

УДК 620.91

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В КОМПОЗИЦИОННОМ АНОДЕ ТОТЭ: ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ И «IN-SITU» ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА*

**С.И. Бредихин^{1,2}, Д.А. Агарков^{1,2}, А.С. Аронин¹, И.Н. Бурмистров^{1,2},
Д.В. Матвеев^{1,2}, Ф.М. Цыбров², В.В. Хартон¹**

¹ФГБУН «Институт физики твердого тела» Российской академии наук
д. 2, ул. Академика Осипьяна, г. Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
тел.: +7(496)522-83-79, факс: +7(496)522-81-60; e-mail: bredikh@issp.ac.ru

²ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет)»
д. 9, Институтский пер., г. Долгопрудный, Московская обл., 141701, Россия
тел.: +7(495)408-45-54, факс: +7(495)408-42-54

doi: 10.15518/isjaee.2018.04-06.070-081

Заключение совета рецензентов: 11.12.17 Заключение совета экспертов: 19.12.17 Принято к публикации: 25.12.17

Проведены высокоразрешающие электронно-микроскопические исследования микроструктуры границ зерен анионного и электронного проводников в композиционных Ni/YSZ анодах до и после изучения вольтамперных характеристик модельных ТОТЭ. Предложен механизм двухступенчатой реакции окисления водорода, протекающей вблизи трехфазной границы в композиционных Ni/YSZ анодах ТОТЭ. На первом этапе происходит окисление металлического никеля до оксида никеля анионами кислорода, приходящими из мембраны анионного проводника, а на втором этапе – водород восстанавливает оксид никеля до металлического никеля с образованием воды. Показано, что измельчение зерен Ni вблизи их контакта с зернами анионного проводника является результатом образования нанозерен NiO и их последующего восстановления до металлического Ni в процессе работы ТОТЭ.

Электронно-микроскопический анализ высокого разрешения показал значительные изменения микроструктуры границ зерен анионного и электронного проводников в композиционных Ni/YSZ анодах после протекания тока в ТОТЭ. После токовых испытаний в приповерхностных областях зерен Ni возникают наноразмерные зерна NiO. Наличие ориентационного соответствия между решетками YSZ и наноразмерного NiO однозначно свидетельствует об эпитаксиальном росте оксида никеля на поверхности YSZ как на субстрате, что возможно только в результате перехода анионов кислорода из анионного проводника YSZ на поверхность металла при протекании тока через твердооксидный топливный элемент.

С помощью новой «in-situ» методики комбинационного рассеяния света изучены химические превращения в зоне электрохимической реакции композиционных электродов ТОТЭ в зависимости от плотности тока, текущего через ТОТЭ. Показано, что увеличение плотности тока приводит к росту интенсивности линии, отвечающей симметричным колебаниям группы CeO₂. Это связано с изменением зарядового состояния катионов церия от Ce³⁺ до Ce⁴⁺ и является прямым доказательством переноса заряда в композиционном аноде через перенос анионов кислорода.

Ключевые слова: водородная энергетика; твердооксидный топливный элемент; композиционный анод; токообразующая реакция; эпитаксиальный рост; нанозерна NiO; комбинационное рассеяние света.

CHARGE TRANSPORT FEATURES IN THE COMPOSITE ANODES OF SOLID OXIDE FUEL CELLS: MICROSTRUCTURAL AND IN-SITU RAMAN SPECTROSCOPY ANALYSES

**S.I. Bredikhin^{1,2}, D.A. Agarkov^{1,2}, A.S. Aronin¹, I.N. Burmistrov^{1,2},
D.V. Matveev^{1,2}, F.M. Tsybrov², V.V. Kharton¹**

*Бредихин С.И., Агарков Д.А., Аронин А.С., Бурмистров И.Н., Матвеев Д.В., Цыбров Ф.М., Хартон В.В. Особенности переноса заряда в композиционном аноде ТОТЭ: электронно-микроскопические и «in-situ» исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2018;(04-06):70-81.

¹Institute of Solid State Physics RAS

2 Academician Ossipyan St., Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russia
tel.: +7 496 522 83 79, fax: +7 496 522 81 60, e-mail: bredikh@issp.ac.ru

²Moscow Institute of Physics and Technology

9 Institutskiy lane., Dolgoprudny, Moscow reg., 141701, Russia
tel.: +7 (495) 408 45 54, fax: 7 495 408 42 54

doi: 10.15518/isjaee.2018.04-06.070-081

Referred 11 December 2017 Received in revised form 19 December 2017 Accepted 25 December 2017

In this work, we carry out the high-resolution electron microscopy of microstructure of grains boundaries of anion and electronic conductors in composite Ni/YSZ anodes before and after study of the current-voltage characteristics of model SOFCs. We propose a mechanism of 2-stage reaction of hydrogen oxidation occurring in the vicinity of triple-phase boundary of Ni/YSZ SOFC anodes. On the first stage, metallic nickel is oxidized to nickel oxide by oxygen anion coming from the solid electrolyte membrane. On the second one, hydrogen reduces nickel oxide to metallic nickel, and water is formed.

Decrease of the Ni grains size in the vicinity of contact with anion conductor grains is shown to be the result of NiO nano-grains appearance and their consequent reduction to metallic Ni during SOFC operation.

High-resolution electron microscopy analysis demonstrates the significant changes in microstructure of grains boundaries of anion and electronic conductors in composite Ni/YSZ anodes after application of load current to SOFC. Nano-sized NiO grains appear in near-boundary regions of Ni grains after current tests. Orientation alignment between YSZ and nano-sized NiO lattices is unambiguous evidence of epitaxial growth of nickel oxide at YSZ surface as on a substrate that is possible only as a result of oxygen anion transport from anion conductor YSZ to the metal surface during current passage through the solid oxide fuel cell.

We study the chemical transformations in the electrochemical reaction zone in SOFC composite electrodes depending on the current density passing the SOFC by new "in-situ" Raman spectroscopy technique. Increase of the current passing is shown to lead to growth in the intensity of Raman peak connected with symmetric oscillations of CeO₂ group. We connect this result with the change of the cerium cations charge state from Ce³⁺ to Ce⁴⁺ and consider this to be direct proof of the charge transfer in composite anode via oxygen anion transfer.

Keywords: hydrogen energy; solid oxide fuel cell; composite anode; current-generating reaction; epitaxial growth; NiO nano-grains; Raman spectroscopy.



Сергей Иванович
Бредихин
Sergey Bredikhin

Сведения об авторе: д-р физ.-мат. наук, доцент, заведующий Лабораторией спектроскопии дефектных структур, ФГБУН «Институт физики твердого тела Российской академии наук» (ИФТТ РАН).

Образование: МФТИ (1974 г.).

Область научных интересов: водородная энергетика; твердооксидные топливные элементы; ионика твердого тела; смешанные электронно-ионные проводники.

Публикации: 100 (Scopus), 118 (Web of Science).

h-index: = 15 (Scopus), 15 (Web of Science)

SPIN 5173-8118

Information about the author: D.Sc. in Physics and Mathematics, Assistant Professor, Head of the laboratory of Spectroscopy of Defect Structures, Institute of Solid State Physics RAS.

Education: Moscow Institute of Physics and Technology, 1974.

Research interests: hydrogen energy; solid oxide fuel cells; solid state ionics; mixed electronic-ionic conductors.

Publications: 100 (Scopus), 118 (Web of Science).



Дмитрий
Александрович Агарков
Dmitrii Agarkov

Сведения об авторе: канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, ФГБУН «Институт физики твердого тела Российской академии наук» (ИФТТ РАН); заведующий Лабораторией топливных элементов, ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет)».

Образование: МФТИ (2013г.).

Область научных интересов: твердооксидные топливные элементы; спектроскопия комбинационного рассеяния света; термогравиметрия.

Публикации: 10 (Scopus), 7 (Web of Science).

h-index: 4 (Scopus), 3 (Web of Science)

SPIN 5706-7314

Information about the author: Ph.D. in Physics and Mathematics, Senior Researcher, Institute of Solid State Physics RAS; Head of the Laboratory of Fuel Cells, Moscow Institute of Physics and Technology.

Education: Moscow Institute of Physics and Technology, 2013.

Research interests: solid oxide fuel cells; Raman spectroscopy; thermogravimetry.

Publications: 10 (Scopus), 7 (Web of Science).



Александр Семенович
Аронин
Alexander Aronin

Сведения об авторе: д-р физ.-мат. наук, заведующий Лабораторией структурных исследований, ФГБУН «Институт физики твердого тела Российской академии наук» (ИФТТ РАН).

Образование: МИСиС, 1975.

Область научных интересов: электронная микроскопия; рентгеновская дифракция; металлические стекла и нанокристаллические материалы: эволюция структуры, условия формирования структур разного типа, соотношение структура – свойства.

Публикации: 114 (Scopus), 122 (Web of Science).
h-index: 13 (Scopus), 14 (Web of Science)

Information about the author: D.Sc. in Physics and Mathematics, Head of the Laboratory of Structural Research, Institute of Solid State Physics RAS.

Education: MISiS, 1975.

Research interests: electron microscopy; X-ray diffraction; metal glasses and nano-crystalline materials: evolution of the structure, preparation conditions for different type structures, relation structures – properties.

Publications: 114 (Scopus), 122 (Web of Science).



Илья Николаевич
Бурмистров
Ilya Burmistrov

Сведения об авторе: канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, ФГБУН «Институт физики твердого тела Российской академии наук» (ИФТТ РАН).

Образование: МФТИ (2006 г.).

Область научных интересов: водородная энергетика; твердооксидные топливные элементы; смешанные электронно-ионные проводники.

Публикации: 14 (Scopus), 12 (Web of Science).
h-index: 4 (Scopus), 4 (Web of Science).
SPIN 3853-6670

Information about the author: Ph.D. in Physics and Mathematics, Senior Researcher, Institute of Solid State Physics RAS.

Education: Moscow Institute of Physics and Technology, 2006.

Research interests: hydrogen energy; solid oxide fuel cells; mixed electronic-anionic conductivity.

Publications: 14 (Scopus), 12 (Web of Science).



Данила Викторович
Матвеев
Danila Matveev

Сведения об авторе: канд. физ.-мат. наук, доцент, старший научный сотрудник, ФГБУН «Институт физики твердого тела Российской академии наук» (ИФТТ РАН).

Образование: МИСиС (2000 г.).

Область научных интересов: структурные исследования; электронная микроскопия; аморфные сплавы; металлические стекла; дифференциальная сканирующая калориметрия; твердооксидные топливные элементы.

Публикации: 45 (Scopus).
h = 7 (Scopus)
SPIN 7979-2661

Information about the author: Ph.D. in Physics and Mathematics, Senior Researcher, Institute of Solid State Physics RAS.

Education: MISiS, 2000.

Research interests: structural research; electron microscopy; amorphous alloys; metallic glasses; differential scanning calorimetry; solid oxide fuel cells.

Publications: 45 (Scopus).



Федор Михайлович
Цыбров
Fedor Tsyblov

Сведения об авторе: аспирант, ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет)».

Образование: МФТИ (2017 г.).

Область научных интересов: водородная энергетика; твердооксидные топливные элементы; спектроскопия комбинационного рассеяния света.

Публикации: 4 (Scopus), 3 (Web of Science).
h-index: 1 (Scopus), 1 (Web of Science)

Information about the author: PhD student, Moscow Institute of Physics and Technology

Education: Moscow Institute of Physics and Technology, 2017

Research interests: hydrogen energy, solid oxide fuel cells, Raman spectroscopy

Publications: 4 (Scopus), 3 (Web of Science)





Владислав Вадимович
Хартон
Vladislav Kharton

Сведения об авторе: канд. хим. наук, заведующий Лабораторией материалов для электрохимических технологий, ФГБУН «Институт физики твердого тела Российской академии наук» (ИФТТ РАН)

Образование: БГУ (1991 г.).

Область научных интересов: твердооксидные топливные элементы; керамические мембраны; высокотемпературная электрохимия; химия твердого тела.

Публикации: 334 (Scopus), 340 (Web of Science).

h-index: 51 (Scopus), 50 (Web of Science).

ResearcherID P-6306-2014

ИС Карта Науки 51096897

Information about the author: Ph.D. in Chemistry, head of the Laboratory of Materials for Electrochemical Technologies, Institute of Solid State Physics RAS.

Education: Belarus State University, 1991.

Research interests: solid oxide fuel cells; ceramic membranes; high-temperature electrochemistry; solid state chemistry.

Publications: 334 (Scopus), 340 (Web of Science).

Введение

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются наиболее перспективными системами для производства электрической энергии. Коэффициент полезного действия этих элементов достигает 65 %, а с учетом высокопотенциальной тепловой энергии может доходить до 90 %. Повысить эффективность и увеличить ресурс работы ТОТЭ возможно за счет уменьшения полного внутреннего сопротивления элемента и снижения рабочей температуры до 750 ÷ 850 °C. Следует отметить, что полное сопротивление отдельных ТОТЭ состоит из сопротивления катода, анода, анионопроводящей мембраны и токосъемов, а также суммы контактных сопротивлений. Одним из важных шагов на пути создания эффективно работающих ТОТЭ является минимизация сопротивления электродов через оптимизацию состава, микроструктуры и толщины.

В качестве материалов анодов ТОТЭ наиболее широко применяются композиты (керметы) Ni/YSZ ($ZrO_2 + Y_2O_3$). В настоящее время микромеханизм реакции окисления топлива в композиционных анодах остается предметом обсуждений, поскольку существуют только косвенные методы, на основании которых делаются предположения о механизме токообразующих реакций. В то же время, как было отмечено в обзорных статьях [1, 2], понимание механизма поверхностной реакции, протекающей в аноде

вблизи трехфазной границы, является ключом к дальнейшему прогрессу в этой области.

Авторы данной статьи изучили изменения микроструктуры и химические превращения, происходящие в Ni-YSZ композиционных анодах при работе ТОТЭ, с целью получения экспериментальных результатов, напрямую свидетельствующих в пользу одного или другого механизма токообразующих реакций и окисления топлива. Кроме того, были проведены сравнительные исследования изменения микроструктуры и химического состава композиционных Ni-YSZ анодов до и после измерений вольтамперных и мощностных характеристик модельных ТОТЭ. Отдельное место занял анализ химических превращений, которые происходили вблизи контакта «анионный проводник – электрод» в зависимости от плотности тока, текущего через твердооксидный топливный элемент. Этот анализ проводился с помощью новой «in-situ» методики комбинационного рассеяния света. В результате комплекса электронно-микроскопических, рентгеноструктурных и оптических исследований получены прямые экспериментальные подтверждения протекания токообразующих реакций и реакции окисления топлива по механизму, обусловленному миграцией аниона кислорода (O^{2-}) из анионного проводника YSZ в композиционный анод («oxygen spillover»), где происходит реакция взаимодействия аниона кислорода с водородом (H_2) с образованием воды.

Список обозначений

Аббревиатуры

CCD	Прибор с зарядовой связью (Charge-coupled device)
GDC	Оксид церия, допированный оксидом гадолиния (Gadolinia doped ceria)
LSM	Манганит лантана-стронция
YSZ	Оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (Yttria stabilized zirconia), $ZrO_2 + Y_2O_3$
ИФТТ РАН	ФГБУН «Институт физики твердого тела» Российской академии наук
кермет	Керамика-металл
КПД	Коэффициент полезного действия
KPC	Комбинационное рассеяние света
ЛОМО	Ленинградское оптико-механическое объединение
МДР	Монохроматор дифракционный решеточный
ТОТЭ	Твердооксидный топливный элемент

Теоретическая часть

В процессе работы TOTЭ на трехфазной границе «металлический электронный проводник (Ni) – керамический анионный проводник (YSZ) – газ (H₂ и O)₂» протекает реакция окисления горючего (водорода) и образование паров воды (H₂O), которая в общем виде может быть записана следующим образом:



В последние годы многие научные коллективы занимались решением проблемы понимания электродных процессов, протекающих в TOTЭ [1, 3–22]: исследования ведутся научными школами Европы [1, 3–4, 6, 8, 14–16, 18–19], Северной Америки [7, 9–11, 13, 17], Азии [5, 12] и России [20–22]. Согласно общему виду реакции окисления водорода на трехфазной границе (1), процесс окисления водорода включает как минимум: а) перенос заряда; б) электрохимическую или химическую реакцию на поверхности; в) перенос в газовой фазе.

В качестве основных возможных механизмов переноса заряда и окисления топлива рассматриваются следующие механизмы:

1. «Hydrogen spillover» – механизм токообразующей реакции, обусловленный миграцией протона (H⁺) из никеля или по поверхности никеля к поверхности анионного проводника YSZ. Этот механизм в качестве основного рассматривается многими группами исследователей [13–16], однако пока нет прямых электрохимических доказательств данного процесса. В соответствии с этим механизмом молекулы водорода диссоциируют на поверхности никеля с образованием атомов водорода (H), и образовавшиеся протоны (H⁺) переносятся через объем зерен Ni [13–15] или по поверхности Ni [16] к анионному проводнику YSZ, на поверхности которого происходит рекомбинация анионов кислорода (O²⁻) с протонами с образованием воды. При этом окисление молекул водорода с образованием протонов (H⁺) и передачей электронов в трехмерную сетку электронного проводника (Ni) происходит на зернах никеля.

2. «Oxygen spillover» – механизм токообразующей реакции, обусловленный миграцией аниона кислорода (O²⁻) из YSZ к поверхности никеля, где происходит реакция взаимодействия аниона кислорода с водородом (H₂) с образованием воды. Этот механизм также рассматривается в качестве основного многими группами учёных [17–20].

Образцы и методика эксперимента

Модельные TOTЭ и электрохимические измерения

Для производства TOTЭ использовались мембраны анионного проводника диаметром 20 мм и толщиной 500 мкм из порошка диоксида циркония, стабилизированного 10 мол.% оксида скандия и 1 мол.%

оксида иттрия (10Sc1YSZ). Двухслойные аноды изготавливали из керметов Ni/10Sc1CeSZ (89 мол.% ZrO₂ + 10 мол.% Sc₂O₃ + 1 мол.% CeO₂), при этом применялся аналогичный анионный проводник с 1 мол.% диоксида церия в качестве второго стабилизирующего агента. Прилегающий к твердоэлектролитной мембране функциональный слой анода состоял из Ni/10Sc1CeSZ в соотношении 40:60 масс. %. Этот слой приготавливали из пасты на основе порошка кермета, который смешивали с органическим связующим в соотношении 1:0,4. Пасту наносили на электролит методом трафаретной печати посредством сетки с плотностью плетения нитей 32 нити/см. Для удаления летучих компонентов после нанесения пасты производили выдержку в сушильном шкафу при температуре 90 °С. Токосъемный анодный слой приготавливали из пасты, состоящей из порошка кермета NiO/10Sc1CeSZ (60:40 масс. %) с добавлением рисового крахмала в качестве порообразователя и с последующим введением органического связующего в массовом соотношении 2:1. Эту пасту наносили с помощью сетки с плотностью плетения нитей 24 нитей/см на ранее напечатанный функциональный слой анода. Катод изготавливали из порошков на основе манганита лантана-стронция (LSM). Перед нанесением манганита на катодную сторону мембраны, наносили защитный подслой Gd_{0,1}Ce_{0,9}O_{1,95} (GDC) методом трафаретной печати.

Для испытания собранных ячеек использовался двухкамерный газовый стенд, позволяющий задавать температурные режимы измерений и потоки газов при помощи регуляторов расхода газа Bronkhorst (Нидерланды). Топливный газ, состоящий из смеси водорода (H₂) и азота (N₂), подавался в анодную камеру. В воздушную (катодную) камеру подавался синтетический воздух, состоящий из 20 % кислорода и 80 % азота. Электрохимические импедансные измерения проводились с помощью анализатора Solartron 1260A (Великобритания). Для изучения вольт-амперных характеристик применялся потенциостат-гальваностат Solartron 1287. Измерения проводились двухэлектродным четырехточечным методом. Для исследований микроструктуры и распределения химических элементов использовался сканирующий электронный микроскоп Zeiss-Supra-50 VP.

Комбинированная экспериментальная методика для «in-situ» исследования химических превращений в зависимости от плотности тока, протекающего через твердооксидный топливный элемент методом спектроскопии КРС

Исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) проводились на установке, разработанной и созданной в ИФТТ РАН [23]. Новая комбинированная методика позволяет одновременно проводить исследования с помощью стандартных электрохимических методов (хронопо-



тенциометрия, измерение вольт-амперных и мощностных характеристик, импедансная спектроскопия) в сочетании со спектроскопией комбинационного рассеяния света.

Экспериментальная установка состоит из двух основных частей: газо-температурного стенда со специальным высокотемпературным держателем образцов для контроля рабочей температуры электрохимической ячейки и состава топливной газовой смеси и оптической подсистемы для создания накачивающего лазерного излучения и регистрации рассеянного излучения (КРС).

Газо-температурный стенд позволяет контролировать рабочую температуру образца в диапазоне от комнатной температуры до 1 100 °С (максимальная скорость нагрева около 400 °С/час) с помощью высокотемпературной печи (ИФТТ РАН, Россия), а также задавать поток и состав топливной смеси, состоящей из водорода, монооксида углерода, метана и сероводорода с потоками до 100 мл/мин, с помощью контроллеров газового потока (Bronkhorst, Нидерланды). В данном случае использовалась увлажненная водородная смесь, а в качестве балластного газа выступал азот (поток до 100 мл/мин). После контроллеров до попадания в топливную камеру газ можно пропускать через воду, тем самым увлажняя его. Для этого температура воды поддерживается на уровне комнатной, а после увлажнителя в газовой смеси вода переходит в насыщенный пар (в водороде содержится около 3 об. % воды). Специальный высокотемпературный держатель для образцов (ИФТТ РАН, Россия) позволяет проводить исследования электрохимических ячеек, закрепленных на торце монокристаллической сапфировой трубки, двухэлектродным четырёхконтактным способом, а также измерять рабочую температуру этих ячеек.

Оптическая система позволяет создавать накачивающее излучение посредством полупроводникового лазера (532 нм) и фокусировать его на образце с помощью собирающей линзы с фокусным расстоянием 85 мм (здесь и далее в случае линз ЛСОЗ, Россия). Поляризатор необходим для снижения интенсивности излучения при юстировке системы. Зеркало с прецизионными подвижками позволяет направить накачивающее излучение на интересующую точку на модельном образце. Система регистрации построена на базе двух пар собирающих линз с фокусным расстоянием 85 мм и 190 мм, фокусирующих излучение на оптической щели монохроматора МДР-12 (ЛОМО, Россия). Между парами собирающих линз расположена скрещенная оптическая щель с подвижным зеркалом, позволяющим отвести изображение исследуемого образца на оптический микроскоп с CCD-камерой (TourCam, Китай). Рассеянное излучение, разложенное по пространственным углам в зависимости от длины волны, регистрируется с помощью CCD-камеры (1340x100 пикселей, Princeton Instrument, США) с азотным охлаждением.

Для электрохимических измерений применялся потенциостат-гальваностат Solartron 1287 (Великобритания).

Образцы для исследований методом спектроскопии КРС

Специально разработанная конфигурация модельных ТОТЭ для исследований методом КРС была описана в предыдущих работах [24]. Методика основана на использовании оптически прозрачных монокристаллических мембран анионного проводника, а также противоиэлектрода (катода) торообразной формы. Такая конфигурация позволяет пропускать накачивающее излучение через электролит, а затем регистрировать рассеянное излучение с точки на внутреннем интерфейсе между твердоэлектролитной мембраной и анодом, где происходит электрохимическая реакция.

Монокристаллы анионного проводника 8YSZ (8 мол.% Y_2O_3 + 92 мол.% ZrO_2) изготавливались методом прямого высокочастотного нагрева (в Институте общей физики РАН, Россия), затем из монокристаллов – мембраны толщиной 500 мкм и диаметром 21 мм. Исследования оптической прозрачности мембран показали, что в используемом (от 532 нм до 600 нм) диапазоне длин волн они имеют энергетический коэффициент пропускания на уровне 70 % [25].

Методика нанесения многослойных электродов на мембраны анионного проводника была подробно описана в предыдущих работах [26–28]. На монокристаллические мембраны наносился защитный подслои GDC ($\text{Gd}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{1,95}$, FuelCellMaterials, США). Перед нанесением порошок проходил обжиг при температуре 700 °С и смешивался со связующим Heraeus V006A (Германия) в планетарном миксере Thinky ARE-250 (Япония). Все слои наносились с помощью аппарата трафаретной печати Ekra E2 (Asys, Германия). Необходимо отметить, что защитный подслои GDC выполнял также функцию индикаторного слоя для исследования механизма токообразующей реакции окисления топлива на аноде, поскольку в спектре комбинационного рассеяния света легированного диоксида церия присутствует линия, интенсивность которой чрезвычайно чувствительна к содержанию кислорода в кристаллической решетке. Функциональный (внешний) анодный подслои был изготовлен из композиционного материала на основе NiO (Sigma Aldrich) и GDC [29]. Анод был спечен в течение 2 часов при температуре 1 300 °С. Катод из композита $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,95}\text{MnO}_{3-\delta}$ – GDC был вожжен при 1 100 °С в течении 2 часов. На оба электрода наносился токосъемный слой из платиновой пасты CL11-5100 (Heraeus, Германия), который был спечен при 950 °С в течение 3 часов.

Результаты и их обсуждение

С целью изучения окислительно-восстановительных процессов при переносе заряда в Ni-



керметных анодах, в настоящей работе проведены исследования микроструктуры границы между зёрнами анионного и электронного проводников до и после протекания тока в ТОТЭ с помощью электронной микроскопии высокого разрешения. На рис. 1 представлено электронно-микроскопическое изображение такой границы после восстановления Ni/YSZ

анода в водороде при температуре 800 °С. Фазы на электронно-микроскопических изображениях высокого разрешения здесь и далее идентифицировались с помощью преобразования Фурье и определения постоянных кристаллической решетки. Очевидно, что зерно Ni имеет плотный контакт с зерном анионного проводника.

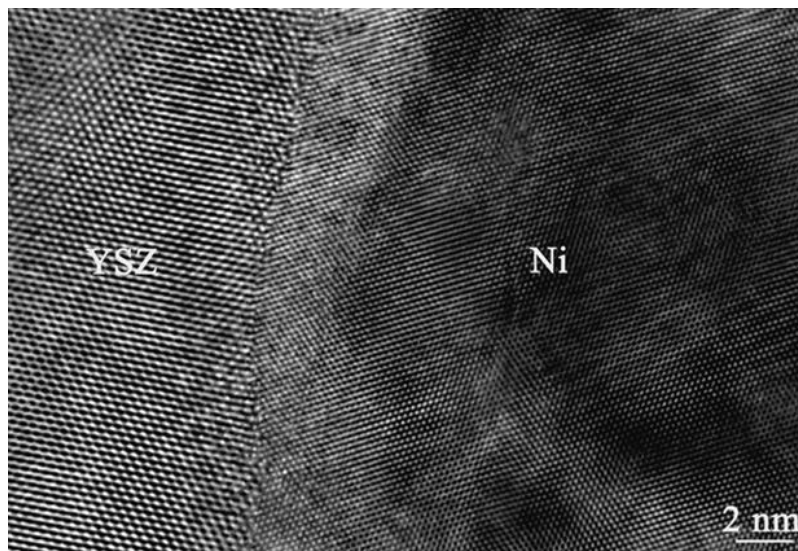
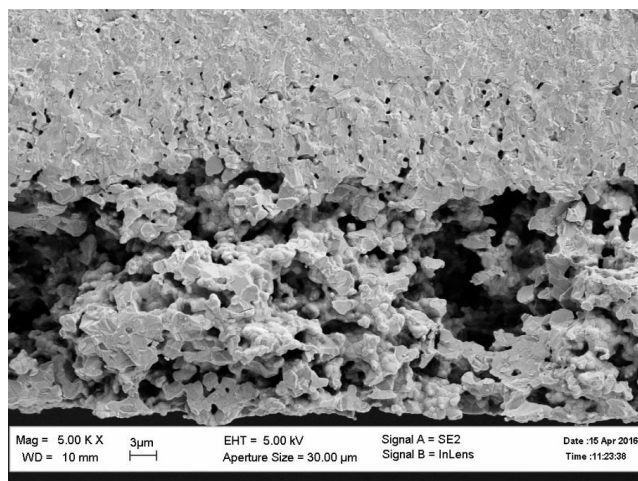


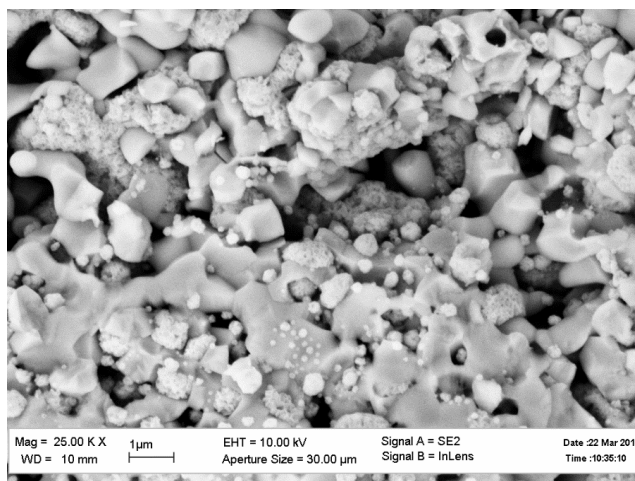
Рис. 1 – Электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения границы между зёрнами твердого электролита YSZ и металлического Ni в керметном Ni/YSZ аноде, восстановленном в атмосфере водорода при 800 °С
Fig. 1 – High resolution electron microscopy image of the boundary between solid electrolyte YSZ grains and metallic Ni in cermet Ni/YSZ anodes reduced in hydrogen atmosphere at 800 °C

Исследования микроструктуры композиционных анодов ТОТЭ после их испытаний под токовой нагрузкой показали, что под токовой нагрузкой происходит раздробление зерен никеля и изменение морфологии границы между YSZ и Ni. В качестве иллю-

страции приводится изображение поперечного сечения двухслойного композиционного анода до (рис. 2a) и после (рис. 2b) длительных токовых испытаний, полученное при помощи сканирующей электронной микроскопии.



a



b

Рис. 2 – Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения композиционного анода ТОТЭ после длительных токовых испытаний: *a* – до испытания; *b* – после испытания

Fig. 2 – Electron microscopy image of cross section of SOFC composite anode after long-term current tests: *a* – before tests; *b* – after tests

На рис. 2 видно, что в процессе испытаний произошло измельчение зерен Ni, в то время как зерна YSZ остались без существенных изменений. Для определения соответствующего механизма были

проведены электронно-микроскопические исследования высокого разрешения. Выяснилось, что после токовых испытаний в приповерхностных областях зерен Ni возникают наноразмерные зерна NiO, обра-

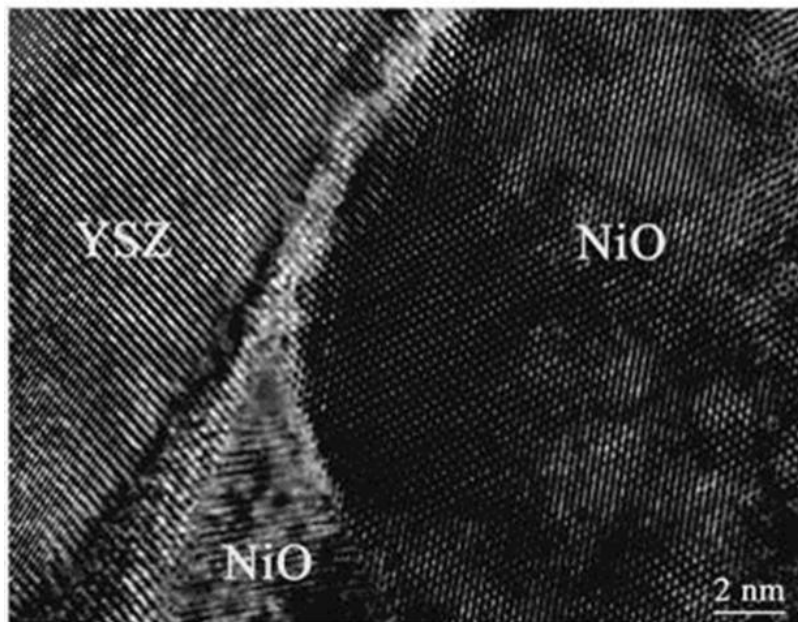
зование которых было зафиксировано, в первую очередь, вблизи границы с зернами анионного проводника (рис. 3). Отдельно следует отметить тот факт, что наблюдается ориентационное соответствие между решетками YSZ и NiO:

$$(310)_{\text{YSZ}} \parallel (110)_{\text{NiO}}, \quad [001]_{\text{YSZ}} \parallel [1\bar{1}1]_{\text{NiO}}. \quad (3)$$

Это однозначно доказывает то, что наноразмерное зерно NiO вырастает на поверхности YSZ как на субстрате. Эпитаксиальный рост нанозерен NiO на поверхности стабилизированного циркония возможен только в результате перехода анионов кислорода из анионного в электронный проводник при протекании тока.

Рис. 3 – Электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения границы между зернами анионного проводника YSZ и нанозернами NiO, возникающими при работе ТОТЭ

Fig. 3 – High-resolution electron microscopy image of boundary between anion conductor YSZ and NiO nano-grains appearing during SOFC operation



Нанозерна NiO, образующиеся вследствие переноса анионов, участвуют в окислении водорода по следующей схеме:



Результатом восстановления наноразмерных зерен NiO до металлического Ni является измельчение зерен Ni вблизи их контакта с анионным проводником. Приведенные данные свидетельствуют о двухступенчатой реакции окисления водорода, протекающей вблизи трехфазной границы в композиционных Ni/YSZ анодах ТОТЭ:

1. $\text{O}^{2-}(\text{YSZ}) + \text{Ni} \rightarrow \text{NiO} + 2\text{e}^-$,
2. $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Ni}.$

По-видимому, данный механизм является основным в композиционных анодах ТОТЭ.

Для подтверждения предположений о протекании токообразующих реакций в композиционных анодах ТОТЭ в результате переноса анионов кислорода («oxygen spillover») авторами данной статьи были проведены прямые «in-situ» исследования химических превращений, происходящих вблизи контакта

«анионный проводник – электрод» в зависимости от плотности тока, текущего через твердооксидный топливный элемент. Эти исследования проводились с помощью новой «in-situ» методики комбинационного рассеяния света, позволяющей анализировать химические превращения в зоне электрохимической реакции.

Для одновременных электрохимических и оптических исследований анод модельных ТОТЭ восстанавливался до начала измерений. Рабочая температура во время всех измерений составляла 850 °C. На анод подавалась смесь $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ с соответствующими скоростями 74,5 / 4,5 / 75,0 мол/сек. В предыдущих работах проводилось исследование модельных ячеек в условиях разомкнутой цепи [30], а в настоящей работе изучалось влияние токовой нагрузки на спектры КРС, полученные с внутреннего интерфейса между твердым электролитом и анодом в зависимости от токовой нагрузки в диапазоне от 0 мА/см² до 176 мА/см². На рис. 4а видно, что изменение тока приводит, в первую очередь, к значительным изменениям спектра КРС в области пика со сдвигом 460 см⁻¹. Из литературных данных [31–34] известно, что данный пик весьма чувствителен к изменению кислородной нестехиометрии диоксида церия и соответствует симметричным колебаниям кислорода в флюоритоподобной кристаллической решетке.

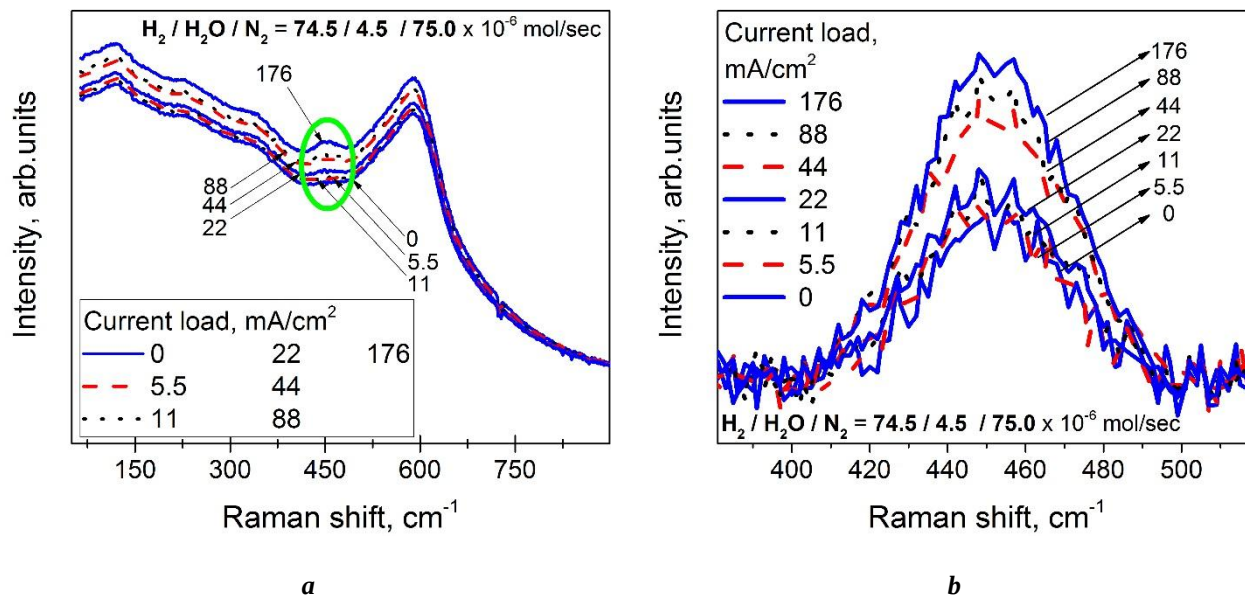


Рис. 4 – Зависимость спектра КРС, полученного с внутреннего интерфейса между мембраной анионного проводника и анодом, от плотности анодного тока: *a* – исходные спектры; *b* – спектры после обработки (нормировка на интенсивность пика стабилизированного оксида циркония, вычитание базовой линии)
Fig. 4 – Dependence of Raman spectrum obtained from the inner interface between anion conductor membrane and anode on anode current density: *a* – spectra as collected; *b* – spectra after processing procedure (normalization on intensity of the stabilized zirconia peak intensity, subtraction of the base line)

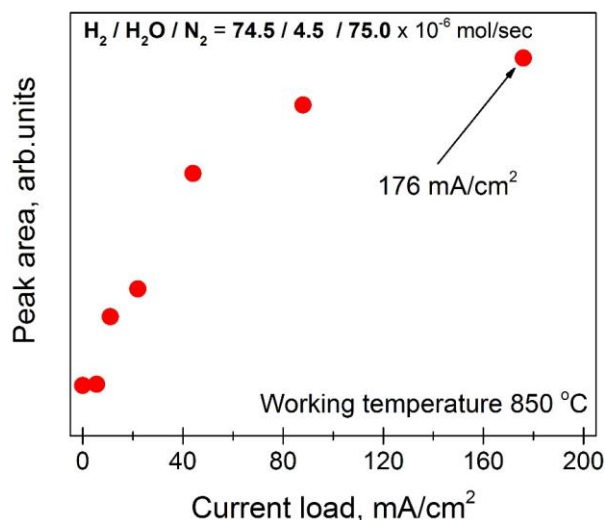


Рис. 5 – Зависимость площади пика 460 см⁻¹ от токовой нагрузки, приложенной к образцу ТОТЭ
Fig. 5 – Dependence of 460 cm⁻¹ peak on current load applied to the SOFC sample

Полученные спектры КРС были обработаны следующим образом. Сначала кривые были нормированы на интенсивность наиболее сильного пика в спектре кубического диоксида циркония [35]. Далее из спектров был вычтен фоновый сигнал, вычисленный в виде полинома третьей степени, производная которого на краях указанного пика совпадает с наклоном измеренных спектров КРС. Результат такой обработки этих участков спектров представлен на рис. 4б. С помощью полученных кривых были построены зависи-

мости площади пиков (интеграл спектра КРС, очищенного от фонового сигнала, в диапазоне от 379 см⁻¹ до 517 см⁻¹) от приложенной токовой нагрузки. Полученная зависимость показана на рис. 5.

При повышении плотности тока через анод интенсивность спектральной линии растет, что отвечает повышению содержания кислорода в решетке легированного диоксида церия. Авторы данной статьи связывают полученный результат с процессом, при котором ток, текущий через твердооксидный топливный элемент, сопровождается переносом анионов кислорода через мембрану анионного проводника YSZ в композиционный анод, где анионы кислорода встраиваются в решетку GDC с изменением степени окисления церия от Ce⁺³ до Ce⁺⁴. Окисление горючего (водорода) протекает с участием аниона кислорода из решетки GDC и сопровождается восстановлением Ce⁺⁴ до Ce⁺³. Уменьшение или полное выключение тока, текущего через ТОТЭ, при сохранении потока водорода в анодной камере сопровождается уменьшением интенсивности симметричных колебаний кислорода в CeO_{2-δ}. В соответствии с этими результатами были впервые получены экспериментальные данные, прямо свидетельствующие о механизме переноса заряда и протекании токообразующих реакций в композиционных анодах ТОТЭ непосредственно на интерфейсе «электролит/анод».

Заключение

Электронно-микроскопический анализ высокого разрешения показал значительные изменения микро-

структуры приграничных областей между зернами анионного и электронного проводников в композиционных Ni/YSZ анодах после протекания тока в ТОТЭ. После токовых испытаний в приповерхностных областях зерен Ni возникают наноразмерные зерна NiO. Наличие ориентационного соответствия между решетками YSZ и наноразмерного NiO однозначно свидетельствует об эпитаксиальном росте оксида никеля на поверхности YSZ как на субстрате, что возможно только в результате перехода анионов кислорода из анионного проводника YSZ на поверхность металла при протекании тока через твердооксидный топливный элемент. Этот результат является прямым подтверждением переноса заряда в Ni/YSZ аноде по механизму, известному в научной литературе под названием «оxygen spillover». Исследования, проведенные с помощью новой комбинированной «in-situ» методики на основе КРС, показали, что ток, протекающий через ТОТЭ, приводит к изменениям зарядового состояния катионов церия в аноде, что является доказательством прямого переноса кислорода из твердого электролита в композиционный анод. В пользу последнего утверждения свидетельствует существенный рост интенсивности линии с рамановским сдвигом 460 см^{-1} при росте токовой нагрузки от 0 мА/см^2 до 176 мА/см^2 , измеренный при рабочей температуре 850°C .

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 17-79-30071). Новая комбинированная методика для «in-situ» исследований методом спектроскопии КРС была разработана в рамках проекта Министерства образования и науки РФ №14.B25.31.0018.

Acknowledgements

This work was financially supported by Russian Scientific Foundation grant 17-79-30071 "Scientifically grounded optimization of power and mass-dimensional characteristics of planar SOFC stacks and development of fuel processor for highly-efficient transport and stationary power plants".

Список литературы

- [1] Andersson, M. Review of catalysts materials and catalytic steam reforming reactions in SOFC anodes / M. Andersson [et al.] // Int. J. Energy. Res. – 2011. – Vol. 35. – P. 1340–1350.
- [2] Andersson, M. SOFC modeling considering electrochemical reactions at the active three phase boundaries / M. Andersson, J. Yuan, B. Sundén // Int. J. Heat. Mass. Transfer. – 2012. – Vol. 55. – P. 773–788.
- [3] Rossmesl, J. Trends in catalytic activity for SOFC anode materials / J. Rossmesl, W.G. Bessler // Solid State Ionics. – 2008. – Vol. 178. – Iss. 31–32. – P. 1694–1700.
- [4] Bessler, W.G. The influence of equilibrium potential on the hydrogen oxidation kinetics of SOFC anodes / W.G. Bessler [et al.] // Solid State Ionics. – 2007. – Vol. 177. – Iss. 39–40. – P. 3371–3383.

- [5] Babaei, A. Electrocatalytic promotion of palladium nanoparticles on hydrogen oxidation on Ni/GDC anodes of SOFCs via spillover / A. Babaei, S.P. Jiang, J. Li // Journal of Electrochemical Society. – 2009. – Vol. 156. – Iss. 9. – P. 1022–1029.

- [6] Vogler, M. Modeling study of surface reactions, diffusion, and spillover at a Ni/YSZ patterned anode / M. Vogler [et al.] // Journal of Electrochemical Society. – 2009. – Vol. 156. – Iss. 5. – P. 663–672.

- [7] Sharma V. Direct observation of hydrogen spillover in Ni-loaded Pr-doped ceria / V. Sharma [et al.] // Catalysis Today. – 2012. – Vol. 180. – Iss. 1. – P. 2–8.

- [8] Bessler, W. G. Model anodes and anode models for understanding the mechanisms of hydrogen oxidation in solid oxide fuel cells / W.G. Bessler [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics – 2010 – Vol. 12. – Iss. 42. – P. 13888–13903.

- [9] Shin, H.H. Insights into hydrogen oxidation on SOFC anode materials by isotopic exchange / H.H. Shin, S. McIntosh // ECS Electrochem. Lett. – 2013. – Vol. 2. – P. F88–F91.

- [10] An, W. Catalytic activity of bimetallic nickel alloys for solid oxide fuel cell anode reactions from density-functional theory / W. An [et al.] // Journal of Power Sources. – 2011. – Vol. 96. – Iss. 10. – P. 4724–4728.

- [11] Shishkin, M. Hydrogen oxidation at the Ni/yttria-stabilized zirconia interface: a study based on density functional theory / M. Shishkin, T. Ziegler // Journal of Physical Chemistry C – 2010. – Vol. 114. – Iss. 25. – P. 11209–11214.

- [12] Dasari, H.P. Electrochemical characterization of Ni-yttria stabilized zirconia electrode for hydrogen production in solid oxide electrolysis cells / H.P. Dasari [et al.] // Journal of Power Sources. – 2013. – Vol. 240. – P. 721–728.

- [13] Sharma, V. Direct observation of hydrogen spillover in Ni-loaded Pr-doped ceria / V. Sharma [et al.] // Catal. Today. – 2012. – Vol. 180. – P. 2–8.

- [14] Vogler M, Bessler WG. The role of interstitial hydrogen species in Ni/YSZ patterned anodes: a 2d modeling study. *ECS Trans* 2009;2:1957–1966.

- [15] Parkes M, Refson K, d'Avezac M, Offer G, Brandon NP, Harrison N. Determining surface chemistry and vibrational properties of SOFC anode materials through ab initio calculations. *ECS Trans* 2013;57:2419–2427.

- [16] Mogensen, M. A Critical Review of Models of the $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ni}/\text{SZ}$ Electrode Kinetics / M. Mogensen // ECS Transactions. – 2007. – Vol. 7. – Iss. 1. – P. 1329–1338.

- [17] Shishkin, M. Ab initio study of activity and coke-tolerance of Ni/CeZrO₂ anodes of SOFC as a function of zirconia concentration / M. Shishkin, T. Ziegler // ECS Trans. – 2011. – Vol. 1. – P. 1611–1619.

- [18] Presvytes, D. Mathematical modeling of the operation of SOFC nickel-cermet anodes / D. Presvytes, C.G. Vayenas // Ionics. – 2007. – Vol. 13. – P. 9–18.

- [19] Hansen, J.B. Correlation sulfur poisoning of SOFC nickel anodes by a Temkin isotherm / J.B. Han

sen // *Electrochem Solid-State Lett.* – 2008. – Vol. 11. – P. B178-B180.

[20] Bredikhin, I. Microstructural and Electrochemical Study of Charge Transport and Reaction Mechanisms in Ni/YSZ Anode / I. Bredichin [et al.] // *ECS Transactions.* – 2007. – Vol. 7. – Iss. 1. – P. 1533–1540.

[21] Tsipis, E.V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review II. Electrochemical reaction vs. materials science aspects. / E.V. Tsipis, V.V. Kharton // *J. Solid State Electrochem.* – 2008. – Vol. 12. – P. 1367–1391.

[22] Bokov A.A. Formation mechanism of monoclinic ZrO_2 at the contact of YSZ with CuO / A.A. Bokov, A.V. Nikonov // *Inorg. Mater.* – 2015. – V. 51 – I. 5. – P. 553–558.

[23] Agarkov, D. Kinetics of NiO reduction and morphological changes in composite anodes of solid oxide fuel cells: estimate using Raman scattering technique / D. Agarkov [et al.] // *Russian Journal of Electrochemistry.* – 2016. – Vol. 52. – Iss. 7. – P. 600–605.

[24] Agarkov, D. Analysis of interfacial processes at the SOFC electrodes by in-situ Raman spectroscopy / D. Agarkov [et al.] // *ECS Transactions.* – 2015. – Vol. 68. – Iss. 1. – P. 2093–2103.

[25] Агарков, Д.А. Изучение взаимосвязи микроstructures и процессов переноса заряда в композиционных электродах ТОТЭ планарной геометрии: Дис. канд. физ.-мат. наук. Черноголовка, 2016.

[26] Burmistrov, I. Multilayered electrolyte-supported SOFC based on NEVZ-Ceramics membrane / I. Burmistrov [et al.] // *ECS Transactions.* – 2013. – Vol. 57. – Iss. 1. – P. 917–923.

[27] Burmistrov, I. Preparation of membrane-electrode assemblies of solid oxide fuel cells by co-sintering of electrodes / I. Burmistrov [et al.] // *Russian Journal of Electrochemistry.* – 2016. – Vol. 52. – Iss. 7. – P. 669–677.

[28] Burmistrov, I. Fabrication of membrane-electrode assemblies for solid oxide fuel cells by joint sintering of electrodes at high temperatures / I. Burmistrov [et al.] // *Russian Journal of Electrochemistry.* – 2017. – Vol. 53. – Iss. 8. – P. 873–879.

[29] Burmistrov, I. Performance optimization of cermet SOFC anodes: an evaluation of nanostructured Ni / I. Burmistrov [et al.] // *ECS Transaction.* – 2015. – Vol. 68. – Iss. 1. – P. 1265–1274.

[30] Agarkov, D. In-situ Raman spectroscopy analysis of the interfaces between Ni-based SOFC anodes and stabilized zirconia electrolyte / D. Agarkov [et al.] // *Solid State Ionics.* – 2017. – Vol. 302. – P. 133–137.

[31] Balaguer, M. Structural-transport properties relations on $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-d}$ system (Ln-Gd, La, Tb, Pr, Eu, Yb, Nd) and effect of cobalt addition / M. Balaguer, C. Solis, J.M. Serra // *J. Phys. Chem. C.* – 2012 – Vol. 116. – P. 7975–7982

[32] Anyaneya, K.C. Studies on structural, morphological and electrical properties of $Ce_{0.8}Ln_{0.2}O_{2-d}$ (Ln = Y^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} and La^{3+}) solid solutions

prepared by citrate complexation method / K.C. Anyaneya [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2014 – Vol. 585. – P. 594–601.

[33] Zarkov, A. Preparation by different methods and analytical characterization of gadolinium-doped ceria / A. Zarkov [et al.] // *Chem. Pap.* – 2018. – Vol. 72. – P. 129–138.

[34] Guo, M. UV and visible Raman studies of oxygen vacancies in rare-earth-doped ceria / M. Guo [et al.] // *Langmuir.* – 2011. – Vol. 27. – P. 3872–3877.

[35] Lughi, V. Temperature dependence of the yttria-stabilized zirconia Raman spectrum / V. Lughi, D.R. Clarke // *J. Appl. Phys.* – 2008. – Vol. 101. – P. 053524-1-053524-6.

References

[1] Andersson M., Paradis H., Yuan J., Sundén B. Review of catalysts materials and catalytic steam reforming reactions in SOFC anodes. *Int. J. Energy Res.*, 2011;35:1340–1350.

[2] Andersson M., Yuan J., Sundén B. SOFC modeling considering electrochemical reactions at the active three phase boundaries. *Int. J. Heat Mass Transfer.*, 2012;55:773–788.

[3] Rossmeisl J., Bessler W.G. Trends in catalytic activity for SOFC anode materials. *Solid State Ionics*, 2008;178:1694–1700.

[4] Bessler W.G., Warnatz J., Goodwin D.G. The influence of equilibrium potential on the hydrogen oxidation kinetics of SOFC anodes. *Solid State Ionics*, 2007;177:39–40.

[5] Babaei A., Jiang S.P., Li J. Electrocatalytic promotion of palladium nanoparticles on hydrogen oxidation on Ni/GDC anodes of SOFCs via spillover. *J. Electrochem. Soc.*, 2009;156:B1022–B1029.

[6] Vogler M., Bieberle-Hütter A., Gauckler L., Warnatz J., Bessler W.G. Modeling study of surface reactions, diffusion, and spillover at a Ni/YSZ patterned anode. *J Electrochem Soc* 2009;156:B663–B672.

[7] Sharma V., Crozier P.A., Sharma R., Adams J.B. Direct observation of hydrogen spillover in Ni-loaded Pr-doped ceria. *Catal. Today*, 2012;180:2–8.

[8] Bessler W.G., Vogler M., Störmer H., Gerthsen D., Utz A., Weber A., Ivers-Tiffée E. Model anodes and anode models for understanding the mechanisms of hydrogen oxidation in solid oxide fuel cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010;12:13888–13903.

[9] Shin H.H., McIntosh S. Insights into hydrogen oxidation on SOFC anode materials by isotopic exchange. *ECS Electrochem. Lett.*, 2013;2:F88–F91.

[10] An W., Gatewood D., Dunlap B., Turner C.H. Catalytic activity of bimetallic nickel alloys for solid oxide fuel cell anode reactions from density-functional theory. *J. Power Sources*, 2011;196:4724–4728.

[11] Shishkin M., Ziegler T. Hydrogen oxidation at the Ni/yttria-stabilized zirconia interface: a study based on density functional theory. *J. Phys. Chem. C*, 2010;114:11209–11214.



- [12] Dasari H.P., Park S.Y., Kim J., Lee J.H., Kim B.K., Je H.J., Lee H.W., Yoon K.J. Electrochemical characterization of Ni-yttria stabilized zirconia electrode for hydrogen production in solid oxide electrolysis cells. *J. Power Sources*, 2013;240:721–728.
- [13] Sharma V., Crozier P.A., Sharma R., Adams J.B. Direct observation of hydrogen spillover in Ni-loaded Pr-doped ceria. *Catal. Today*, 2012;180:2–8.
- [14] Vogler M., Bessler W.G. The role of interstitial hydrogen species in Ni/YSZ patterned anodes: a 2d modeling study. *ECS Trans.*, 2009;2:1957–1966.
- [15] Parkes M., Refson K., d’Avezac M., Offer G., Brandon N.P., Harrison N. Determining surface chemistry and vibrational properties of SOFC anode materials through ab initio calculations. *ECS Trans.*, 2013;57:2419–2427.
- [16] Mogensen M., Høgh J., Hansen K.V., Jacobsen T. A Critical Review of Models of the $H_2/H_2O/Ni/SZ$ Electrode Kinetics. *ECS Transactions*, 2007;7:1329–1338.
- [17] Shishkin M., Ziegler T. Ab initio study of activity and coke-tolerance of Ni/CeZrO₂ anodes of SOFC as a function of zirconia concentration. *ECS Trans.*, 2011;1:1611–1619.
- [18] Presvytes D., Vayenas C.G. Mathematical modeling of the operation of SOFC nickel-cermet anodes. *Ionics*, 2007;13:9–18.
- [19] Hansen J.B.. Correlation sulfur poisoning of SOFC nickel anodes by a Temkin isotherm. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2008;11:B178–B180.
- [20] Bredikhin I., Sinitsyn V., Aronin A., Kuritsyna I., Bredikhin S. Microstructural and Electrochemical Study of Charge Transport and Reaction Mechanisms in Ni/YSZ Anode. *ECS Transactions*, 2007;7:1533–1540.
- [21] Tsipis E.V., Kharton V.V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. II. Electrochemical reaction vs. materials science aspects. *J. Solid State Electrochem.*, 2008;12:1367–1391.
- [22] Bokov A.A., Nikonov A.V. Formation mechanism of monoclinic ZrO₂ at the contact of YSZ with CuO. *Inorg. Mater.*, 2015;51:553–558.
- [23] Agarkov D.A., Burmistrov I.N., Tsybrov F.M., Tartakovskii I.I., Kharton V.V., Bredikhin S.I. Kinetics of NiO reduction and morphological changes in composite anodes of solid oxide fuel cells: estimate using Raman scattering technique. *Russ. J. Electrochem.*, 2016;52:600–605.
- [24] Agarkov D.A., Burmistrov I.N., Tsybrov F.M., Tartakovskii I.I., Kharton V.V., Bredikhin S.I., Kveder V.V. Analysis of interfacial processes at the SOFC electrodes by in-situ Raman spectroscopy. *ECS Trans.*, 2015;68:2093–2103.
- [25] Agarkov D. Study of relations between microstructure and charge transport processes in planar SOFC composite electrodes (Изучение взаимосвязи микроструктуры и процессов переноса заряда в композиционных электродах ТОТЭ планарной геометрии), *Ph.D. thesis*, 2016.
- [26] Burmistrov I., Agarkov D., Bredikhin S., Nepochatov Yu., Tiunova O., Zadorozhnaya O. Multi-layered electrolyte-supported SOFC based on NEVZ-Ceramics membrane. *ECS Trans.*, 2013;57:917–923.
- [27] Burmistrov I.N., Agarkov D.A., Trybrov F.M., Bredikhin S.I. Preparation of membrane-electrode assemblies of solid oxide fuel cells by co-sintering of electrodes. *Russ. J. Electrochem.*, 2016;52:669–677.
- [28] Burmistrov I.N., Agarkov D.A., Korovkin E.V., Yalovenko D.V., Bredikhin S.I. Fabrication of membrane-electrode assemblies for solid oxide fuel cells by joint sintering of electrodes at high temperatures. *Russ. J. Electrochem.*, 2017;53:873–879.
- [29] Burmistrov I.N., Agarkov D.A., Tartakovskii I.I., Kharton V.V., Bredikhin S.I. Performance optimization of cermet SOFC anodes: an evaluation of nanostructured Ni. *ECS Trans.*, 2015;68:1265–1274.
- [30] Agarkov D.A., Burmistrov I.N., Tsybrov F.M., Tartakovskii I.I., Kharton V.V., Bredikhin S.I. In-situ Raman spectroscopy analysis of the interfaces between Ni-based SOFC anodes and stabilized zirconia electrolyte. *Solid State Ionics*, 2017;302:133–137.
- [31] Balaguer M., Solis C., Serra J.M. Structural-transport properties relations on Ce_{1-x}Ln_xO_{2-d} system (Ln=Gd, La, Tb, Pr, Eu, Yb, Nd) and effect of cobalt addition. *J. Phys. Chem. C*, 2012;116:7975–7982.
- [32] Anyaneya K.C., Nayaka G.P., Manjanna J., Govindaraj G., Ganesha K.N. Studies on structural, morphological and electrical properties of Ce_{0.8}Ln_{0.2}O_{2-d} (Ln = Y³⁺, Gd³⁺, Sm³⁺, Nd³⁺ and La³⁺) solid solutions prepared by citrate complexation method. *J. Alloys Compd.*, 2014;585:594–601.
- [33] Zarkov A., Mikoliunaite L., Katelnikovas A., Tautkus S., Kareiva A. Preparation by different methods and analytical characterization of gadolinium-doped ceria. *Chem. Pap.*, 2018;72:129–138.
- [34] Guo M., Lu J., Wu Y., Wang Y., Luo M. UV and visible Raman studies of oxygen vacancies in rare-earth-doped ceria. *Langmuir*, 2011;27:3872–3877.
- [35] Lugh V., Clarke D.R. Temperature dependence of the yttria-stabilized zirconia Raman spectrum. *J. Appl. Phys.*, 2008;101:053524-1-053524-6.

Транслитерация по BSI

