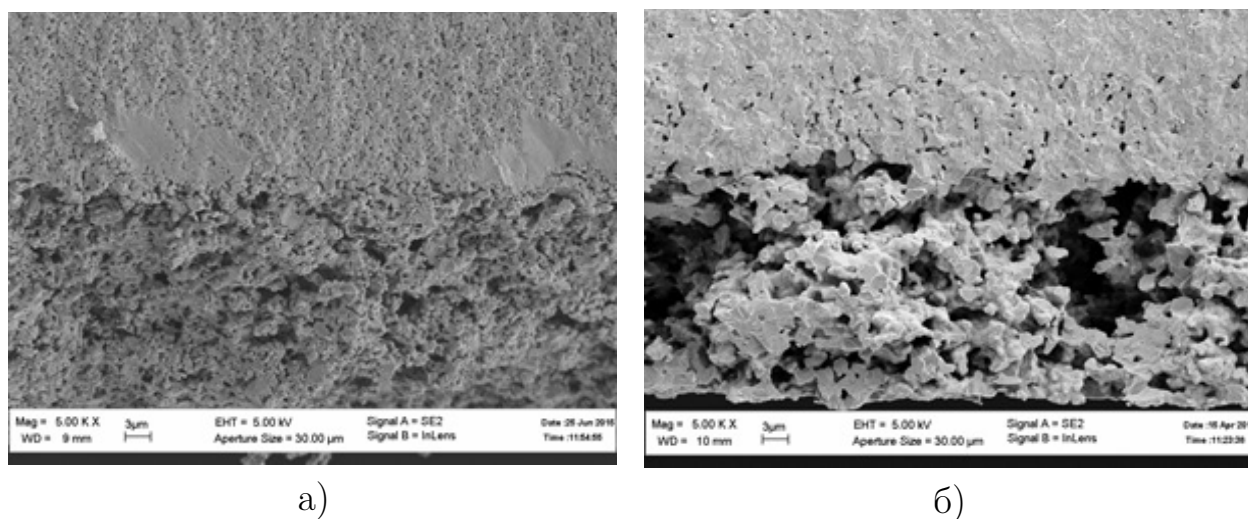


Рис. 14: СЭМ-изображения анодного электрода МЭБ, прошедшего высокотемпературный отжиг при температурах а) $1170\text{ }^{\circ}\text{C}$ и б) $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$

Из СЭМ-изображений видно, что при повышении температуры отжига плотность функционального слоя значительно повышается при сохранении магистральной пористости в токосъемном слое анода. Это приводит к одновременному повышению плотности трехфазной границы и повышению стабильности микроструктуры анода ТОТЭ в рабочих условиях.

Сравнение СЭМ-изображений катодного электрода, спеченного при температурах 1170 и 1350 °C показано на рисунке 15. Из рисунка видно, что не смотря на существенное повышение температуры спекания, доля мелкой магистральной пористости катода растет, что увеличивает плотность ТФГ и, как следствие, каталитическую активность катодов ТОТЭ.

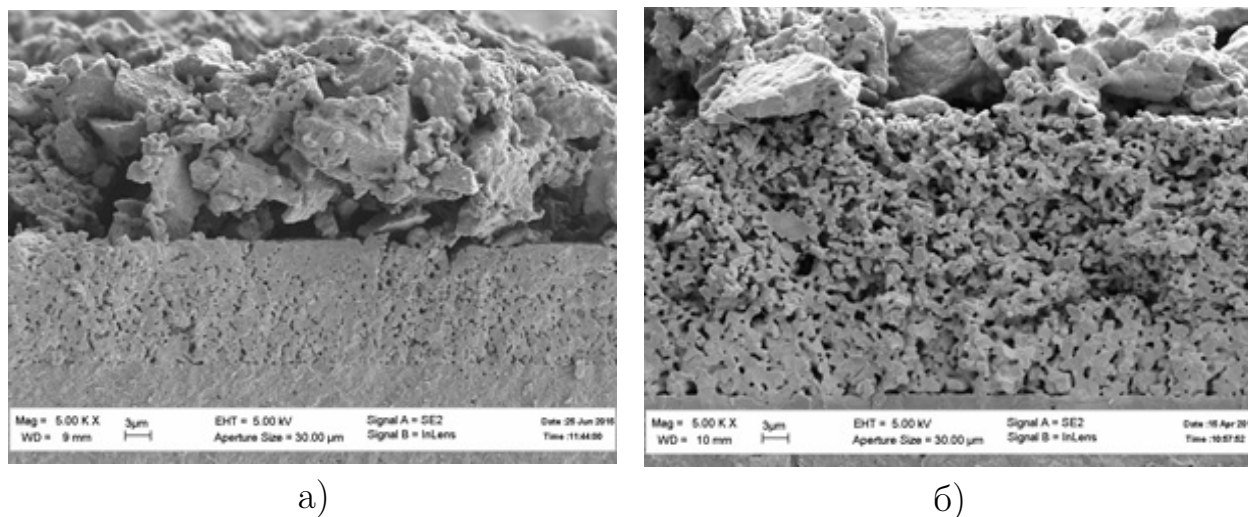


Рис. 15: СЭМ-изображения катодного электрода МЭБ, прошедшего высокотемпературный отжиг при температурах а) 1170 °C и б) 1350 °C

Общая конструкция слоев МЭБ, приготовленного методом совместного спекания электродов при оптимальной температуре представлена на рисунке 16. Также на рисунке представлены вольтамперные и мощностные характеристики МЭБ в начале работы и через 100 часов.

Из графиков видно, что плотность мощности при напряжении на элементе в 0.78 В составляет 320 мВт/см², что значительно превышает достаточный для практического применения уровень в 250 мВт/см² при 0.7 В. Стоит отметить улучшение характеристик ТОТЭ через 100 часов после начала работы. Исследования импедансных спектров показали, что снижение внутреннего сопротивления ТОТЭ связано как с уменьшением омической составляющей так и интерфейсной части спектра, что объясняется преобразованиями морфологии анода ТОТЭ. Для проверки этого предположения были получены СЭМ-изображения поперечного сечения анодного электрода до и после работы в течении 100 часов. Соответствующие изображения показаны на рисунке 17.

Заключение содержит список основных результатов, полученных в работе:

1. Проведены *in-situ* исследования кинетики окислительно-восстановительных реакций (ОВР) в композиционных анодах твердооксидных топливных элементов в условиях работы анодной камеры ТОТЭ (рабочая температура, топливная газовая смесь).

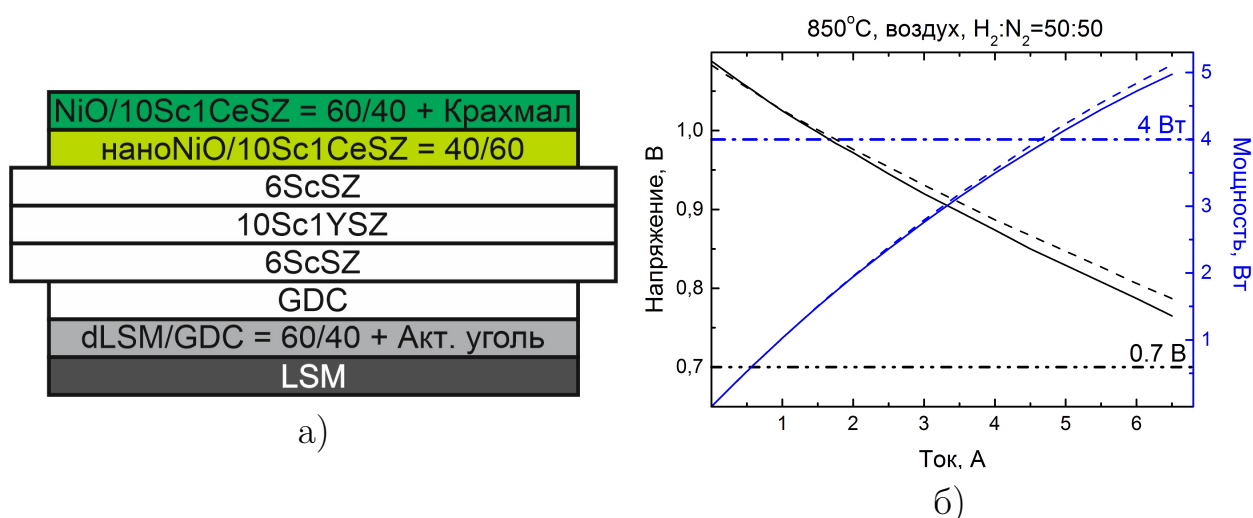


Рис. 16: Общая конструкция слоев МЭБ, приготовленного методом совместного спекания электродов при оптимальной температуре (а) и вольт-амперные и мощностные характеристики МЭБ. Окислитель — воздух, топливо — смесь водорода и азота с равными парциальными давлениями, рабочая температура — 850 °C (б)

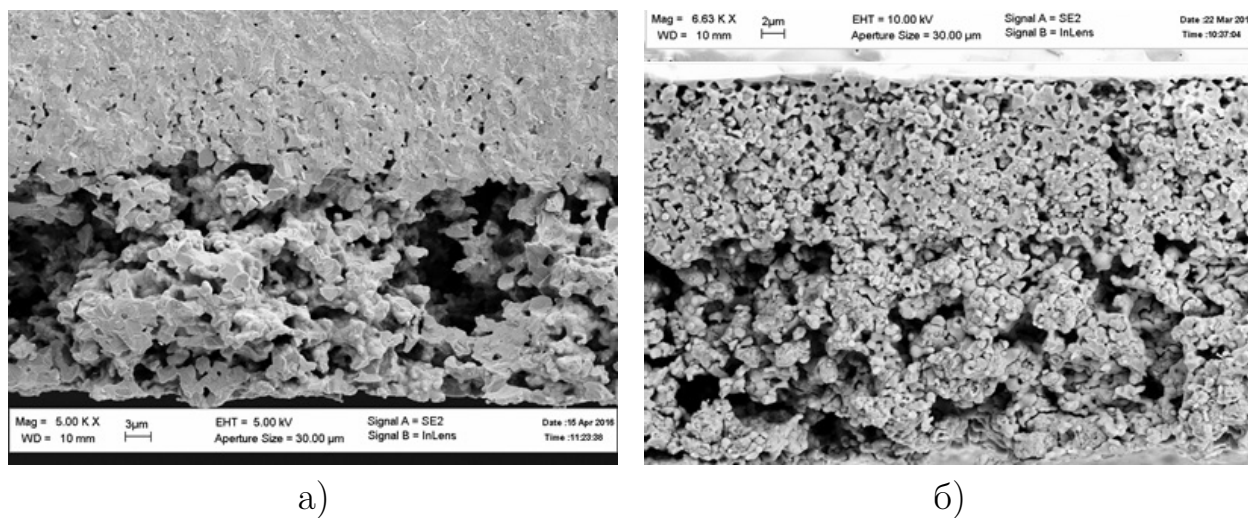


Рис. 17: СЭМ-изображения поперечного сечения анодного электрода до и после работы в течении 100 часов

- Для исследования кинетики окислительно-восстановительных реакций разработана и создана новая экспериментальная методика, позволяющая проводить исследования методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, а также с помощью традиционных электрохимических методик. Новая экспериментальная методика позволяет совместить преимущества традиционных электрохимических методик с локальностью, неинвазивностью и молекулярной чувствительностью спектроскопии КРС.

3. Разработана и впервые реализована новая уникальная геометрия модельных образцов для исследования методом спектроскопии КРС. Модельные образцы изготавливаются на базе оптически прозрачных монокристаллических мембран анионного проводника. Противоелектрод специальной формы позволяет получать спектры КРС с интерфейса "электрод | электролит".
4. Изучено влияние состава, микроструктуры и режима высокотемпературной обработки многослойных мембран анионного проводника и многослойных электродов мембранно-электродных блоков на полное внутреннее сопротивление элемента.

Публикации автора по теме диссертации

[A1] I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov, S.I. Bredikhin, Yu.K. Nepochatov, O.V. Tiunova, O.Yu.Zadorozhnaya Multilayered electrolyte-supported SOFC based on NEVZ-Ceramics membrane. *ECS Transactions* **57**, 917-923 (2013)

[A2] I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov, I.I. Tartakovskii, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin Performance optimization of cermet SOFC anodes: an evaluation of nanostructured Ni. *ECS Transactions* **68**(1), 1265-1274 (2015)

[A3] D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, F.M. Tsybrov, I.I. Tartakovskii, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin, V.V. Kveder Analysis of interfacial processes at the SOFC electrodes by *in-situ* Raman spectroscopy. *ECS Transactions* **68**(1), 2093-2103 (2015)

[A4] I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov, F.M. Tsybrov, S.I. Bredikhin Preparation of membrane-electrode assemblies of solid oxide fuel cells by co-sintering of electrodes. *Russian Journal of Electrochemistry* **52**(7), 669-677 (2016)

И.Н. Бурмистров, Д.А. Агарков, Ф.М. Цыбров, С.И. Бредихин Изготовление мембранно-электродных блоков ТОТЭ методом совместного спекания электродов. *Журнал Электрохимия*. **52**(7), 749-758 (2016)

[A5] D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, F.M. Tsybrov, I.I. Tartakovskii, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin Kinetics of NiO reduction and morphological changes in composite anodes of solid oxide fuel cells: estimated using Raman scattering technique. *Russian Journal of Electrochemistry*. **52**(7), 600-605 (2016)

Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, Ф.М. Цыбров, И.И. Тартаковский,

В.В. Хартон, С.И. Бредихин Кинетика восстановления и морфологические изменения Ni в композиционных анодах ТОТЭ: оценка методом комбинационного рассеяния света. *Журнал Электрохимия*. **52**(7), 673-679 (2016)

[A6] D.A. Agarkov, M.A. Borik, S.I. Bredihin, V.T. Bublik, L.D. Iskhakova, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, S.V. Seryakov, N.Yu. Tabachkova Influence of dopant of yttria on the structure and properties of the crystals $(\text{ZrO}_2)_{0.91-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.09}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x=0-0.02$). *Russian Microelectronics*. **45**(8), accepted (2016)

Д.А. Агарков, М.А. Борик, С.И. Бредихин, В.Т. Бублик, Л.Д. Исхакова, А.В. Кулебякин, И.Е. Курицына, Е.Е. Ломонова, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, С.В. Серяков, Н.Ю. Табачкова Влияние легирующей примеси оксида иттрия на структуру и свойства кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{0.91-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.09}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x=0-0.02$). *Материалы электронной техники*. **4**, принята в печать (2015)

[A7] D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, F.M. Tsybrov, I.I. Tartakovskii, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin In-situ Raman spectroscopy analysis of the interfaces between Ni-based SOFC anodes and stabilized zirconia electrolyte. *arXiv*. 1607.08626 (2016), *Solid State Ionics* on review.

Список литературы

- [1] Zhu, H. Thermodynamics of SOFC efficiency and fuel utilization as functions of fuel mixtures and operating conditions / H. Zhu, R. J. Kee // *Journal of Power Sources*. — 2006. — V. 161. — P. 957–964.
- [2] Stöver, D. Processing and properties of the ceramic conductive multilayer device solid oxide fuel cell (SOFC) / D. Stöver, H. P. Buchkremer, S. Uhlenbruck // *Ceramics International*. — 2004. — V. 30(7). — P. 1107–1113.
- [3] Study on new copper-containing SOFC anode materials / Z. Lü, L. Pei, T. He et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2002. — V. 334(1-2). — P. 299–303.
- [4] Seitarides, Th. Modular biomass gasification-based solid oxide fuel cells (SOFC) for sustainable development / Th. Seitarides, C. Athanasiou, A. Zabaniotou // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. — 2008. — V. 12(5). — P. 1251–1276.
- [5] Salam, A. A. Dynamic modeling and simulation of Solid Oxide Fuel Cell system / A. A. Salam, M. A. Hanna, A. Mohamed // *Power and Energy*

Conference, 2008. PECon 2008. IEEE 2nd International. — 2008. — P. 813–818.

- [6] Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO / N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins et al. // *Journal of Physics: Conference Series.* — 2007. — V. 93(1). — P. 012039.
- [7] *Atkinson, A.* The diffusion of ^{63}Ni along grain boundaries in nickel oxide / A. Atkinson, R. I. Taylor // *Philosophical Magazine A.* — 1981. — V. 43(4). — P. 919–998.
- [8] *Richardson, J. T.* X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen / J. T. Richardson, R. Scates, M. V. Twigg // *Applied Catalysis A: General.* — 2003. — V. 246(1). — P. 137–150.