

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

На правах рукописи  
УДК 621.352.6, 535.375.54

Дмитрий Александрович Агарков

**Изучение взаимосвязи микроструктуры и процессов  
переноса заряда в композиционных электродах ТОТЭ  
планарной геометрии**

Специальность 01.04.07 —  
«Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
д.ф.-м.н., доцент  
Сергей Иванович Бредихин

Черноголовка — 2016

# Оглавление

Введение	4
<b>1 Обзор литературы</b>	<b>11</b>
1.1 Принцип работы топливных элементов . . . . .	11
1.2 Основные типы топливных элементов . . . . .	12
1.3 Твердооксидные топливные элементы . . . . .	15
1.4 Классификация твердооксидных топливных элементов . . . . .	17
1.5 Применение спектроскопии комбинационного рассеяния света для исследования ТОТЭ . . . . .	24
1.6 Модель Авраами в случае кинетики восстановления оксида никеля	26
<b>2 Методики и образцы</b>	<b>28</b>
2.1 Исследовательские методики . . . . .	28
2.2 Исходные соединения . . . . .	33
2.3 Методика <i>in-situ</i> исследования токогенерирующих процессов в электродах ТОТЭ методом КРС . . . . .	41
2.4 Изготовление образцов для <i>in-situ</i> исследований методом КРС . .	46
2.5 Методики изготовления мембранно-электродных блоков . . . . .	57
<b>3 <i>In-situ</i> исследование кинетики восстановления оксида никеля в условиях топливной камеры ТОТЭ методом КРС</b>	<b>68</b>
3.1 Характеризация спектров КРС, полученных при комнатной тем- пературе . . . . .	68
3.2 Программа исследований и определение зависимости от номера восстановления . . . . .	71

3.3	Исследование температурной зависимости кинетики восстановления оксида никеля в условиях анодной камеры ТОТЭ методом КРС . . . . .	74
3.4	Исследование температурной зависимости кинетики восстановления оксида никеля в условиях анодной камеры ТОТЭ методом ТГА . . . . .	76
3.5	Выводы . . . . .	88
<b>4</b>	<b>Оптимизация полного внутреннего сопротивления мембранно-электродных блоков ТОТЭ</b>	<b>90</b>
4.1	МЭБ, изготовленные методом раздельного спекания электродов .	90
4.2	МЭБ, изготовленные методом совместного спекания электродов при пониженной температуре . . . . .	103
4.3	Оптимизация режима совместного спекания электродов МЭБ . .	127
4.4	Выводы . . . . .	136
	<b>Заключение</b>	<b>138</b>
	<b>Литература</b>	<b>139</b>
	<b>Публикации автора по теме диссертации</b>	<b>156</b>
	<b>Список сокращений</b>	<b>158</b>
	<b>Приложения</b>	<b>160</b>

# Введение

## 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.

## Основная цель

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

## Задачи

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 работы

Научная новизна работы 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. Противоелектрод 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 Аврами. Показано, что коэффициент Аврами, 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/см<sup>2</sup>.

## Достоверность полученных результатов

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

## Личный вклад

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 диссертационной работы были доложены 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), 10я 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 [А1-А7]. [А1-А3] — публикации в зарубежных изданиях, [А4-А6] — в российских

переводных изданиях, приводятся ссылки на оба варианта публикации, [А7] — электронная публикация.

## Структура диссертации

**Структура диссертации** такова:

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели работы и задачи, решенные для их достижения, обоснована научная новизна, приведены результаты, выносимые на защиту, описана структура диссертации, приведен список конференций, на которых были доложены результаты, полученные в ходе выполнения работы, а также публикации по результатам работы.

В **Главе 1** приводятся общие сведения о топливных элементах и их типам, приводится обзор работ по исследованию процессов, протекающих в твердооксидных топливных элементах, методом спектроскопии комбинационного рассеяния света, а также основные положения и результаты исследований в рамках модели Аврами для описания твердофазных реакций.

В **Главе 2** приводится описание основных аналитических методик и технологических подходов, которые были использованы при исследованиях и изготовлении модельных образцов и мембранно-электродных блоков, новой экспериментальной методики для *in-situ* исследования электродных процессов в рабочих условиях ТОТЭ, результаты разработки новой геометрии модельных образцов для исследований методом КРС.

В **Главе 3** приводятся основные результаты исследований кинетики восстановления оксида никеля в рабочих условиях топливной камеры твердооксидного топливного элемента методом спектроскопии комбинационного рассеяния света и сравнение результатов с методикой термогравитерического анализа.

В **Главе 4** приведены результаты оптимизации полного внутреннего сопротивления и, как следствие, плотности снимаемой мощности при изготовлении мембранно-электродных блоков методами отдельного спекания электродов, методом спекания при пониженной температуре, а также при оптимальной температуре.

В **Заключении** сформулированы основные результаты работы.

# Глава 1

## Обзор литературы

### 1.1 Принцип работы топливных элементов

Топливный элемент – это электрохимическая ячейка, напрямую преобразующая химическую энергию реакции восстановителя (топлива) и окислителя в электрическую энергию [6, 7]. Устройство подобно гальваническому элементу, но отличается от него тем, что вещества для протекания электрохимической реакции подаются извне в отличие от гальванического элемента, при использовании которого энергия ограничена энергией, запасенной в нем. Для работы топливного элемента требуется постоянный подвод окислителя и восстановителя. Топливные элементы — одна из многообещающих технологий для устойчивого развития энергетики будущего [8]. Топливные элементы находят применение в множестве перспективных областей: распределенная энергетика [9], транспортные системы [10], когенерационные установки тепловой и электроэнергии [11] и другие.

Основными составляющими частями топливного элемента являются электролитическая мембрана, катод и анод. На катоде топливного элемента происходит восстановление окислителя с образованием аниона (например, иона  $O^{2-}$ ), а на аноде — окисление восстановителя с образованием катиона (например, иона  $H^+$ ). Один из ионов транспортируется через газоплотную электролитическую мембрану, разделяющую собой топливное и окислительное газовые пространства. Далее на одном из электродов происходит реакция окисления топлива с образованием продуктов реакции. Электроны при этом проходят через внеш-

ную цепь, создавая полезную энергию электрического тока.

История разработки топливных элементов началась около 200 лет назад, когда Майкл Фарадей (Michael Faraday, 1791-1861) ввел понятия "электролит" и "электрод", а также подготовил базу для описания разнообразных электрохимических процессов [12]. В 1839 году Сэр Уильям Гров (Sir William Robert Grove, 1811-1896) впервые провел процесс обратного электролиза [13, 14]. При этом он опирался на собственные исследования и на наработки Фридриха Шёнбайна (Christian Friedrich Schonbein, 1799-1868) [15]. Вильгельм Оствальд (Wilhelm Ostwald, 1853-1932) внес основной вклад в построение электрохимии как теоретической науки [16]. В начале 20го века (1902-1913) VARTA впервые патентовала разработки, основанные на топливных элементах.

## 1.2 Основные типы топливных элементов

Современные топливные элементы можно условно разделить на две большие группы — низкотемпературные и высокотемпературные. К первым относятся элементы, рабочая температура которых лежит в интервале 80-200 °C. Ко второй группе относятся элементы с рабочей температурой от 600 °C до 1000 °C.

По типу используемого электролита топливные элементы можно разделить на 5 основных групп. К низкотемпературным при таком разделении относятся щелочные, твердополимерные и фосфорнокислые топливные элементы. К высокотемпературным относятся расплавкарбонатные и твердооксидные топливные элементы.

В таблице 1.1 приведены основные характеристики разных видов низкотемпературных топливных элементов, такие как реакция на аноде, используемый электролит, реакция на катоде, диапазон рабочих температур, используемое топливо, окислитель, а также коэффициент полезного действия [17, 18]. Аналогичная информация по высокотемпературным топливным элементам приведена в таблице 1.2.

Таблица 1.1: Классификация низкотемпературных топливных элементов

Тип	Щелочной	Твердополимерный	Фосфорноокислый
Переносимый ион	$OH^-$	$H^+$	$H^+$
Реакция на аноде	$2H_2 + 4OH^- \longleftrightarrow 2H_2O + 4e^-$	$2H_2 \longleftrightarrow 4H^+ + 4e^-$	$2H_2 \longleftrightarrow 4H^+ + 4e^-$
Электролит	Раствор $KOH, NaOH$	Протонно-обменная мембрана	Раствор фосфорной кислоты
Реакция на катоде	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longleftrightarrow 4OH^-$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longleftrightarrow 2H_2O$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longleftrightarrow 2H_2O$
Рабочая температура	80-200 °C	80-100 °C	200 °C
Топливо	$H_2$	$H_2$	$H_2$
Окислитель	$O_2/воздух$	$O_2/воздух$	$O_2/воздух$
КПД, %	50-60	40-45	40-45

Таблица 1.2: Классификация высокотемпературных топливных элементов

Тип	Твердооксидные	Расплавкарбонатные
Переносимый ион	$O^{2-}$	$CO_3^{2-}$
Реакция на аноде	$2H_2 + 2O_2^{2-} \longleftrightarrow 2H_2O + 4e^-$	$2H_2 + 2CO_3^{2-} \longleftrightarrow 2H_2O + 2CO_2 + 4e^-$
Электролит	Стабилизированный $ZrO_2$ или другая керамика	Расплавленный карбонат
Реакция на катоде	$O_2 + 4e^- \longleftrightarrow 2O^{2-}$	$O_2 + 2CO_2 + 4e^- \longleftrightarrow 2CO_3^{2-}$
Рабочая температура, °C	700-1000	650
Топливо	$H_2/CO/CH_4$	$H_2/CO/CH_4$
Окислитель	$O_2/воздух$	$O_2/воздух$
КПД, %	50-55	50-55

Одни из наиболее проработанных и распространенных низкотемпературных топливных элементов — твердополимерные ТЭ [19–21]. К несомненным преимуществам данного типа относят низкую рабочую температуру, что приводит к замедлению всех деградационных процессов и простоте сборки батарей за счет низких требований в герметизирующим компонентам, а также отсутствие в конструкции агрессивных сред, таких как щелочные или кислотные растворы. Основной недостаток — очень высокие требования к чистоте водорода, выступающего в качестве единственного подходящего вида топлива. Для очистки топлива требуются сложные топливные процессоры на базе дорогостоящих мембран, изготовленных из драгоценных металлов.

Данная работа посвящена оптимизации полного внутреннего сопротивления мембранно-электродных блоков твердооксидных топливных элементов. Данные топливные элементы являются одними из наиболее перспективных высокотемпературных ТЭ. К несомненным достоинствам по сравнению с другими ТЭ относятся высокий коэффициент полезного действия, многотопливность, т.е. возможность работать на широком наборе топлива, возможность частичного внутреннего риформинга топлива прямо на анодном электроде [22]. Основная особенность, ограничивающая некоторые области применения ТОТЭ, — высокая рабочая температура, приводящая к ускорению деградационных процессов, а также существенному времени пуска энергоустановки.

### 1.3 Твердооксидные топливные элементы

В твердооксидных топливных элементах в качестве электролитической мембраны используются кислород-проводящие мембраны. На рисунке 1.1 представлено схематическое изображение поперечного сечения твердооксидного топливного элемента.

Твердооксидный топливный элемент представляет собой многослойный керамический пакет, слои в котором можно разделить на три основные группы:

#### 1 Катодные слои.

Они являются катализаторами преобразования молекулярного кислорода окислительной газовой смеси в ионы кислорода. После превращения анионы

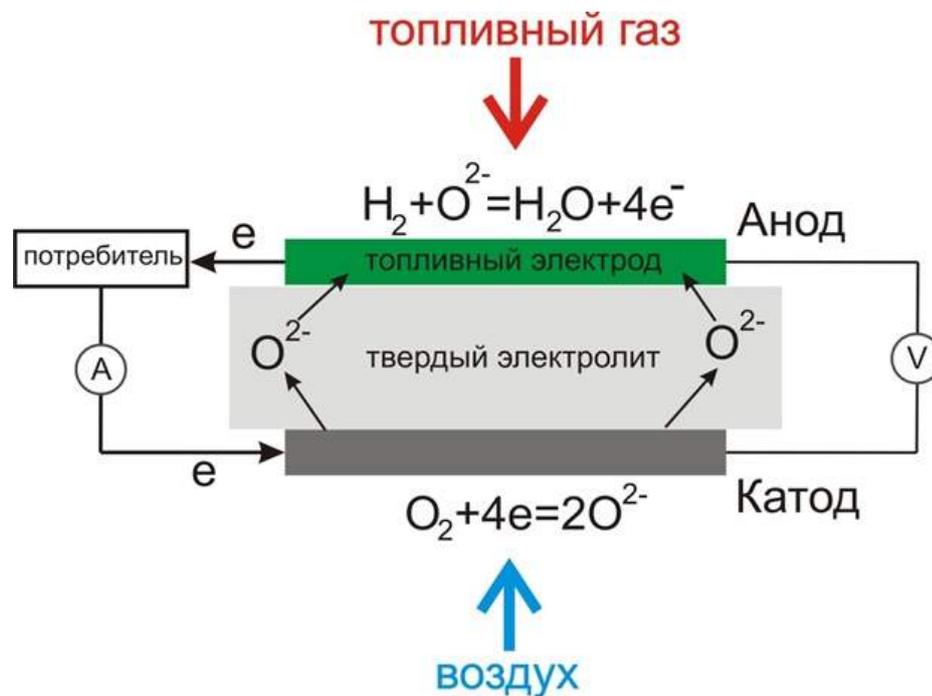


Рис. 1.1: Схематическое изображение поперечного сечения твердооксидного топливного элемента

кислорода за счет анионной проводимости слоя по причине разности электрохимического потенциала транспортируются к мембране твердого электролита. Катодные слои изготавливают из композитов на основе катодных материалов (LSM, LSCF и т.д.) и материала анионного проводника.

## 2 Электролитические слои.

Основная задача этих слоев — обеспечение транспорта ионов кислорода из окислительной камеры в топливную. Транспорт обеспечивается за счет высоких значений анионной проводимости слоев. Мембраны твердого электролита изготавливаются, в основном, из материала стабилизированного диоксида циркония. Стабилизация кубической фазы происходит за счет добавления оксидов скандия, иттрия и церия.

## 3 Анодные слои.

Анод обеспечивает окисление топлива в топливной камере за счет анионов кислорода, приходящих из мембраны твердого электролита. Анодные слои изготавливают из композитов на основе анодных материалов (NiO, LSTМ) и материала анионного проводника.

## 1.4 Классификация твердооксидных топливных элементов

Твердооксидные топливные элементы можно классифицировать по ряду важных характеристик, таких как диапазон рабочей температуры, основная поддерживающая составляющая (несущая основные механические нагрузки), а также геометрия элемента. Остановимся на этой классификации подробнее.

### 1.4.1 Классификация по диапазону рабочей температуры

Твердооксидные топливные элементы разделяют по диапазону рабочих температур на три основные группы. К первой группе относятся высокотемпературные ТОТЭ с рабочей температурой  $T > 800 \text{ }^\circ\text{C}$ . К среднетемпературным ТОТЭ относятся элементы с рабочей температурой в интервале  $600 \text{ }^\circ\text{C} < T < 800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Низкотемпературными называют ТОТЭ с рабочей температурой  $T < 600 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Хорошо исследована и разработана группа высокотемпературных ТОТЭ. Высокая температура существенно ускоряет ионный транспорт и кинетику окислительно-восстановительных реакций. Эти процессы приводят к понижению внутреннего сопротивления топливного элемента. Помимо этого, к преимуществам высокотемпературных ТОТЭ относят возможность прямой конверсии углеводородов на анодном электроде.

Основным недостатком высокотемпературных ТОТЭ является тот факт, что высокая температура ускоряет химические реакции между материалами элемента. Это отрицательно сказывается на временной стабильности электрохимических ТОТЭ. Помимо этого, высокая температура накладывает дополнительные жесткие требования на материалы токовых коллекторов и других технологических частей. Дegradaция контакта "токовый коллектор | катод" на данный момент является одной из главных проблем на пути коммерциализации ТОТЭ.

В настоящее время наиболее широко используемым электролитическим материалом для ТОТЭ является оксид циркония, стабилизированный оксидом скандия – ScSZ ( $ZrO_2 + Sc_2O_3$ ). Он обладает высокой ионной проводимостью и

достаточно низкой электронной проводимостью. В качестве катодного материала чаще всего используется манганит лантана-стронция, LSM ( $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ). До температуры  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  он не вступает в реакцию с ScSZ и имеет близкий к нему КТР (коэффициент теплового расширения), обладает высокой каталитической активностью и электронной проводимостью. При этом основным недостатком LSM является резкое понижение ионной проводимости с понижением температуры.

Стандартный анодный материал — это кермет на основе оксида никеля NiO и анионного проводника ScSZ (NiO/ScSZ). Он обеспечивает высокую плотность трехфазной границы, что в совокупности с высокой каталитической активностью NiO обеспечивает рекордные характеристики этого анода для ТОТЭ.

При понижении температуры характеристики ТОТЭ на традиционных материалах (LSM – ScSZ – NiO/ScSZ) резко ухудшаются. На рисунке 1.2 приведены вольтамперные и мощностные характеристики ТОТЭ на стандартных материалах (LSM – YSZ – NiO/YSZ) [23]. Видно, что при понижении температуры от  $900\text{ }^\circ\text{C}$  до  $700\text{ }^\circ\text{C}$  снимаемая мощность падает в 5-6 раз.

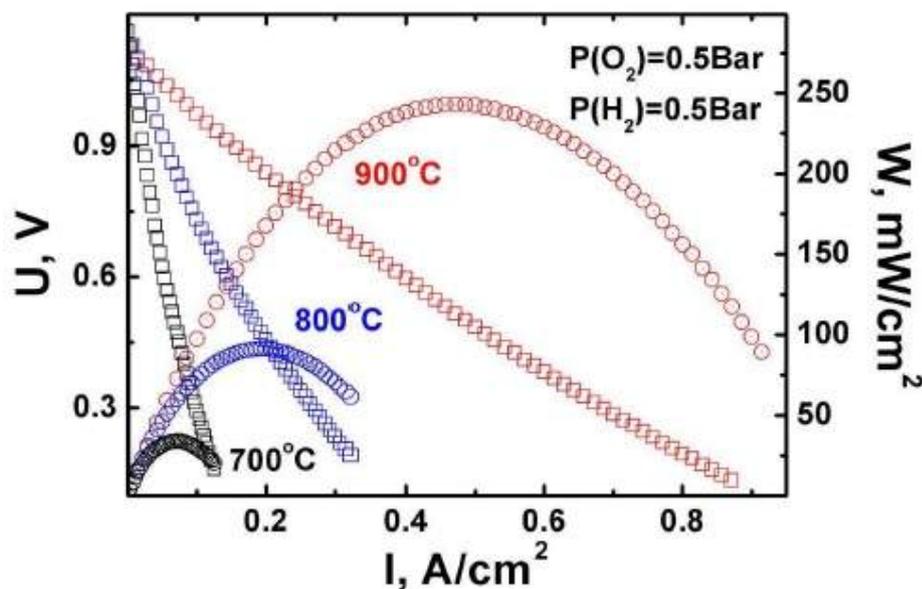


Рис. 1.2: Температурная зависимость вольтамперных и мощностных характеристик ТОТЭ на основе традиционных электролитических и электродных материалов

Основная причина ухудшения характеристик — это повышение внутреннего сопротивления элемента за счет понижения ионной проводимости электролити-

ческого материала. Поэтому, для перехода на среднетемпературный диапазон необходимо перейти на материалы с более высокой ионной проводимостью или уменьшить толщину электролитической мембраны.

В 90е годы Ишикарой [24] был получен новый электролитический материал LSGM (La-Sr-Ga-Mg), который может быть использован в качестве электролита ТОТЭ. Проводимость LSGM существенно превышает проводимость традиционного YSZ (рисунок 1.3).

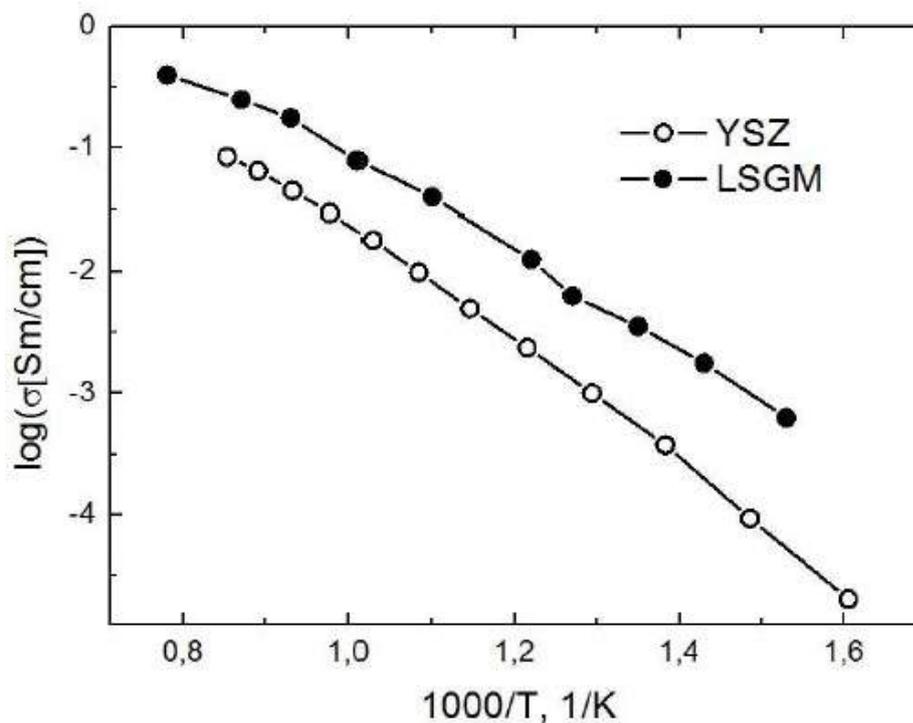


Рис. 1.3: Сравнение анионной проводимости материалов YSZ и LSGM

Основная трудность, которая возникает при использовании нового электролита – отсутствие подходящих анодных и катодных материалов. Традиционный анодный материал на основе NiO не может быть использован по причине химического взаимодействия между NiO и LSGM, а проводимость катодного материала существенно падает с понижением температуры. В связи с этим разработка среднетемпературных ТОТЭ и других электрохимических ячеек с твердооксидным электролитом связана с поиском новых электродных материалов, обладающих высокой электрохимической активностью и термодинамической стабильностью в восстановительной и окислительной атмосферах [25–29]. Для анодов ТОТЭ основные требования также включают высокую электронную проводимость в широком диапазоне давлений кислорода, каталитическую активность

по отношению к конкретной реакции, инертность по отношению к разложению углерода, серотолерантность, термомеханическую и химическую совместимость с материалом электролитической мембраны.

Обычные керметы, содержащие никель, подвергаются деградации по причине зауглераживания в ТОТЭ, работающих на углеводородном топливе. Помимо этого, деградация происходит по причине изменений объема при циклировании, отравлении серой. Поскольку все эти проблемы не могут быть решены замещением никеля другими металлами, внимание уделяется оксидным соединениям, таким как перовскитоподобные титанаты и хроматы, где нет металлической компоненты или ее содержание мало [30–35].

#### **1.4.2 Классификация по основной поддерживающей составляющей**

С точки зрения изготовления батареи ТОТЭ важным является вопрос выбора элемента, который будет нести основную механическую нагрузку. Наблюдается широкое разнообразие в решении этого вопроса.

Ниже представлены основные варианты конструкции ТОТЭ:

- 1 Электролит-поддерживающие.
- 2 Катод-поддерживающие.
- 3 Анод-поддерживающие.
- 4 Элементы с внешней поддержкой.

В ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции основную механическую нагрузку несет электролитическая мембрана. На нынешнем этапе развития именно эта конструкция наиболее распространена. Следует отметить, что большинство коммерчески доступных батарей ТОТЭ используют электролит-поддерживающую конструкцию. При этом к основным ее недостаткам относят большие потери на транспорт ионов через мембрану. Омические потери на электролите составляют около половины общих потерь. Основной путь, позволяющий снизить потери, — снижение толщины электролитической мембраны.

При толщине пластины около 100 мкм она перестает быть достаточно прочной, дальнейшее снижение толщины мембраны невозможно.

В связи с этим одним из путей развития ТОТЭ является переход на элементы, в которых основную механическую нагрузку несет один из электродов или внешняя поддержка. К ним относятся катод- и анод-поддерживающие элементы, элементы с внешней поддержкой. В таблице 1.3 приводятся сравнительные характеристики батарей ТОТЭ планарной геометрии нескольких типов поддержки.

Таблица 1.3: Сравнительные характеристики ТОТЭ с основных типами поддерживающего элемента

Поддержка	Электролит	Катод	Анод	Рабочая температура, °C	Мощность, мВт/см <sup>2</sup>	Ссылка
Анод	ScSZ	LSCF-GDC	Ni/YSZ	850	630	[36]
Анод	YSZ	LSM	Ni/YSZ	800	700	[37]
Анод	YSZ	LSM-YSZ	Ni/YSZ	800	1200	[38]
Анод	YSZ	LSM-YSZ	Ni/YSZ	800	650	[39]
Электролит	YSZ	LSM	Ni/GDC	850	207	[40]
Электролит	LSGM	SmSrCoO3	Ni	800	440	[41]
Электролит	10Sc1YSZ	LSM/ScSZ	Ni/ScSZ	850	225	[42, 43]
Электролит	10Sc1YSZ	LSM/ScSZ	Ni/ScSZ	900	600	[44]
Электролит	10Sc1YSZ	LSM/ScSZ	Ni/ScSZ	800	270	[44]
Катод	SDC	LSF/GDC	Ni/SDC	750	233	[45]
Катод	YSZ	LSM	Ni/YSZ	800	870	[46]
Катод	YSZ	LSM	Ni/YSZ	750	760	[46]
Катод	YSZ	LSM	Ni/YSZ	650	480	[46]
Катод	YSZ	LSM	Ni/YSZ	600	300	[46]
Металл	SDC	SSCo	Ni/SDC	600	260	[47]
Металл	SDC	SSCo	Ni/SDC	700	560	[47]
Металл	SDC	LSC	Ni/SDC	650	1140	[48]
Металл	YSZ	LSCM	Ni/YSZ	800	90	[49]

При изготовлении ТОТЭ катод-поддерживающей конструкции первым этапом является изготовление пористой подложки на основе катодного материала (например, LSM или другого манганита). После этого на нее наносятся электролитический слой и анодный электрод. Известно, что при температурах выше  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  манганитные соединения взаимодействуют со стандартными электролитическими материалами. В результате образуются непроводящие соединения. Но для спекания электролитического слоя требуются температуры около  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Этот факт существенно затрудняет изготовление катод-поддерживающих элементов.

В современном элементе анод-поддерживающей конструкции основные механические нагрузки несет толстая пористая подложка на основе анодного материала — субстрат, богатый NiO. Ее толщина составляет от 0.5 мм до 2 мм. Подложка обеспечивает газоподвод к функциональному анодному слою и токосъем. Функциональный слой анодного электрода наносится на толстую пористую подложку. Его толщина составляет около 10 мкм. Далее на функциональный анодный слой наносится газоплотный слой электролитического материала. Его толщина также составляет около 10 мкм. Снижение толщины электролитической мембраны позволяет значительно снизить потери на транспорт анионного тока на элементе. Последним наносится катодный электрод. Его толщина варьируется от 20 до 50 мкм.

Из таблицы 1.3 видно, что существенное снижение толщины электролитической мембраны позволяет существенно повысить мощность, снимаемую с элемента. При этом стоит отметить, что изготовление газоплотного слоя анионного проводника является сложной технической задачей. По этой причине батареи ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции получили ограниченную распространенность.

При изготовлении элементов с внешней поддержкой возникают существенные технологические трудности. Роль внешней поддержки могут нести или непроводящая подложка, или подложка на основе нержавеющей сталей. В случае непроводящей подложки возникают проблемы токосъема с электродов ТОТЭ. При использовании подложек на основе нержавеющей сталей проблемы связаны с деградации контакта и механическим откалыванием элемента от поддержки.

### 1.4.3 Классификация по геометрии элемента

Существует множество подходов к геометрии изготавливаемых твердооксидных топливных элементов. Среди них можно выделить два основных подхода: ТОТЭ планарной и трубчатой геометрии.

К основным достоинствам планарной геометрии следует отнести тот факт, что она позволяет использовать более технологичные методы изготовления несущего элемента и функциональных слоев. К методам изготовления несущего электролита относят одноосное пресование и шликерное литье. К методам нанесения функциональных можно отнести метод трафаретной печати (print screen) и spin coating.

К преимуществам трубчатой геометрии относят отсутствие большого количества герметизирующих швов, меньшие механические напряжения при использовании трубок с одним закрепленным концом.

Разнообразие геометрического решения при изготовлении ТОТЭ не исчерпывается этими двумя вариантами. В данной работе исследовались модельные образцы и мембранно-электродные блоки планарной геометрии, оптимизировалось их полное внутреннее сопротивление.

## 1.5 Применение спектроскопии комбинационного рассеяния света для исследования ТОТЭ

Плотность мощности, снимаемой с ТОТЭ, существенно зависит от кинетики окислительно-восстановительных реакций, протекающих на электродах, и от концентрации носителей заряда на интерфейсе "электрод | электролит". По этой причине изучение процессов, протекающих на трехфазной границе, очень важно для создания ТОТЭ с оптимизированным полным внутренним сопротивлением и, соответственно, высокой плотностью снимаемой мощности. Такие исследования можно проводить с помощью традиционных электрохимических методик, таких как измерение вольтамперных и мощностных характеристик, годографов импедансных спектров, с помощью импульсных методик. Однако, все эти методики за исключением применения микроэлектродов — кумулятивные, т.е. дают информацию о топливном элементе в целом. Другой недостаток

электрохимических методик — необходимость привлечения кинетических моделей процессов или вспомогательных методов для интерпретации результатов.

Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света может дать дополнительную информацию о процессах, протекающих на трехфазной границе около интерфейса "электрод | электролит". Данная методика является неинвазивной и неразрушающей, позволяет в реальном времени характеризовать процессы, протекающие на электродах ТОТЭ [50, 51].

На текущий момент спектроскопия комбинационного рассеяния света уже активно применяется для характеристики всех материалов, входящих в состав ТОТЭ: электролитов [52–54], анодов [55–57] и катодов [58–60], а также для исследования герметизирующих стекол [61–63] и токовых коллекторов [64, 65].

Более того, спектроскопия комбинационного рассеяния света широко применяется для *in-situ* исследований процессов, протекающих в мембранах твердого электролита и электродах ТОТЭ. Например, в работе [66] была показана возможность следить с помощью спектроскопии КРС за кинетикой преобразований Ni/NiO в электродах ТОТЭ, а также за скоростью диссоциации углерода и параметрами решетки электролита YSZ во время работы ТОТЭ. Более недавняя работа [67] касалась *in-situ* оптических исследований, совмещенных с электрохимическими измерениями, которые привели к выводу о том, что увлажнение топлива приводит к существенному изменению как электрохимических характеристик ТОТЭ, так и спектров КРС.

*In-situ* исследования спектров комбинационного рассеяния света также дают возможность отследить градиент химического потенциала кислорода в Ni-SDC керметных анодах ТОТЭ [68]. В данной работе было показано, что вариации химического потенциала вызваны двумя основными причинами: ростом давления кислорода и расширением электрохимически активной зоны.

Все предыдущие исследования твердооксидных топливных элементов с помощью метода спектроскопии комбинационного рассеяния света были связаны с получением информации с внешних границ образца, поскольку глубина проникновения данного метода составляет около 1 мкм [69–71]. В случае исследования твердооксидных топливных элементов эта особенность метода спектроскопии комбинационного рассеяния света резко отрицательно сказывается на информативности получаемого в результате сигнала. Дело в том, что токогенериру-

ющие процессы протекают, в основном, на внутренней границе электролита и электрода, недоступной для исследования.

В данной работе применялась уникальная геометрия образцов на базе оптически прозрачных монокристаллических мембран анионного проводника с противоэлектродом специальной кольцевой формы. Такая геометрия позволяет пропустить накачивающее и рассеянное излучение через отверстие в противоэлектроде и прозрачную мембрану непосредственно на интересующую нас область.

## 1.6 Модель Авраами в случае кинетики восстановления оксида никеля

Кинетика восстановления оксида никеля NiO в водородной или водородсодержащей атмосфере исследовалась начиная с начала 20-го века [72]. В оригинальной работе Бентона и Эммета восстановление NiO исследовалось при низких температурах около 200 °C. Экспериментальный метод исследования был близок к использованному ранее в другой работе [73]: скорость реакции измерялась по количеству воды, адсорбированной на трубе из хлорида кальция во время прохода газа в течении определенного времени. Исследователи пришли к выводу, что реакция восстановления оксида никеля автокаталитическая и происходит, в основном, на интерфейсе, образованном твердыми фазами. Этот результат хорошо согласовался с известными выводами теории Лэнгмюра гетерогенных реакций [74, 75].

Процесс изотермического восстановления NiO, как и любое химическое преобразование одной твердой фазы в другую, протекающее при постоянной температуре, описывается моделью Авраами. Эта модель уже применялась ранее для оценки параметров процесса [76–78].

Общая теория кинетики фазовых превращений была разработана Авраами в 1939–1941 годах [79–81]. Один из основных выводов теоретической модели, используемых до сих пор, — это временная зависимость процесса превращения:

$$x = x_m(1 - \exp(-kt^n)), \quad (1.1)$$

где  $x$  — степень превращения реагента,  $x_m$  — максимальный уровень превращения,  $k$  — константа, отвечающая за скорость протекания процесса, а показатель экспоненты  $n$  характеризует процесс в целом.

Уравнение 1.1 может быть переформулировано следующим образом:

$$\log(-\log(1 - \alpha)) = \log k + n \log t \quad (1.2)$$

$$\alpha = \frac{x}{x_m}, \quad (1.3)$$

где  $\alpha$  — это безразмерный коэффициент, характеризующий степень протекания процесса. Уравнение 3.1 дает общий подход к построению зависимостей, описывающих процессы, описываемые в рамках модели Аврами: левая часть уравнения строится как функция логарифма времени. Этот подход позволяет получить параметр  $n$  как наклон кривой. Наиболее важным при таком построении является выбор времени начала процесса, поскольку даже незначительное изменение приводит к значительному изменению результирующего графика [82].

В литературе было показано, что параметр  $n$  крайне важен для интерпретации процессов, так как он зависит от количества шагов, вовлеченных в формирование зерен, а также количества размерностей пространства, в которых происходит рост зерен [83]. Исходные данные, полученные в оригинальной работе Бентона и Эммета были позднее обчислены в рамках модели Аврами в работе Ричардсона [77]. Полученный параметр  $n$  составил 1.34.

В более поздней работе [84] было показано, что восстановление оксида никеля идет в две основных стадии: сначала восстановление идет за счет водорода из газовой фазы, а потом — восстановление идет на интерфейсе "металл | оксид". На первой стадии процесс идет пропорционально квадратному корню давления водорода, а на втором — не зависит от него. Данные этой работы были также обчислены Ричардсоном [77], полученный параметр  $n$  составил 2.07.

Роль параметра  $n$  в модели Аврами также была пересмотрена в работе Хулберта, автор связывает снижение значений параметра с механизмами роста зерен, когда скорость реакции достаточно низка и лимитирующим фактором является диффузия вдоль границ зерен к зонам реакции [76, 78].

## Глава 2

# Методики и образцы

### 2.1 Исследовательские методики

#### 2.1.1 Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ (ТГА) и исследования методом дифференциального термического анализа (ДТА) исходных соединений и модельных образцов проводились с помощью прибора Setaram Setsys EVO 16/18 производства Setaram (Франция). Прибор оснащен газовой системой с контроллерами расхода, позволяющей проводить исследования в атмосферах кислорода, воздуха, аргона, технической смеси аргона и водорода (4% водорода), углекислого газа, вакууме, а также проводить увлажнение и сушку газовых смесей. Максимальная рабочая температура составляет 1650 °C, погрешность прибора при диапазоне изменения массы  $\pm 200$  мг составляет 100 мкг, а в диапазоне  $\pm 20$  мг — 10 мкг.

#### 2.1.2 Оптическая микроскопия

Для микроскопических исследований в оптическом диапазоне использовался оптический микроскоп Olympus BX51 TRF, оснащенный цифровой камерой TopCam 8MP.

### 2.1.3 Сканирующая электронная микроскопия

Морфология исходных порошков, а также микроструктура электродных слоев исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) с полевым эмитирующим катодом LEO Supra 50VP, прибор оснащен системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа INCA Energy+, позволяющим проводить исследования методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС). Максимальное пространственное разрешение составляет 0.1 нм при напряжении 20 кВ.

### 2.1.4 Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ

Рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный (РСА) анализ исходных соединений проводился с помощью дифрактометра Siemens D-500-Braun X02-1787 производства Siemens (Германия). В приборе используется  $CuK_{\alpha}$ -излучение. Угловой шаг составляет  $0.02^{\circ}$ , а угловой интервал съемки —  $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$ .

Для идентификации фаз использовался банк эталонов дифракционных спектров JCPDC с использованием программного обеспечения, являющегося частью базы данных JCPDC.

### 2.1.5 Просвечивающая электронная микроскопия

Для исследований методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) использовался микроскопа Jeol JEM 100 CX II производства Jeol (Япония).

### 2.1.6 Измерение рентгенограмм по методу Лауэ

Рентгенограммы по методу Лауэ монокристаллических образцов были измерены с помощью рентгеновского аппарата для структурного анализа УРС-2.0 производства Орловского завода научных приборов (Россия). Источник рентгеновского излучения — трубка 1.5БСВ29-Cu, напряжение составляет 30 кВт, анодный ток — 20 мА. Анод — Cu. Для получения рентгенограмм использовалась камера РКСО.

### 2.1.7 Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) проводились с помощью микроскопа Jeol JEM 2100 производства Jeol (Япония).

### 2.1.8 Измерение коэффициента пропускания

Коэффициент пропускания монокристаллических мембран измерялся с помощью спектрометра Specord M40 производства Carl Zeiss Jena (Германия) в диапазоне длин волн от 200 до 900 нм.

### 2.1.9 Механические характеристики

Механические характеристики несущих мембран анионного проводника, такие как прочность на разрыв и модуль Юнга, исследовались с помощью установки Instron. Исследования проводились трехточечным методом на излом. Образцы мембран размером  $21 \times 9$  мм закреплялись с помощью специальной оснастки из монокристаллического сапфира. Образец в оснастке показан на рисунке 2.1.



Рис. 2.1: Образец мембраны анионного проводника в оснастке из монокристаллического сапфира для исследований в установке Instron

## 2.1.10 Исследование высокотемпературной анионной проводимости

Для исследования температурных зависимостей анионной проводимости мембран анионного проводника из них изготавливались плоские образцы размером  $7 \times 7$  мм. На обе стороны образцов наносились платиновые электроды, которые вжигались при температуре  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Образцы с платиновыми электродами и платиновыми токоподводящими проводами помещались в высокотемпературную печь.

Образец перед высокотемпературными измерениями показан на рисунке 2.2.



Рис. 2.2: Образец с платиновыми электродами и платиновыми токоподводящими проводами перед высокотемпературными измерениями

При различных температурах с помощью потенциостата-гальваностата Autolab 302N, оснащенного модулем FRA32M в диапазоне частот от 0.1 Гц до 1 МГц измерялись годографы импедансных спектров. Спектры анализировались с помощью программного обеспечения ZPlot.

## 2.1.11 Исследование электрохимических характеристик мембранно-электродных блоков

### 2.1.11.1 Металлический модуль для крепления МЭБ

Для исследования электрохимических характеристик МЭБ был разработан и изготовлен металлический модуль для крепления и герметизации мембранно-электродных блоков на несущем электролите размером  $50 \times 50$  мм. Модуль обеспечивает крепление мембранно-электродных блоков без использования герметика и клеев. Конструкция модуля обеспечивает подачу топлива в анодную

камеру и искусственной атмосферы в катодную камеру. Токосъем с катода и анода обеспечивается прижимными электродами. Основным конструкционным элементом модуля является анодная часть.

Конструкторская документация на модуль для исследования вольтамперных и мощностных характеристик мембранно-электродных блоков на несущем электролите размером 50x50 мм приведены в работе [85].

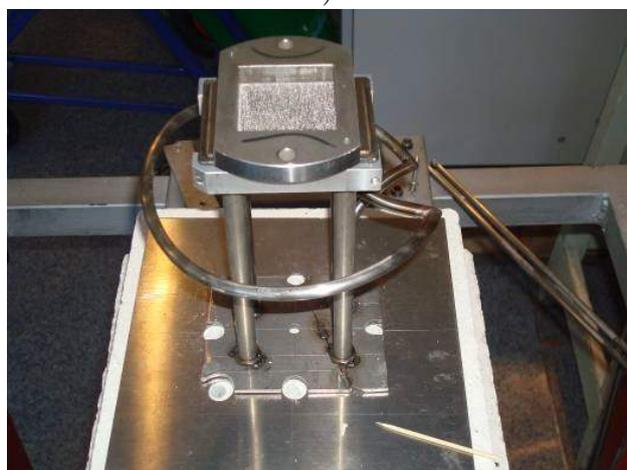
Последовательность операций по сборке модуля показана рисунке 2.3.



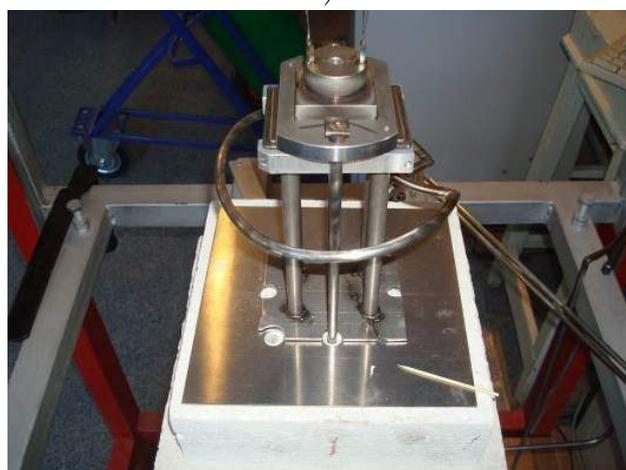
а)



б)



в)



г)

Рис. 2.3: Последовательность операций по установке мембранно-электродного блока в модуль для тестирования вольтамперных и мощностных характеристик: а) установка анодной части модуля б) установка образца МЭБ в) установка катодной части модуля г) установка прижимов

На рисунке 2.3а изображена анодная камера с газовыми каналами и токосъемом. Газовая петля обеспечивает подогрев газа, поступающего в анодную камеру. На рисунке 2.3б изображен МЭБ, установленный в модуль. Рисунок 2.3в

изображает прижимное устройство с платиновой токосъемной сеткой. Прижимное устройство с системой газораспределения катодной камеры показано на рисунке на рисунке 2.3г.

### 2.1.11.2 Установка TrueXessory-НТ

Электрохимические исследования мембранно-электродных блоков (МЭБ) ТОТЭ проводились с помощью установки TrueXessory-НТ производства FuelCon (Германия), совмещенной с газотемпературным стендом, обеспечивающим контроль рабочей температуры, а также состав и поток окислительной и восстановительных газовых смесей. Установка позволяет использовать смесь водорода или метана с балластным газом азотом в качестве топлива, а в качестве окислителя — кислорода и балластного азота.

Для исследования вольтамперных и мощностных характеристик МЭБ использовалась электронная нагрузка АКИП-1370, позволяющая работать в диапазонах по напряжению от 0 до 500В, по току от 0 до 60А, а по мощности — от 0 до 300Вт.

Годографы импедансных спектров МЭБ измерялись в диапазоне частот от 0.1Гц до 1МГц с помощью потенциостата-гальваностата Autolab 302N, оснащенного модулем FRA32M. Исследования импедансов проводились 2-электродным 4-контактным методом, позволяющим исключить влияние сопротивления токоподводящих проводов.

## 2.2 Исходные соединения

### 2.2.1 Катодные материалы

#### 2.2.1.1 Манганит ланлата-стронция

В качестве основы для катодного электрода использовался смешанный электронно-ионный проводник оксид манганита лантана-стронция LSM ( $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO_3$ ), синтезированный в ИФТТ РАН. Однофазный высокодисперсный порошок LSM был синтезирован цитратным методом [86–88] из исходных соединений нитрата лантана 6-водного ( $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ), нитрата

стронция ( $Sr(NO_3)_2$ ), ацетата марганца ( $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ) и моногидрата лимонной кислоты. Водность нитрата лантана была измерена методом ТГА. Кривая зависимости массы порошка при высокотемпературном отжиге показана на рисунке 2.4.

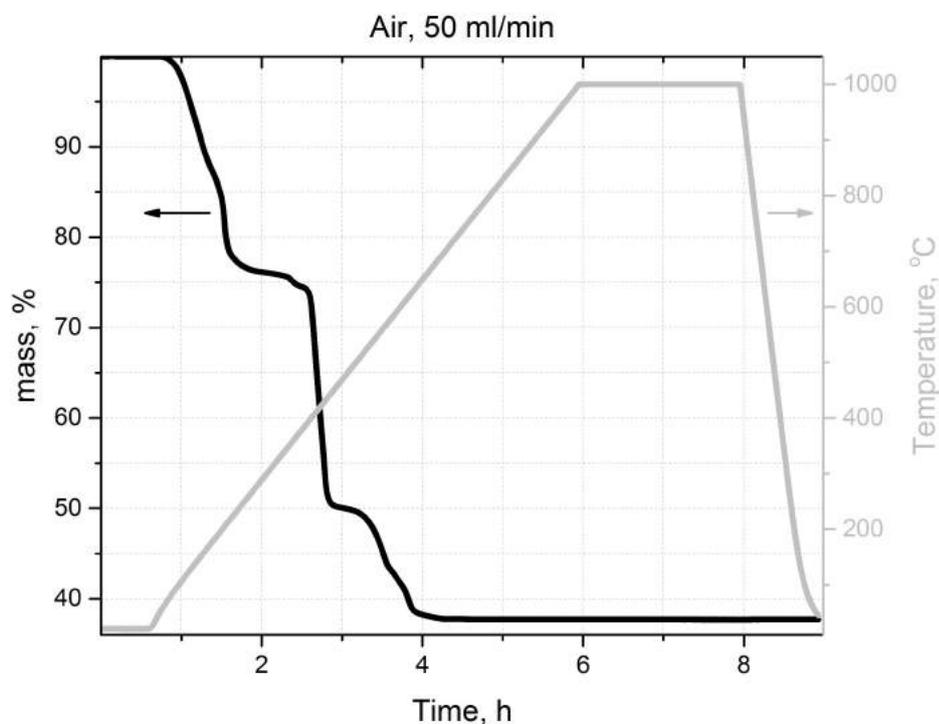


Рис. 2.4: Результаты измерений водности нитрата лантана и ацетата марганца методами ТГА

Из результатов измерений методом ТГА была определена водность, она составила 6.01. Исходные соединения растворялись в лимонной кислоте с добавлением 5% поливинилового спирта. Полученный раствор испарялся при интенсивном перемешивании при температуре  $300^{\circ}C$  для частичного распада солей с образованием окислов. Финальный отжиг проводился на воздухе при температуре  $1100^{\circ}C$  с выдержкой в течении 5 часов.

Полученный порошок был исследован методами РФА и РФС. Порошковая дифрактограмма приведены на рисунке 2.5.

Анализ показывает, что синтезированный LSM является однофазным и имеет структуру ромбоэдрического перовскита. Параметр решетки составляет  $a = 0.5478(3) \text{ \AA}$ , объем элементарной ячейки  $V = 0.1176 \text{ нм}^3$ .

Микроструктура частиц полученного порошка была исследована методом СЭМ. СЭМ-изображение порошка показано на рисунке 2.6.

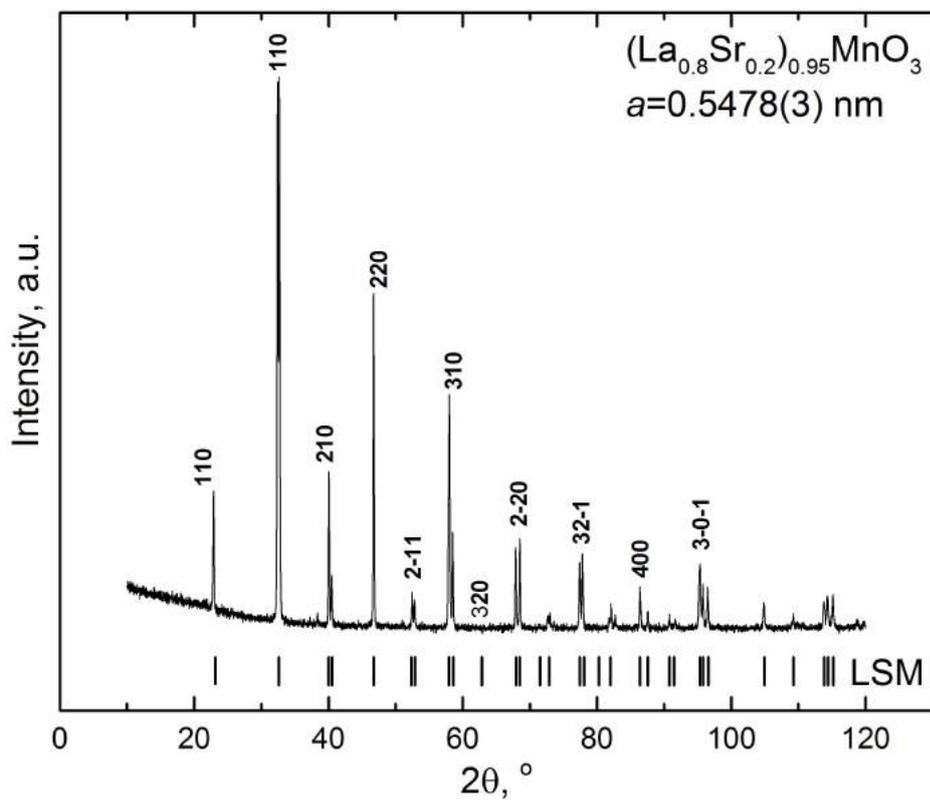


Рис. 2.5: Рентгеновская дифрактограмма порошка LSM

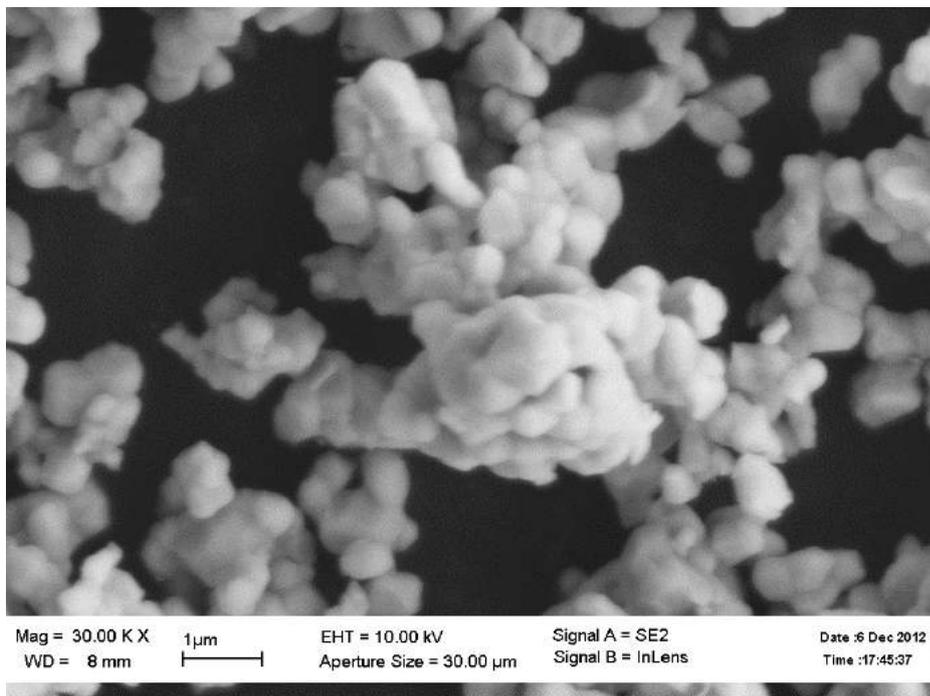


Рис. 2.6: СЭМ-изображение частиц порошка LSM

Из рисунка видно, что порошок манганита состоит из частиц субмикронного размера (0.1-0.8 мкм), объединенных в агломераты размером до 5 мкм.

## 2.2.2 Анодные материалы

### 2.2.2.1 Оксид никеля

При приготовлении анодного электрода использовался наноразмерный (99% частиц имеют размер  $\leq 50$  нм) оксид никеля NiO производства Sigma Aldrich (Германия, США). Гистограмма распределения частиц исходного порошка оксида никеля была получена методом просвечивающей электронной микроскопии, она представлена на рисунке 2.7.

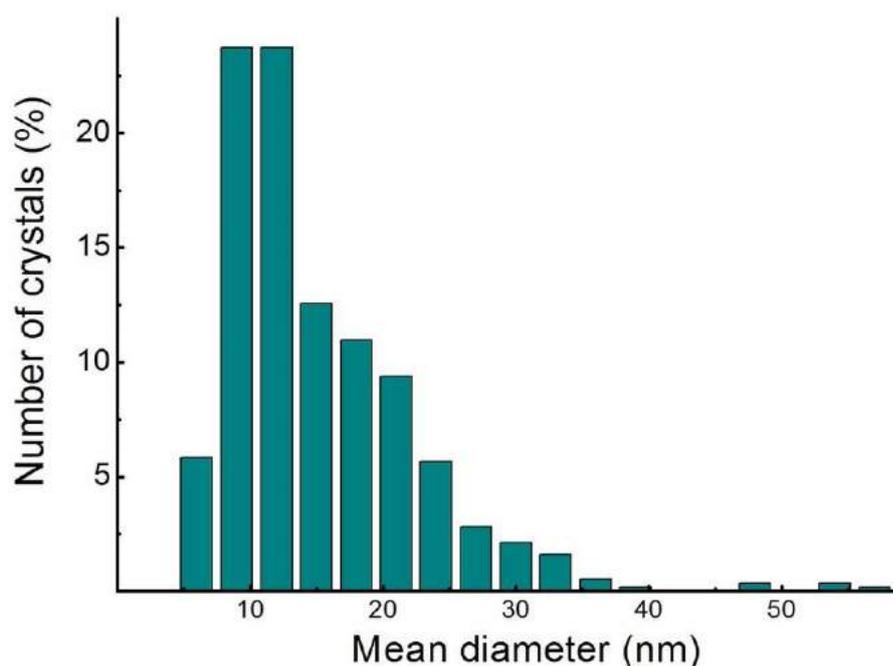


Рис. 2.7: Гистограмма распределения частиц наноразмерного оксида никеля по размеру

Из рисунка видно, что более чем 99.5% частиц имеют размер менее 50 нм.

Порошок оксида никеля был также исследован методами РФА и РФС. Рентгеновский спектр исходного порошка показан на рисунке 2.8.

Из рентгеновского спектра порошка оксида никеля видно, что порошок является однофазным. Образец имеет кубическую кристаллическую структуру, параметр решетки составляет  $4.178(2)$  Å. Средний размер кристаллита, определенный из уравнения Шеррера [89,90], составляет 13 нм. Этот результат хорошо коррелирует с данными, полученными с помощью ПЭМ.

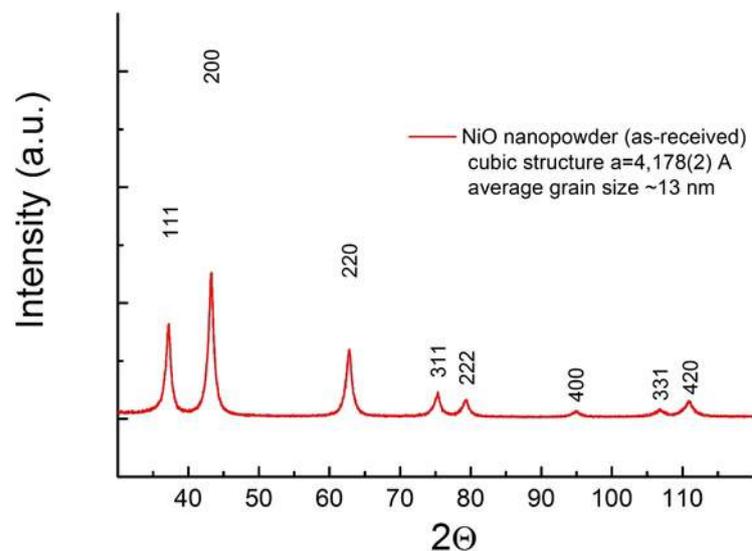


Рис. 2.8: Рентгеновский спектр порошка оксида никеля

## 2.2.3 Анионные проводники

### 2.2.3.1 Материал 8YSZ

В качестве материала для изготовления мембран твердого электролита, а также для приготовления композиционных электродов использовался материал анионного проводника состава 92 мол.  $ZrO_2$  + 8 мол.  $Y_2O_3$  (8YSZ) производства компании DKKK (Япония).

### 2.2.3.2 Материал 10Sc1YSZ

В качестве материала для изготовления мембран анионного проводника использовался материал состава 89 мол.  $ZrO_2$  + 10 мол.  $Sc_2O_3$  + 1 мол.  $Y_2O_3$  (10Sc1YSZ) производства компаний DKKK (Япония) и Qingdao Terio Corporation (Китай).

### 2.2.3.3 Материал 10Sc1CeSZ

В качестве материала для изготовления композиционных электродов использовался материал состава 89 мол.  $ZrO_2$  + 10 мол.  $Sc_2O_3$  + 1 мол.  $CeO_2$  (10Sc1YSZ) производства компаний DKKK (Япония) и Qingdao Terio Corporation (Китай).

Микроструктура частиц порошка  $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$  была исследована методом СЭМ. СЭМ-изображение порошка показано на рисунке 2.9

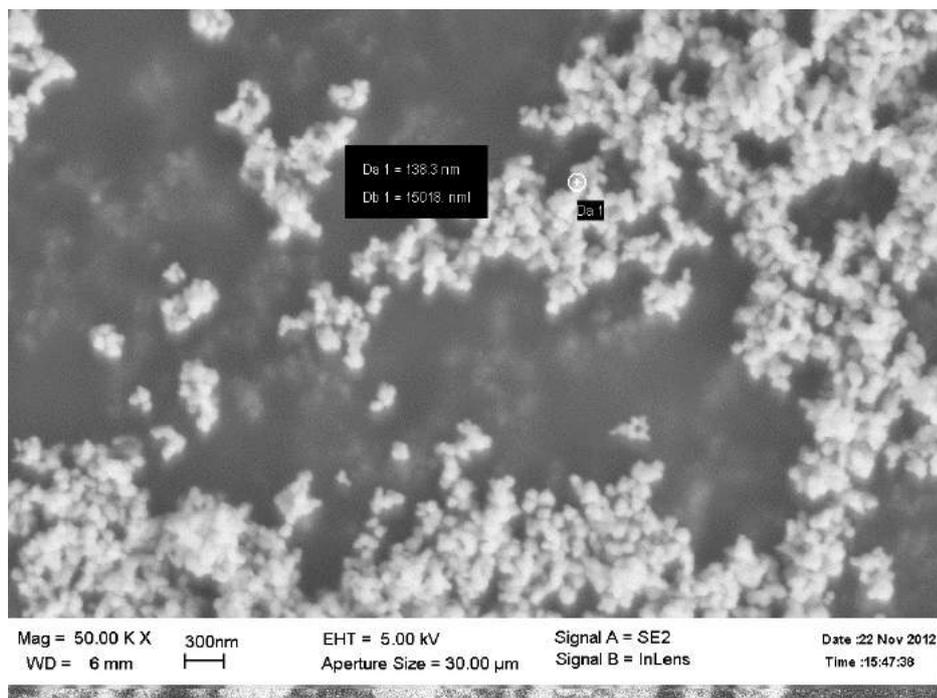


Рис. 2.9: СЭМ-изображение частиц порошка  $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$

## 2.2.4 Порообразователи

Для оптимизации микроструктуры электродных слоев в состав композитов вводились порообразователи. При спекании слоя частицы порообразователя сгорают, повышая газопроницаемость полученных электродов.

### 2.2.4.1 Канальная сажа

В качестве порообразователя для изготовления катодного электрода использовалась канальная сажа К-354 производства "Спектр-Хим" (Россия). Изображение частиц канальной сажи, полученное методом СЭМ, показано на рисунке 2.10.

Из изображения видно, что частицы имеют размер около 100 нм.

### 2.2.4.2 Активированный уголь

Также в качестве порообразователя для изготовления катодного электрода использовался активированный уголь. Изображение частиц активированного

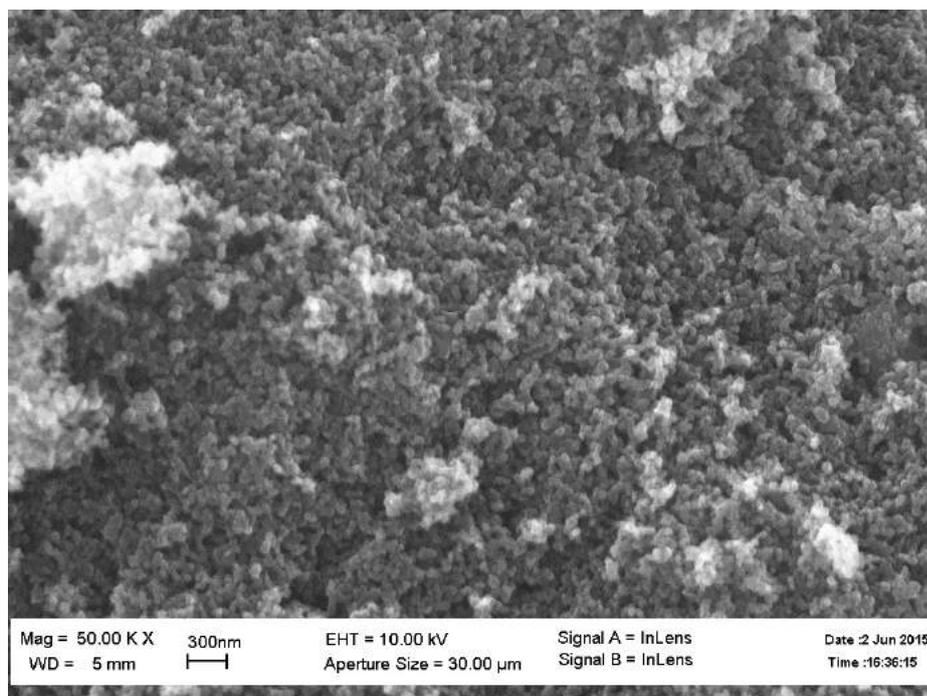


Рис. 2.10: Изображение частиц канальной сажи, полученное методом СЭМ  
угля, полученное методом СЭМ, показано на рисунке 2.11.

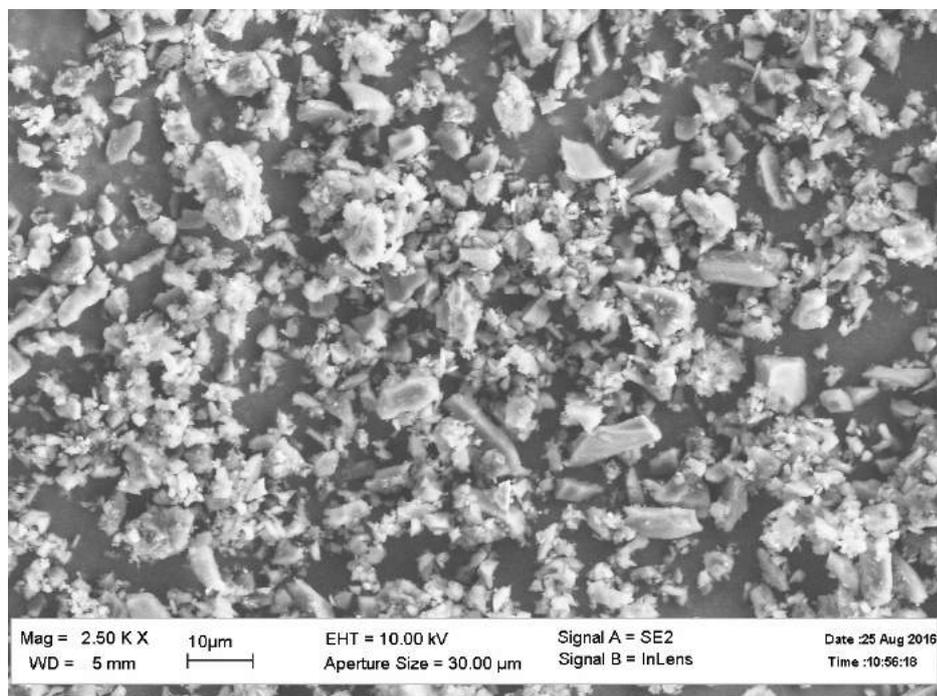


Рис. 2.11: Изображение частиц активированного угля, полученное методом СЭМ

Из изображения видно, что размер частиц не превышает 10 мкм и составляет, в среднем, 3-5 мкм, что позволяет создать развитую систему пор.

### 2.2.4.3 Рисовый крахмал

В качестве порообразователя для анодного электрода рассматривался рисовый крахмал производства Венео (Бельгия). СЭМ-изображение частиц рисового крахмала показаны на рисунке 2.12.

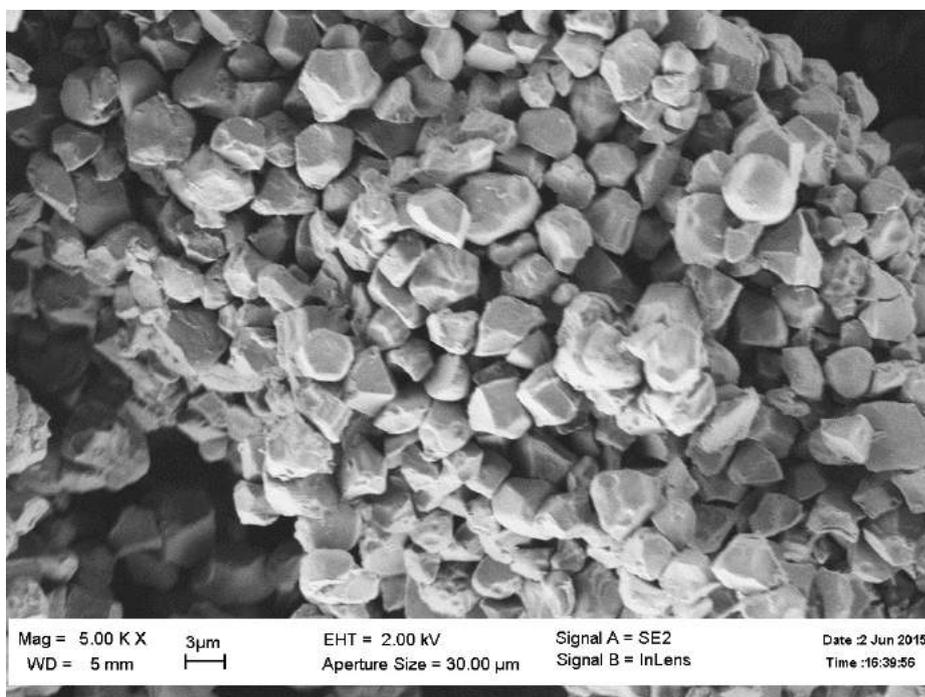


Рис. 2.12: СЭМ-изображение частиц рисового крахмала

Из изображения видно, что частицы имеют размер около 3-5 мкм.

### 2.2.4.4 Картофельный крахмал

В качестве одного из вариантов порообразователя для анодного электрода также рассматривался картофельный крахмал. СЭМ-изображение частиц рисового картофельного показаны на рисунке 2.13

Из изображения видно, что частицы имеют размер до 50 мкм.

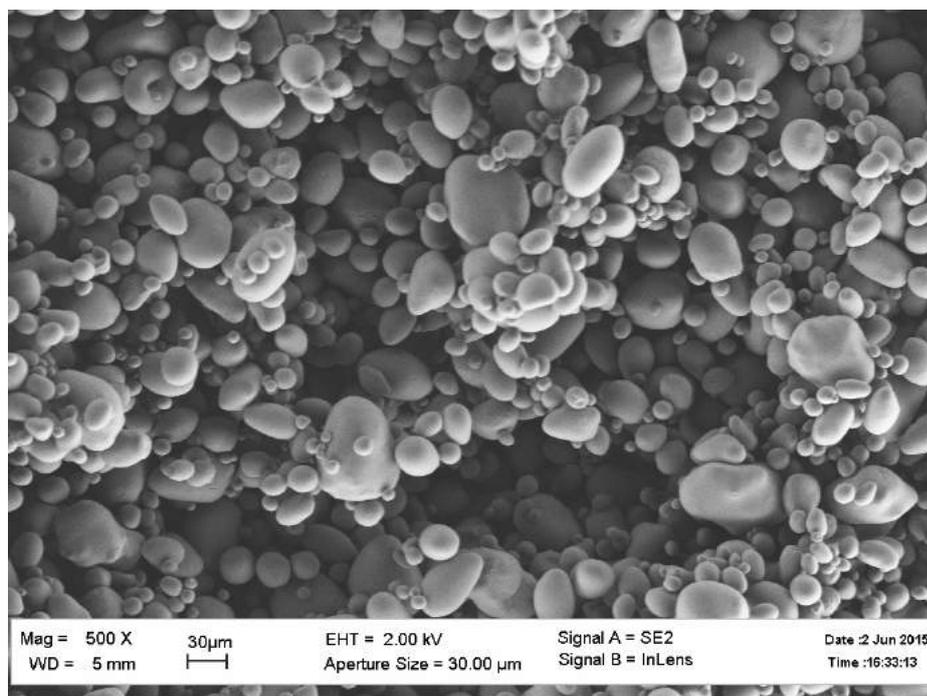


Рис. 2.13: СЭМ-изображение частиц картофельного крахмала

## 2.3 Методика *in-situ* исследования токогенерирующих процессов в электродах ТОТЭ методом КРС

Установка для *in-situ* исследования электродных процессов в ТОТЭ подробно описана в заявке на патент на полезную модель [91]. Общая схема установки для исследования электродных процессов в ТОТЭ *in-situ* методом спектроскопии КРС представлена на рисунке 2.14.

Установка состоит из газо-температурного стенда, обеспечивающего контроль рабочей температуры и состава газовых смесей, специального держателя для образцов, а также оптической схемы для регистрации оптического излучения при исследованиях методом спектроскопии комбинационного рассеяния света.

### 2.3.1 Газо-температурный стенд

Газо-температурный стенд состоит из контроллеров газового потока производства Bronkhorst (Нидерланды), а также высокотемпературной печи, изгото-

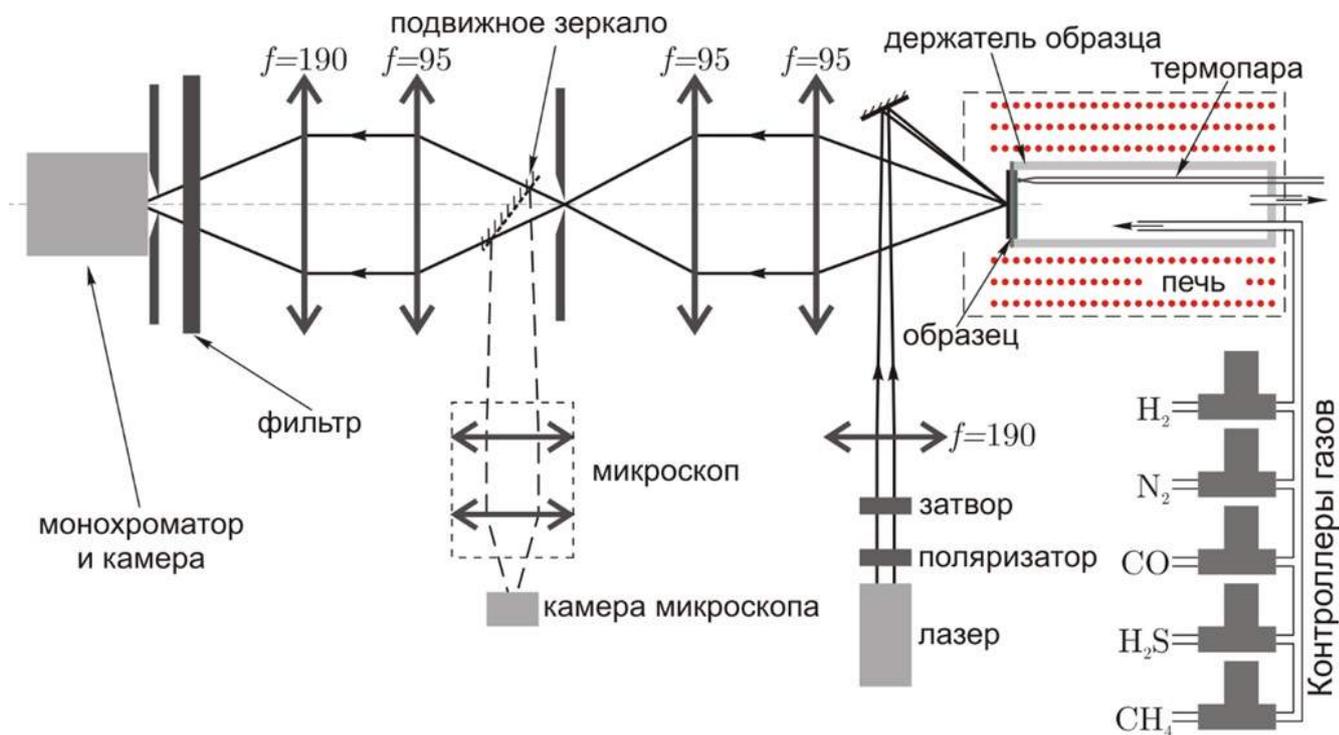


Рис. 2.14: Общая схема установки для исследования электродных процессов в ТОТЭ *in-situ* методом спектроскопии КРС

товленной в ИФТТ РАН. Газовая система обеспечивает подачу в топливную камеру водорода, азота, монооксида углерода, сероводорода и метана с максимальным потоком каждого из компонентов в 100 мл/мин. Высокотемпературная печь обеспечивает контроль рабочей температуры до  $1000\text{ }^{\circ}C$  и скорость нагрева до  $400\text{ }^{\circ}C/\text{час}$ .

### 2.3.2 Специальный держатель для образцов

Специальный держатель для образцов представляет собой трубку из монокристаллического сапфира, изготовленную в Лаборатории профилированных кристаллов (ЛПК) ИФТТ РАН, на торец которой закрепляется образец с помощью герметизирующего стекла, а также пружинного механического прижима. На трубке закреплены платиновые провода для измерений двухэлектродным четырехконтактным методом и две термопары для контроля температуры внутри топливной камеры, а также снаружи трубки в непосредственной близости от образца. Схематическое изображение специального держателя показано на рисунке 2.15.

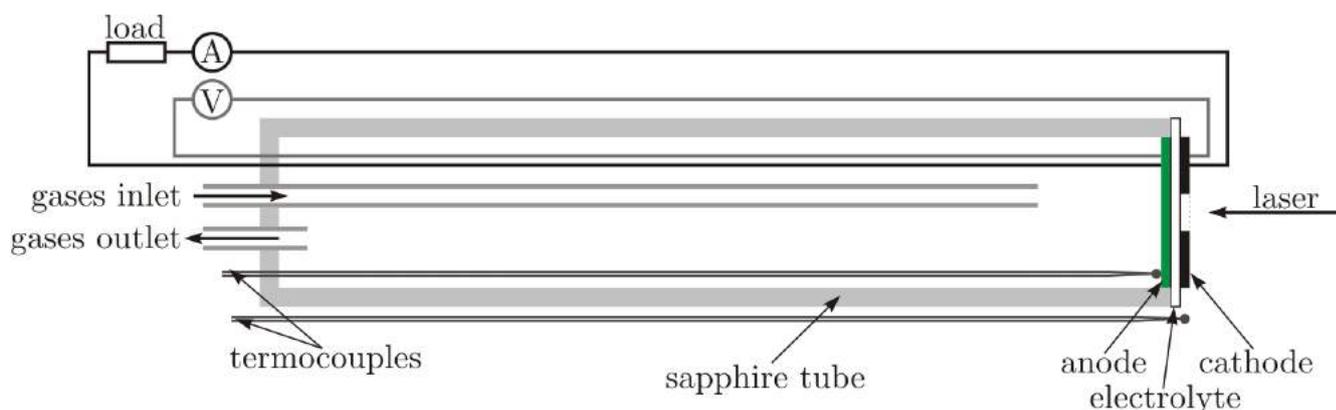


Рис. 2.15: Специальный держатель для образцов

### 2.3.3 Оптическая схема

Оптическая система состоит из подсистемы лазерной накачки и системы регистрации рассеянного излучения.

#### 2.3.3.1 Система лазерной накачки

Система лазерной накачки состоит из лазера мощностью 30 мВт с длиной волны 532 нм, поляризатора, позволяющего ослабить накачивающее излучение во время юстировки оптической схемы, а также фокусирующей линзы с фокусным расстоянием 190 мм производства АО "Лыткаринский завод оптического стекла" (ЛЗОС, Россия) и механического затвора с ирисовой диафрагмой. Затвор позволяет отсекал накачивающее излучение для получения фоновых спектров. Данный метод оказывается особенно важным при измерениях на высоких температурах, поскольку затвор позволяет непрерывно получать пары фоновых и результирующих спектров за время, значительно меньшее, чем период изменения фонового теплового излучения, вызванного изменением температуры высокотемпературной печи. Лазер и фокусирующая линза установлены на прецизионных механических трансляционных столиках производства ООО "Авеста-Проект" (Россия) с микрометрическими винтами, позволяющими точно устанавливать элементы на оптической оси. Накачивающее излучение передается на образец с помощью зеркала.

### **2.3.3.2 Система регистрации рассеянного излучения**

Система регистрации построена на базе пары собирающих линз с фокусным расстоянием 95 мм производства ЛЗОС, фокусирующих изображение интересующей области на образце на скрещенную оптическую щель. После скрещенной оптической щели помещено подвижное зеркало. Если подвижное зеркало установлено на оптической оси, изображение интересующей нас области образца, полученное с помощью пары собирающих линз передается на CCD-камеру, закрепленную на оптическом микроскопе. При удалении подвижного зеркала с оптической оси изображение интересующей области с помощью второй пары собирающих линз с фокусными расстояниями 95 и 190 мм передается на оптическую щель монохроматора МДР-12 производства Ломо (Россия). Все линзы установлены на прецизионных механических трансляционных столиках производства ООО "Авеста-Проект" (Россия). После прохождения монохроматора сигнал регистрируется с помощью CCD-камеры с чипом 1300x256 пикселей производства Princeton Instruments (США). Полученный на чипе CCD-камеры сигнал регистрируется с помощью компьютера.

### **2.3.4 Программный комплекс для проведения эксперимента и обработки полученных данных**

Стандартная программа управления CCD-камером Princeton Instruments — WinSpec — не обладает необходимым функционалом для измерений спектров в процессе окислительно-восстановительных реакций на анодном электроде ТОТЭ. Например, в программном обеспечении WinSpec не включены следующие функции:

- Снятие набора спектров подряд в течение некоторого времени, с указанием времени, прошедшего с начала эксперимента.
- Имеет ограниченные возможности по контролю механического затвора.
- Имеет закрытый формат данных, что не позволяет проводить удобную и эффективную обработку результатов эксперимента.

Однако, наличие у контроллера ССD-камеры дополнительных библиотек [92] для взаимодействия с другими языками программирования позволяет написать свое программное обеспечение для управления камерой. Для проведения эксперимента на языке LabView была написана программа "ShutterControl". Для начальной обработки данных, а так же для выбора данных для последующей обработки, была написана программа "DataManipulation". Описание каждой программы представлено в следующих разделах.

#### 2.3.4.1 Программа "ShutterControl"

Программа "ShutterControl" предназначена для проведения эксперимента. Основная функция программы — управление затвором в процессе измерений. Затвор используется для перекрытия луча лазера. При перекрытом затворе снимается фоновый спектр, отвечающий излучению черного тела. Затем с открытым затвором на протяжении такого же времени снимается спектр с наличием лазерной накачки. При вычитании первого спектра из второго получается спектр, соответствующий спектру комбинационного рассеяния света. Необходимость снимать фоновый спектр перед каждым снятием основного спектра объясняется флуктуациями температуры высокотемпературной печи. Даже небольшие изменения температуры (несколько градусов Цельсия) приводят к заметному изменению интенсивности теплового излучения. Остальные функции программы "ShutterControl":

- Настройка продолжительности эксперимента.
- Сохранение результатов эксперимента, включая время, прошедшее с начала эксперимента и комментарии.
- Отображение времени, прошедшего с начала эксперимента.
- Отображение текущего фона и текущего спектра в режиме реального времени.
- Просмотр произвольного спектра.
- Просмотр зависимости интенсивности от времени для произвольной длины волны.

- Суммирование результатов и отображение текущей суммы.

#### 2.3.4.2 Обработка полученных данных "DataManipulation"

Программа "DataManipulation" предназначена для последующей обработки данных эксперимента. Функции программы "DataManipulation":

- Загрузка файлов для обработки.
- Выбор диапазона данных.
- Прямой просмотр данных в таблице.
- Возможность сглаживания и усреднения данных (рисунок 2.16)
- Просмотр произвольного спектра.
- Просмотр зависимости интенсивности от времени для произвольной длины волны.
- Вычитание произвольного спектра из всех данных.
- Возможность сохранения определенных спектра и зависимости интенсивности пикселя от времени для дальнейшей обработки и визуализации.
- Возможность сохранения данных в виде одного файла для дальнейшей наглядной 3D-визуализации в программе Wolfram Mathematica.

## 2.4 Изготовление образцов для in-situ исследований методом КРС

Специальная конструкция образцов для in-situ исследований токогенерирующих процессов в электродах ТОТЭ методом КРС была опубликована в виде заявки на патент на полезную модель [93].

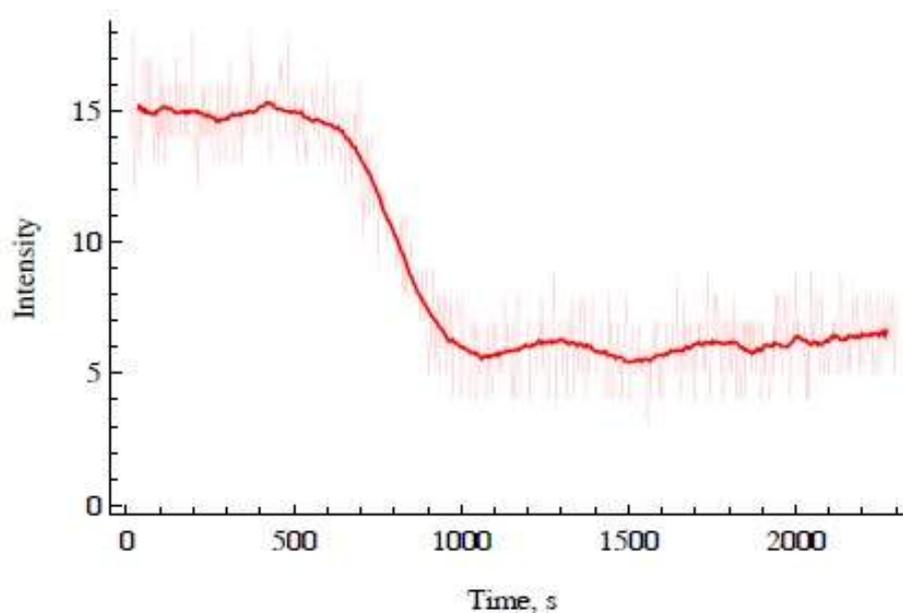


Рис. 2.16: Действие smoothing на график интенсивности произвольного пикселя от времени

### 2.4.1 Специальная геометрия образцов для *in-situ* исследования методом КРС

Целью создания новой методики для *in-situ* исследования методом КРС является исследование токогенерирующих процессов, протекающих в электродах ТОТЭ. Известно, что как на катоде, так и аноде такие процессы протекают на трехфазной границе, где возможен контакт электронного проводника, анионного проводника и газовой фазы. В результате токогенерирующие процессы протекают, преимущественно на интерфейсе между мембраной твердого электролита и электродом ТОТЭ. На рисунке 2.17а представлена традиционная геометрия образцов для исследования электродных процессов методом КРС, а на рисунке 2.17б — специальная геометрия, описанная в заявке [93].

Из рисунка 2.17а видно, что при использовании традиционной геометрии исследуются только внешние границы электродов (в данном случае — анода) по причине малой — порядка 1 мкм — глубины проникновения лазерного и рассеянного излучения при толщине электрода около 10-20 мкм. Видно, что интересующая нас область на границе электрода и мембраны твердого электролита остается вне поля исследования.

На рисунке 2.17б показана новая геометрия образцов для исследования элек-

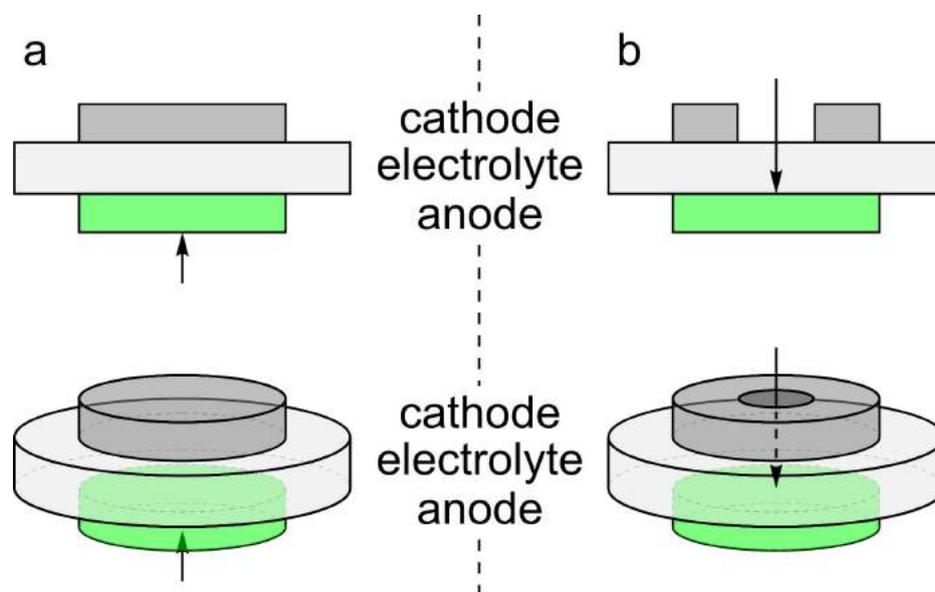


Рис. 2.17: а — Традиционная геометрия для исследования процессов, протекающих в ТОТЭ методом КРС, б — новая специальная геометрия образцов

тродных процессов методом КРС. Модельные элементы изготавливаются на базе оптически прозрачных монокристаллических мембран твердого электролита, позволяющих пропускать накачивающее лазерное излучение, а также рассеянное излучение. Исследуемый электрод (в данном случае — анод) наносится по стандартной методике. Противоелектрод (в данном случае — катод) имеют специальную форму с отверстием, позволяющим пропускать накачивающее и рассеянное излучение через электрод к мембране. В результате излучение проходит через противоелектрод и мембрану непосредственно к области на границе исследуемого электрода и мембраны твердого электролита.

## 2.4.2 Монокристаллические мембраны твердого электролита

Образцы для in-situ исследований токогенерирующих процессов в электродах ТОТЭ методом КРС были изготовлены на базе монокристаллических мембран состава  $10\text{Sc}1\text{YSZ}$ , выращенных в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук (ИОФ РАН). Кристаллы твердого электролита были изготовлены методом высокочастотного нагрева в холодном тигле [94–96]. Установка для роста кристаллов методом высокочастотного нагрева в холодном тигле

показана на рисунке 2.18.



Рис. 2.18: Установка для роста кристаллов методом высокочастотного нагрева в холодном тигле

Були монокристаллов после роста с использованием указанной установки высокочастотного нагрева в холодном тигле показаны на рисунке 2.19.



Рис. 2.19: Були монокристаллов после роста с использованием указанной установки высокочастотного нагрева в холодном тигле

Далее из них в Отделе специальной обработки материалов (ОСОМ) ИФТТ РАН были изготовлены диски диаметром 21 мм толщиной 250 и 500 мкм. Диски монокристалла диаметром 21 мм, изготовленные из буль, показаны на рисунке 2.20.

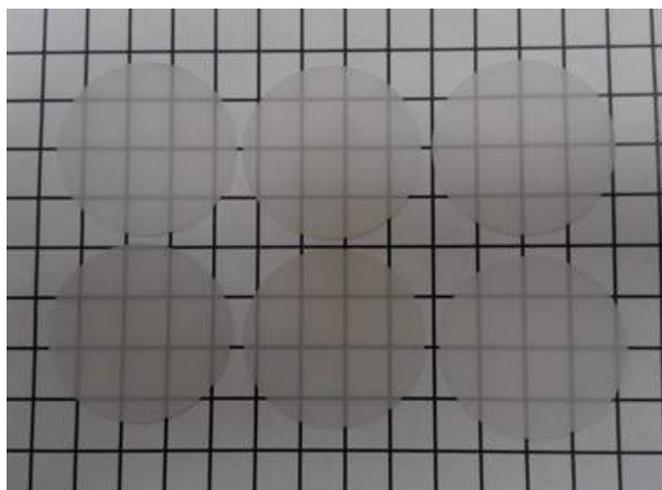
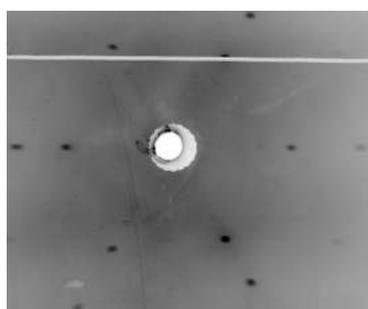


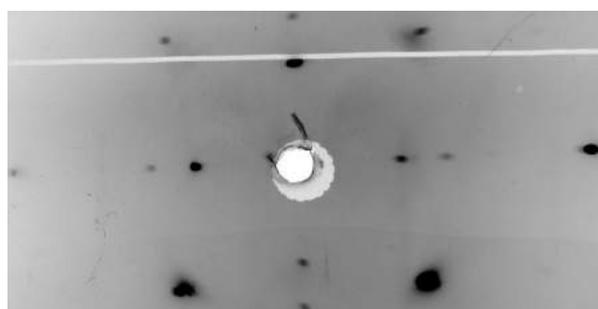
Рис. 2.20: Диски монокристалла диаметром 21 мм толщиной 250 и 500 мкм, изготовленные из буль

Ранее были доложены результаты исследований их электрофизических характеристик [97, 98]. При 850 °С анионная проводимость мембран превышает 0.12 См/см, что гарантирует качество модельных ТОТЭ, изготовленных на базе данных мембран.

Структура полученных монокристаллов контролировалась с помощью съемки рентгенограмм по методу Лауэ. Рентгенограмма изображена на рисунке 2.21.



а)



б)

Рис. 2.21: Рентгенограммы мембран твердого электролита, снятые по методу Лауэ

Прозрачность монокристаллических мембран была определена с помощью измерения спектра пропускания в оптическом диапазоне длин волн. Спектр пропускания изображен в на рисунке 2.22.

При исследованиях электродных процессов методом КРС используется лазер с длиной волны 532 нм. Интересующий нас диапазон длин волн лежит в интервале 540-600 нм. В этом интервале коэффициент пропускания мембран

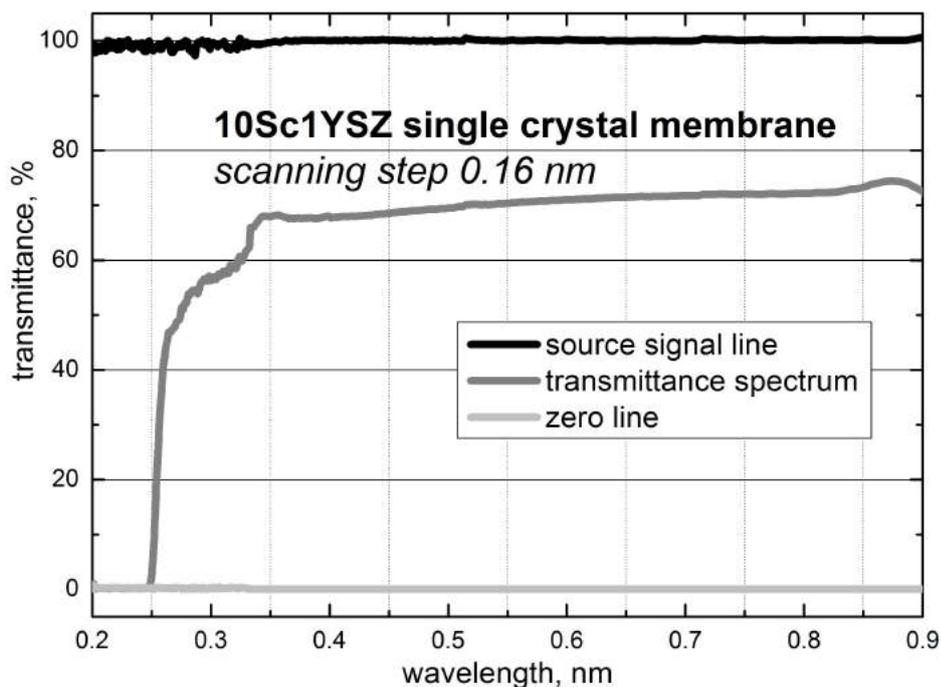


Рис. 2.22: Зависимость коэффициента пропускания монокристаллических мембран твердого электролита от длины волны пропускаемого света

составляет около 70%. Это значение достаточно высоко для того, чтобы получать спектры комбинационного рассеяния света через монокристаллическую мембрану твердого электролита.

Фазовый состав монокристаллов состава  $9ScSZ$ ,  $9Sc1YSZ$  и  $9Sc2YSZ$ , используемых для изготовления модельных образцов, был отдельно исследован с помощью метода спектроскопии комбинационного рассеяния света. Спектры, снятые при комнатной температуре, представлены на рисунке 2.23.

В спектре КРС кристалла  $9ScSZ$  видно присутствие кроме линий тетрагональной фазы дополнительной линии ( $366 \text{ см}^{-1}$ ). В работе [99] данную линию относят к кислородным дефектам в тетрагональных твердых растворах  $ZrO_2-Sc_2O_3$ . Но, возможно, появление дополнительной линии связано с наличием включений ромбоэдрической фазы в данных кристаллах. В кристаллах  $9Sc2YSZ$  положение линий совпадает с положением линий, характерных для кубической фазы. В спектрах кристаллов  $9Sc1YSZ$  присутствуют линии тетрагональной и кубической фазы.

Методом высокотемпературной спектроскопии КРС были определены температуры фазовых переходов в кристаллах  $9ScSZ$  и  $9Sc1YSZ$ . Спектры КРС были сняты при температурах от  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  с шагом в  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  (рису-

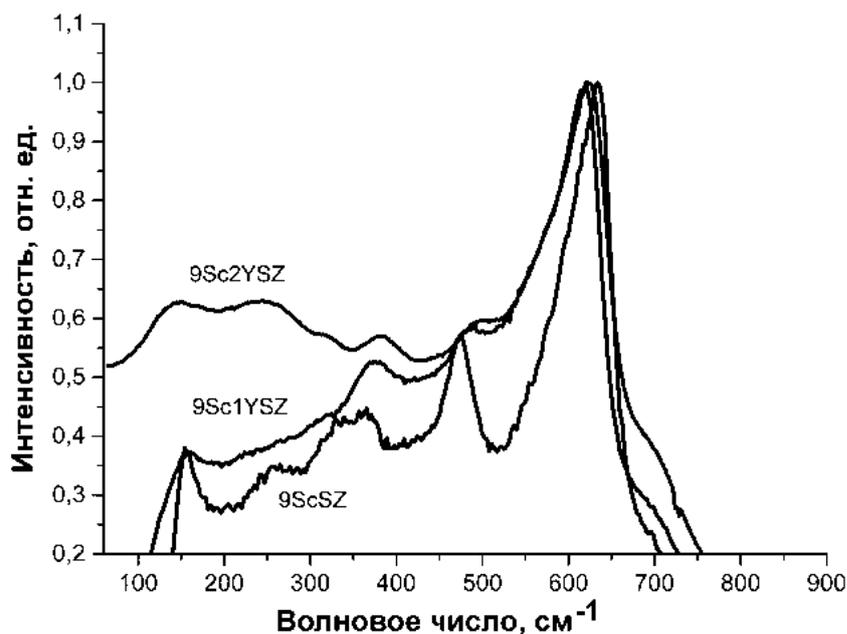


Рис. 2.23: Спектры КРС монокристаллов состава  $9ScSZ$ ,  $9Sc2YSZ$  и  $9Sc1YSZ$ , измеренные при комнатной температуре

нок 2.24).

Для кристаллов  $9ScSZ$  (рисунок 2.24а) с увеличением температуры все линии спектра показали непрерывный сдвиг и отсутствие существенных изменений спектров КРС до  $700\text{ }^{\circ}C$ . В диапазоне температур  $700\text{ }^{\circ}C$  —  $900\text{ }^{\circ}C$  происходит уменьшение интенсивности линий тетрагональной фазы, а при  $900\text{ }^{\circ}C$  пропадают линии тетрагональной фазы  $326\text{ см}^{-1}$  и  $475\text{ см}^{-1}$ .

В кристаллах  $9Sc1YSZ$  уменьшение интенсивности линий принадлежащих тетрагональной фазе наблюдали уже при температуре  $600\text{ }^{\circ}C$  (рисунок 2.24б). Таким образом, в кристаллах  $9Sc1YSZ$ , в которых наряду с тетрагональной фазой имеется и некоторой количество кубической фазы, переход тетрагональной в кубическую фазу начинается при температуре  $600\text{ }^{\circ}C$ , что ниже температуры начала перехода в кристаллах  $9ScSZ$  на  $100\text{ }^{\circ}C$ .

### 2.4.3 Анодный электрод

Состав и морфология анодного электрода была оптимизирована ранее [44, 85]. Субмикронный порошок оксида никеля был предварительно отожжен при температуре  $700\text{ }^{\circ}C$  в течении 2 часов для удаления сверстехиометрическо-

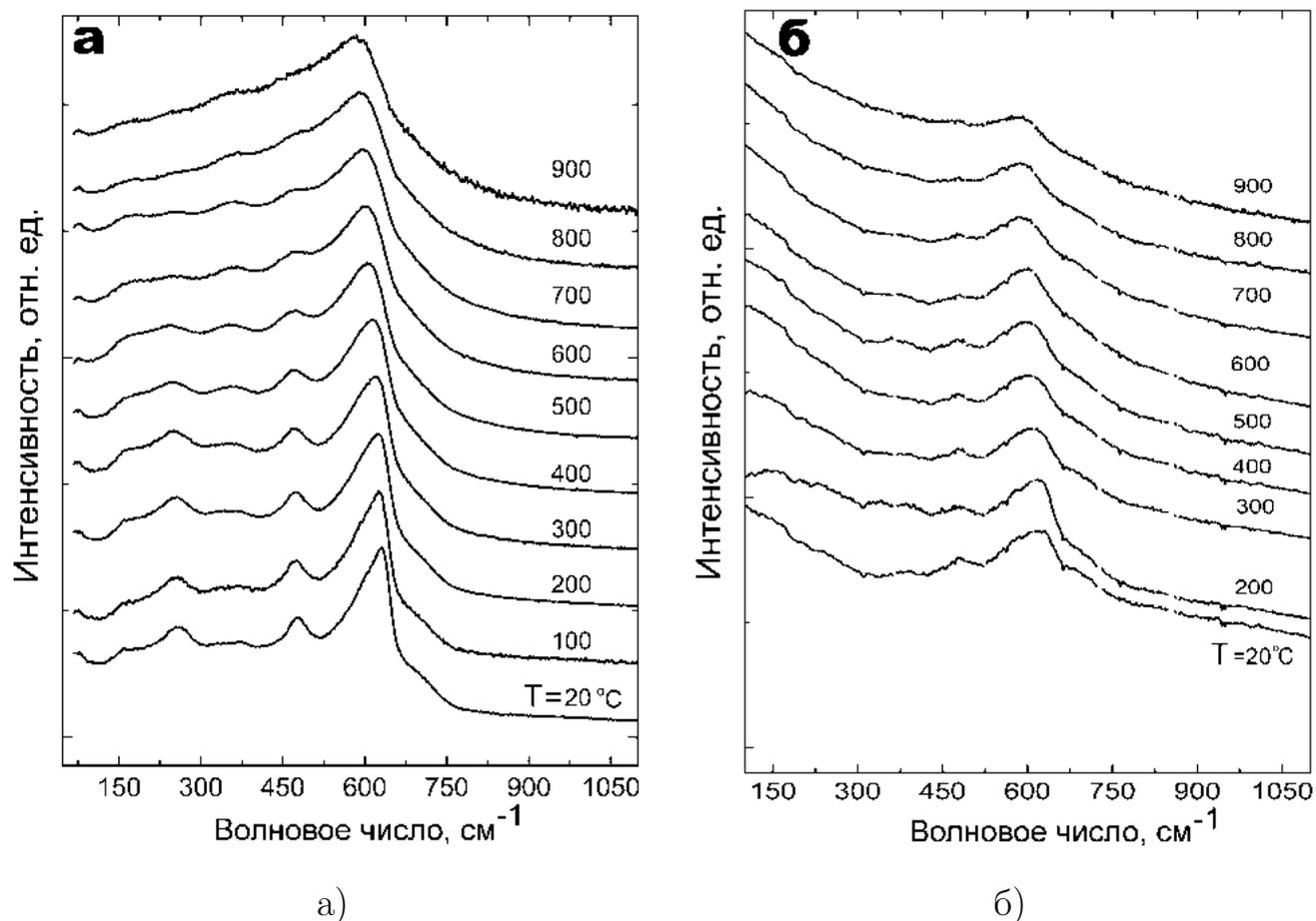


Рис. 2.24: Спектры КРС кристаллов  $9ScSZ$  (а) и  $9Sc1YSZ$  (б) в диапазоне температур от  $20\text{ }^{\circ}C$  до  $900\text{ }^{\circ}C$

го кислорода и адсорбированной воды [100]. Анодный электрод изготавливался двухслойным: на функциональном слое (более близком к мембране твердого электролита) преимущественно идут токогенерирующие процессы, а токосъемный слой (наносимый поверх функционального) обеспечивает токосъем, а также газораспределение за счет хорошо развитой системы магистральных пор.

#### 2.4.3.1 Функциональный подслой анодного электрода

Для изготовления функционального слоя готовился композит состава  $NiO/10Sc1CeSZ = 40/60$  об. %. Композит перемешивался в планетарной мельнице с помощью мелящих шаров из диоксида циркония диаметром 3 мм в смеси толуола, бутанола и диэтил-адипината (69/29/2 об. %) с добавлением 3 вес. % диаминопропана, выступающего в качестве поверхностно-активного вещества (раздел 2.5.2.2). Приготовленный композит смешивался с органическим связующим Heraeus V-006A с соотношением сухого порошка к связующему 1:0.4

(раздел 2.5.2.3). Приготовленная паста наносилась методом трафаретной печати (раздел 2.5.2.4) и использованием трафарета с частотой нитей 32 нити/см (трафарет № 32). После нанесения слой проходил сушку в сушильной шкафу (раздел 2.5.2.5).

### 2.4.3.2 Токосъемный подслой анодного электрода

Токосъемный анодный слой готовился по аналогичной процедуре. Он изготавливался из композита состава  $\text{NiO}/10\text{Sc}1\text{CeSZ} = 60/40$  об. % с добавлением 15 вес. % рисового крахмала (2.2.4.3). Композит перемалывался с помощью шариков диаметром 10 мм, из него готовилась паста с соотношением порошок:связующее = 1:0.5, полученная паста наносилась через трафарет № 24.

Анодный электрод проходил высокотемпературную обработку по программе, показанной на рисунке 2.25

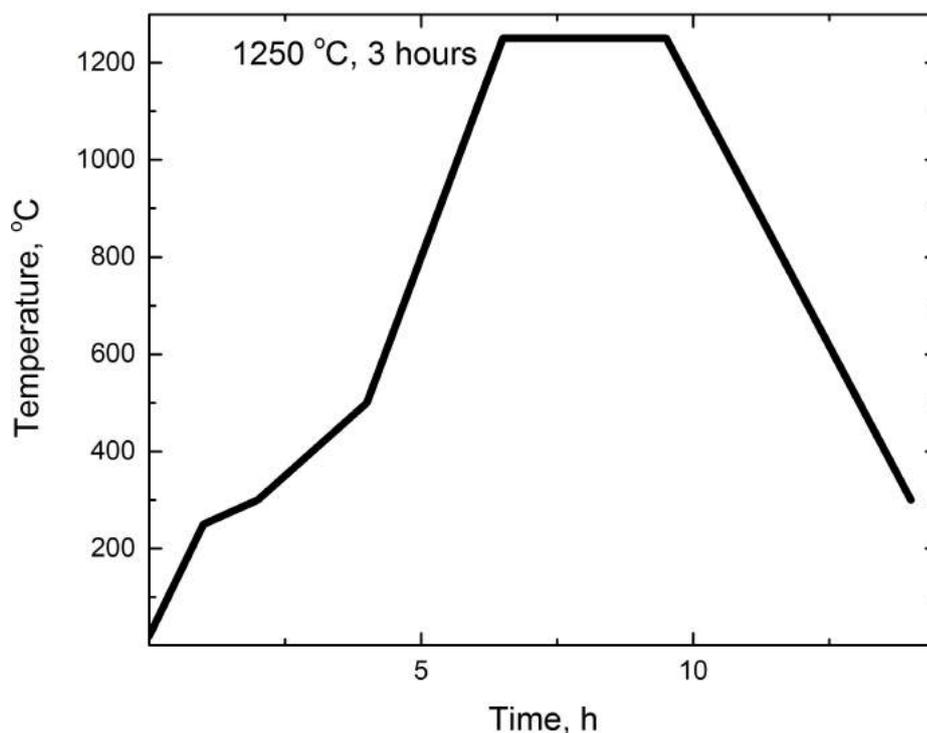


Рис. 2.25: Температурный режим высокотемпературного отжига анодного электрода

Режим состоит из нагрева до температуры  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$  с серией технологических смен скорости для удаления всех компонентов связующего и порообразователя, выдержки в течении 3 часов и охлаждения до комнатной температуры.

## 2.4.4 Катодный электрод

Катодный электрод также состоит из двух подслоев: функционального и токосъемного. Слои готовились по процедуре, аналогичной анодному электроду. Катодный электрод наносился через трафареты специальной формы с отверстиями, позволяющими пропускать лазерное излучение через электрод.

### 2.4.4.1 Функциональный подслой катодного электрода

Функциональный катодный электрод изготавливался из композита состава LSM/10Sc1CeSZ = 60/40 масс. % с добавлением 10 масс. % канальной сажи. Композит перемалывался с помощью шаров диаметром 3 мм, из полученного порошка готовилась паста с соотношением порошок:связующее = 1:0.8, она наносилась с помощью трафарета № 24.

### 2.4.4.2 Функциональный подслой катодного электрода

Токосъемный катодный слой готовился из чистого материала LSM, прошедшего перемол с помощью шаров диаметром 10 мм. Из него готовилась паста с соотношением порошок:связующее = 1:1, она наносилась через трафарет № 24.

Катодный электрод проходил высокотемпературную обработку по программе, показанной на рисунке 2.26.

Режим состоит из нагрева до температуры 1100 °C с серией технологических смен скорости для удаления всех компонентов связующего и порообразователя, выдержки в течении 3 часов и охлаждения до комнатной температуры.

Таким образом, двухслойные электроды модельных образцов для исследования токогенерирующих процессов методом спектроскопии КРС имели следующую конструкцию — рисунок 2.27.

## 2.4.5 Платиновые токосъемные слои

На оба электрода наносилась платиновая паста CL11-5100 производства компании Heraeus (Германия), для обеспечения хорошего электрического контакта с токоподводящими платиновыми проводами. Полученный слой проходил высокотемпературную обработку по программе, показанной на рисунке 2.28.

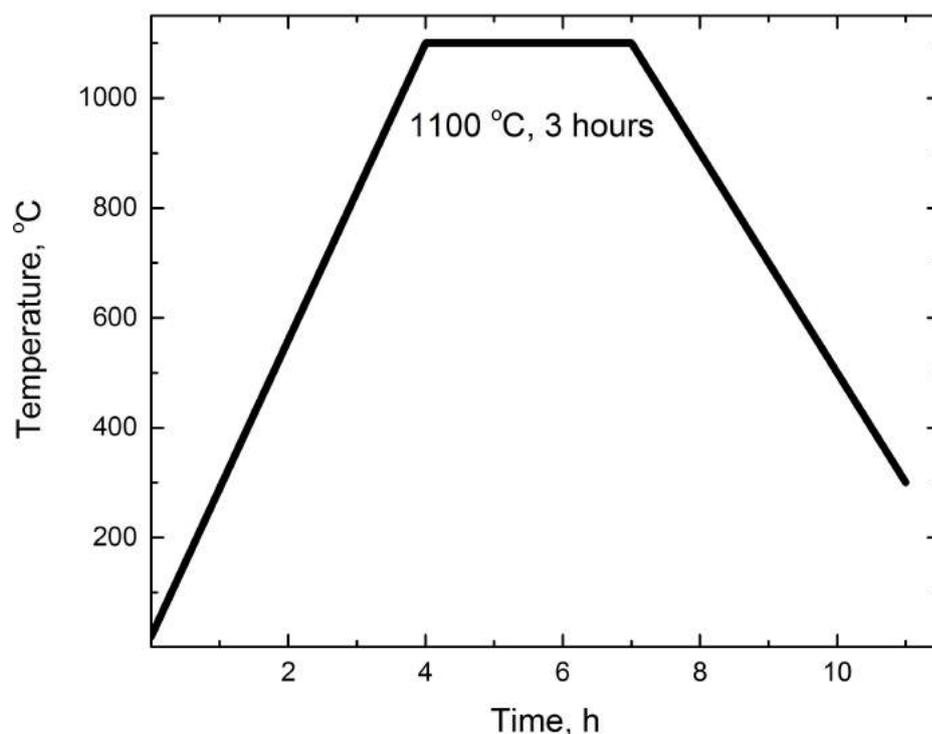


Рис. 2.26: Температурный режим высокотемпературного отжига катодного электрода



Рис. 2.27: Конструкция модельных образцов для исследования токогенерирующих процессов методом спектроскопии КРС

Режим состоит из нагрева со скоростью 5 К/мин до температуры 950 °С, выдержки в течении 15 минут и охлаждения с той же скоростью.

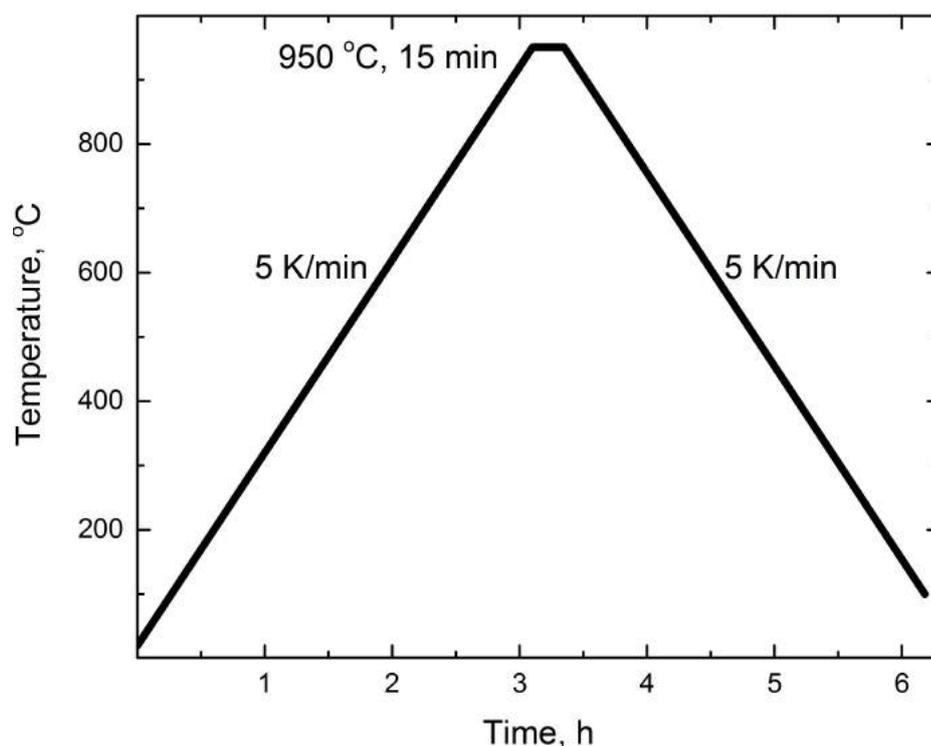


Рис. 2.28: Температурный режим высокотемпературного отжига платиновых токосъемных слоев

## 2.5 Методики изготовления мембранно-электродных блоков

### 2.5.1 Мембраны твердого электролита

#### 2.5.1.1 Мембраны производства H.C. Starck (Германия)

В качестве основы для изготовления МЭБ электролит-поддерживающей конструкции использовались мембраны твердого электролита производства компании H.C. Stark (Германия). Мембраны имеют квадратную форму с прямыми углами. Сторона квадрата имеет длину 50 мм, толщина мембраны — 150 мкм.

СЭМ-изображение поперечного сечения мембраны показано на рисунке 2.29.

#### 2.5.1.2 Мембраны производства FuelCellMaterials (США)

Также в качестве основы для изготовления МЭБ использовались мембраны твердого электролита производства компании FuelCellMaterials (США). Мем-

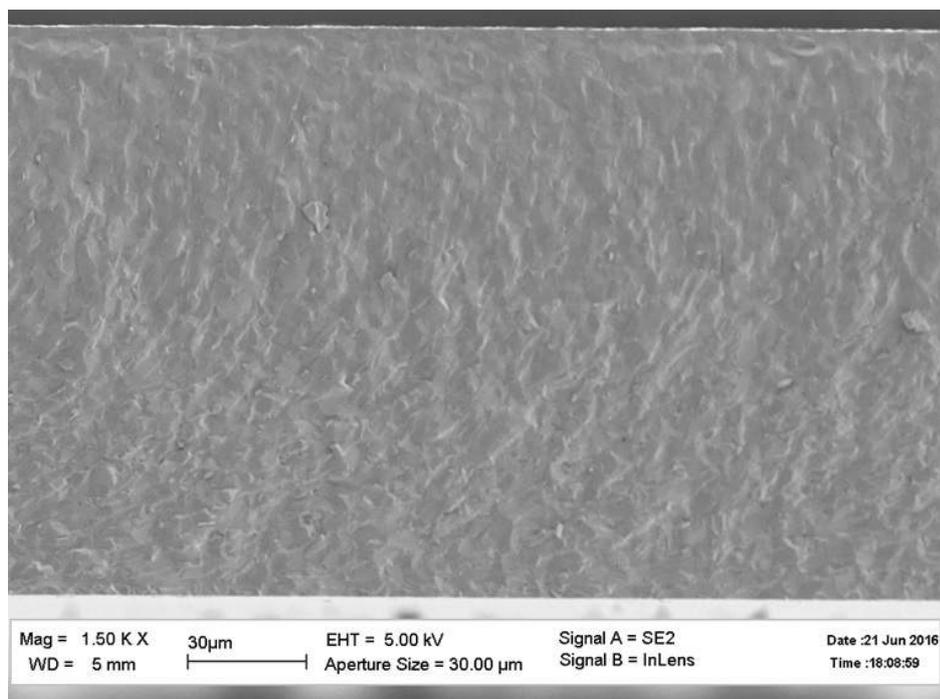


Рис. 2.29: СЭМ-изображение поперечного сечения мембраны производства Н. С. Starck (Германия)

браны имели квадратную форму со скругленными углами; сторона квадрата — 50 мм, толщина мембраны — 150 мкм.

СЭМ-изображение поперечного сечения мембраны показано на рисунке 2.30.

Более подробное изображение разных слоев показано на рисунке 2.31.

Из рисунков видно, что центральный слой имеют толщину около 72 мкм, а внешние — около 36 мкм. Интерфейсы резкие, хорошо спечены.

### 2.5.1.3 Мембраны производства НЭВЗ-Керамикс (Россия)

**2.5.1.3.1 Однослойные мембраны** . Для изготовления основы МЭБ ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции была отработана технология изготовления мембран твердого электролита методом шликерного литья на предприятии ЗАО "НЭВЗ-Керамикс" [101, 102] с помощью линии для шликерного литья производства компании Кеко (Словения). Пластины состоят из материала анионного проводника состава  $10\text{Sc}1\text{YSZ}$ . Мембраны имеют форму квадрата со стороной 50 мм, толщина мембраны составляет 250 или 150 мкм.

СЭМ-изображение поперечного сечения мембраны показано на рисунке 2.32.

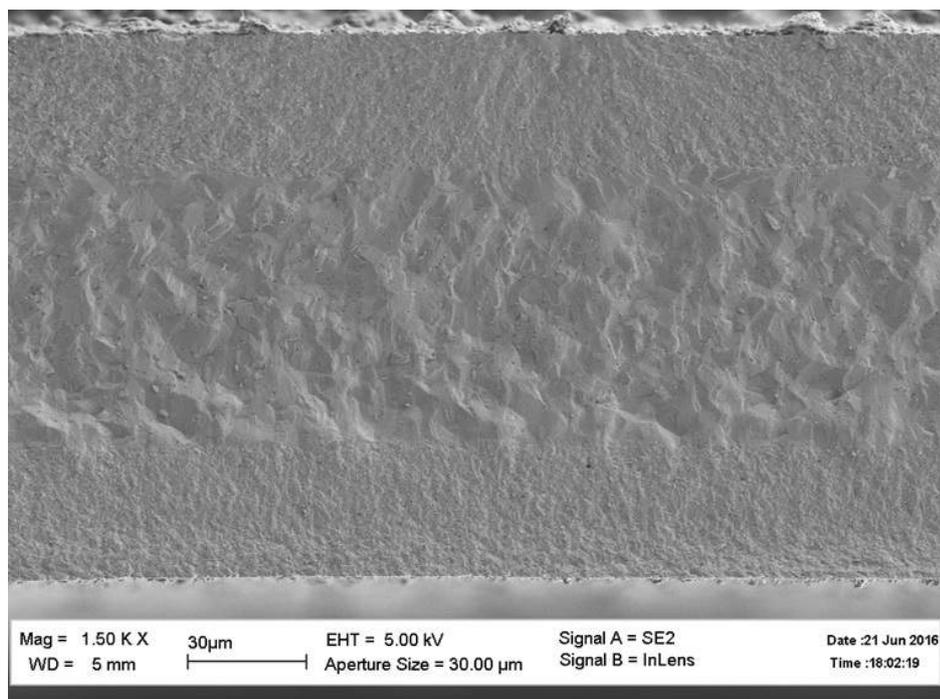
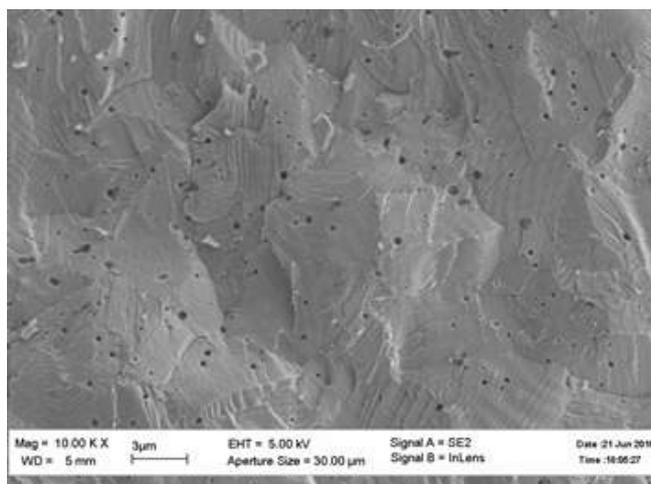
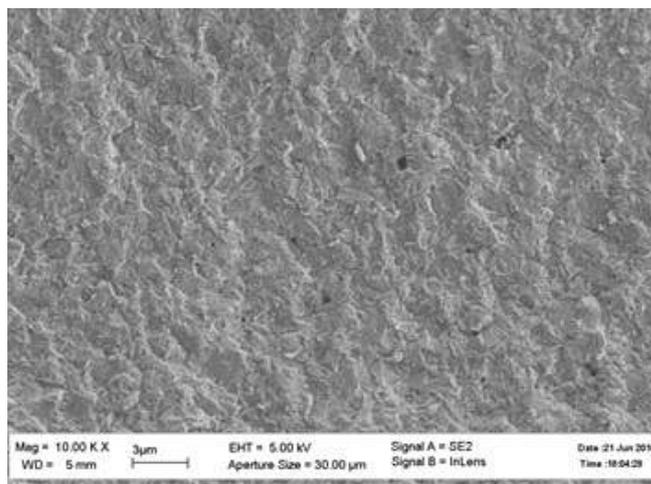


Рис. 2.30: СЭМ-изображение поперечного сечения мембраны производства FuelCellMaterials (США)



а)



б)

Рис. 2.31: СЭМ-изображения поперечного сечения а) внутреннего и б) внешнего слоев трехслойной мембраны производства FuelCellMaterials (США)

**2.5.1.3.2 Трехслойные мембраны** . Для изготовления мембранно-электродных блоков с повышенной механической прочностью были разработана специальная конструкция мембран твердого электролита, опубликованная в виде заявки на патент на полезную модель [103].

Для достижения повышенной механической прочности, необходимой для

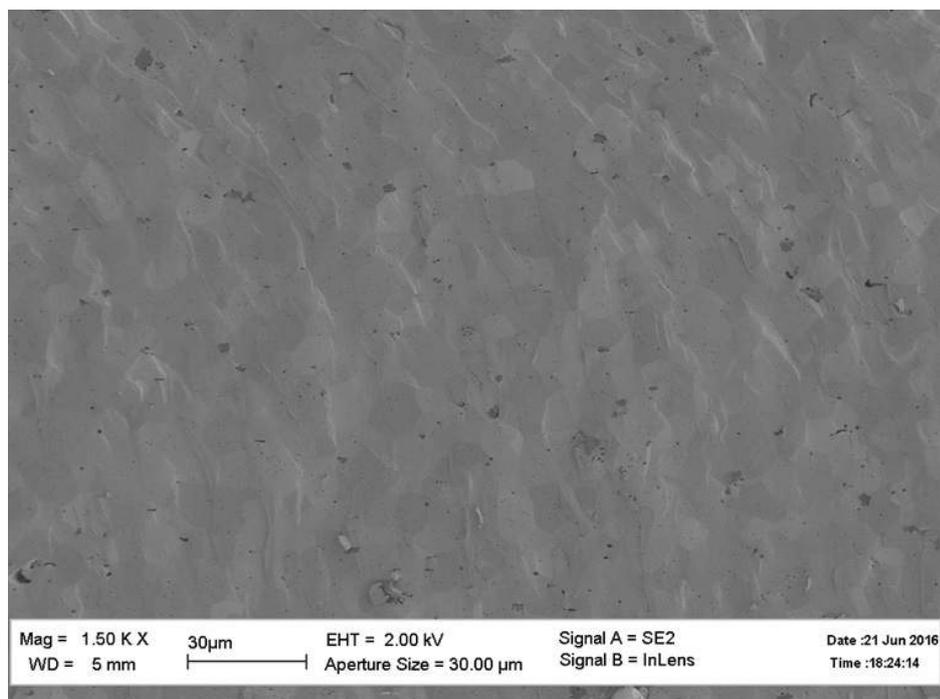


Рис. 2.32: СЭМ-изображение поперечного сечения однослойной мембраны производства НЭВЗ-Керамикс (Россия)

упрощения процедур нанесения электродов, а также сборки батарей ТОТЭ, мембрана твердого электролита изготавливалась в виде трехслойного пакета. Каждый из слоев изготавливался методом шликерного литья. После изготовления всех трех слоев из них собирались стеки, которые подвергались ламинации и финальному спеканию.

Средний слой состоял из материала анионного проводника  $10\text{Sc}1\text{YSZ}$  и изготавливался газоплотным. Внешние слои изготавливались из более дешевого материала состава 94 мол.  $\text{ZrO}_2$  + 6 мол.  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  ( $6\text{ScSZ}$ ), обладающего несколько меньшей величиной анионной проводимости, но большей механической прочностью. Сравнение анионной проводимости составов  $10\text{Sc}1\text{YSZ}$  и  $6\text{ScSZ}$  представлено на рисунке 2.33.

СЭМ-изображение поперечного сечения мембран производства НЭВЗ-Керамикс представлено на рисунке 2.34.

Из изображения видно, что толщина мембраны составляет 125 мкм. Внутренний слой, изготовленный из материала  $10\text{Sc}1\text{YSZ}$  имеет толщину около 55 мкм, в внешние — около 35 мкм. Между слоями есть четкий интерфейс, они хорошо спечены.

Более подробное изображение разных слоев показано на рисунке 2.35.

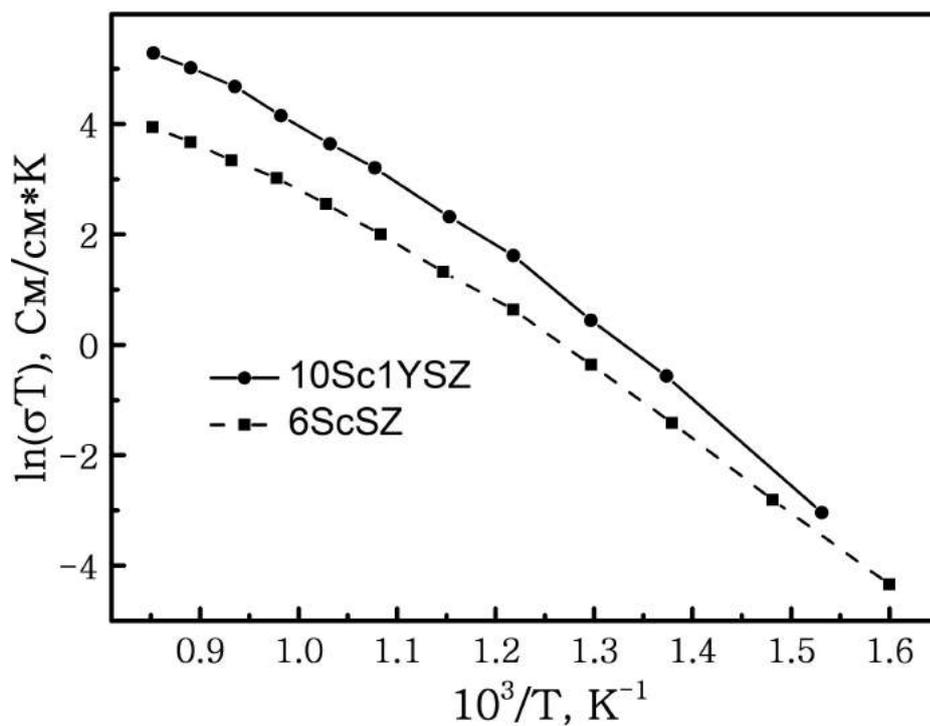


Рис. 2.33: Сравнение анионной проводимости материалов 10Sc1YSZ и 6ScSZ

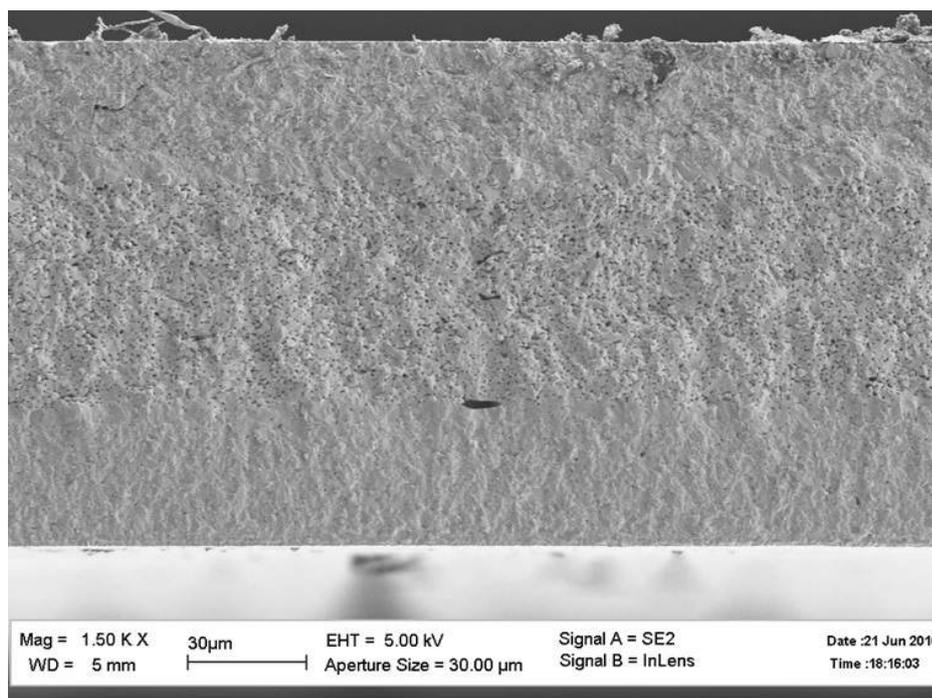
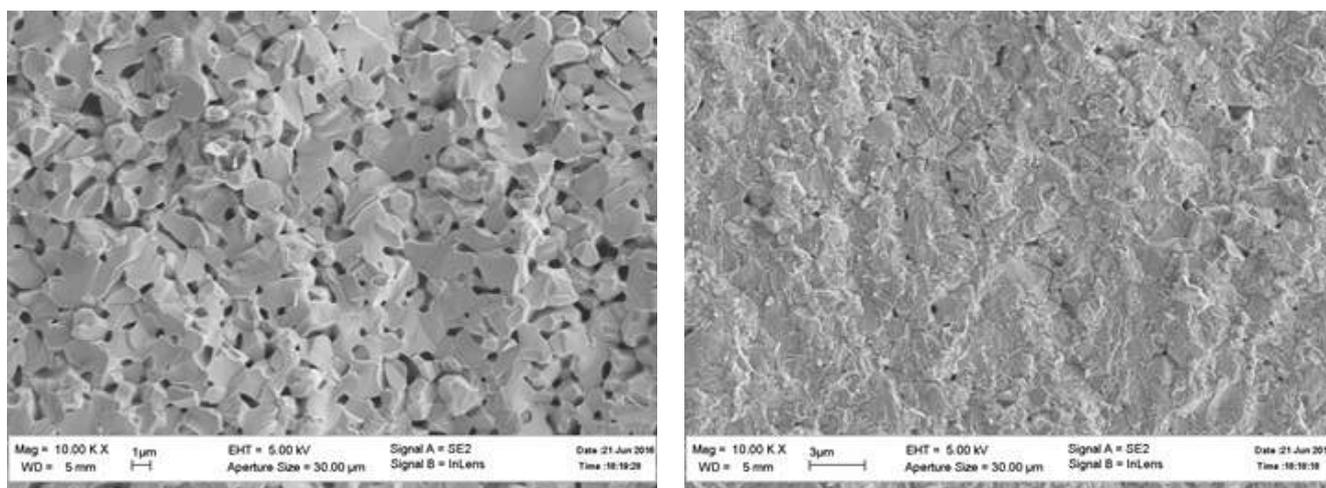


Рис. 2.34: СЭМ-изображение поперечного сечения трехслойных мембран производства НЭВЗ-Керамикс (Россия)

Из изображений видно, что внутренний слой газоплотный, изготовлен из зерен большого размера, его толщина — 55 мкм. Внешние трещиностойкие слои изготовлены из более дефектной структуры мелкого масштаба, обеспечиваю-



а)

б)

Рис. 2.35: СЭМ-изображения поперечного сечения а) внутреннего и б) внешнего слоев трехслойной мембраны производства НЭВЗ-Керамикс

щей остановку микротрещин на границах зерен, толщина внешних слоев составляет около 38 мкм.

Плотность пластин составляет  $5.3 \text{ г/см}^3$ , а прочность на линейный изгиб — 660 МПа.

#### 2.5.1.4 Сравнение механических и электрофизических характеристик мембран

Были проведены сравнительные исследование механических (прочность на разрыв, модуль Юнга) и электрофизических (высокотемпературная анионная проводимость) характеристик мембран анионного проводника производства Н. С. Starck (Германия), FuelCellMaterials (США), а также однослойных и трехслойных мембран производства НЭВЗ-Керамикс [104].

**2.5.1.4.1 Механические характеристики** Механические характеристики мембран исследовались с помощью установки Instron. Зависимости механической нагрузки на образец от механической деформации показаны на рисунке 2.36.

Из представленных зависимостей были определены максимальная механическая нагрузка, при которой происходит механическое разрушение мембран, а также соответствующий максимальный прогиб образцов. Далее из полученных

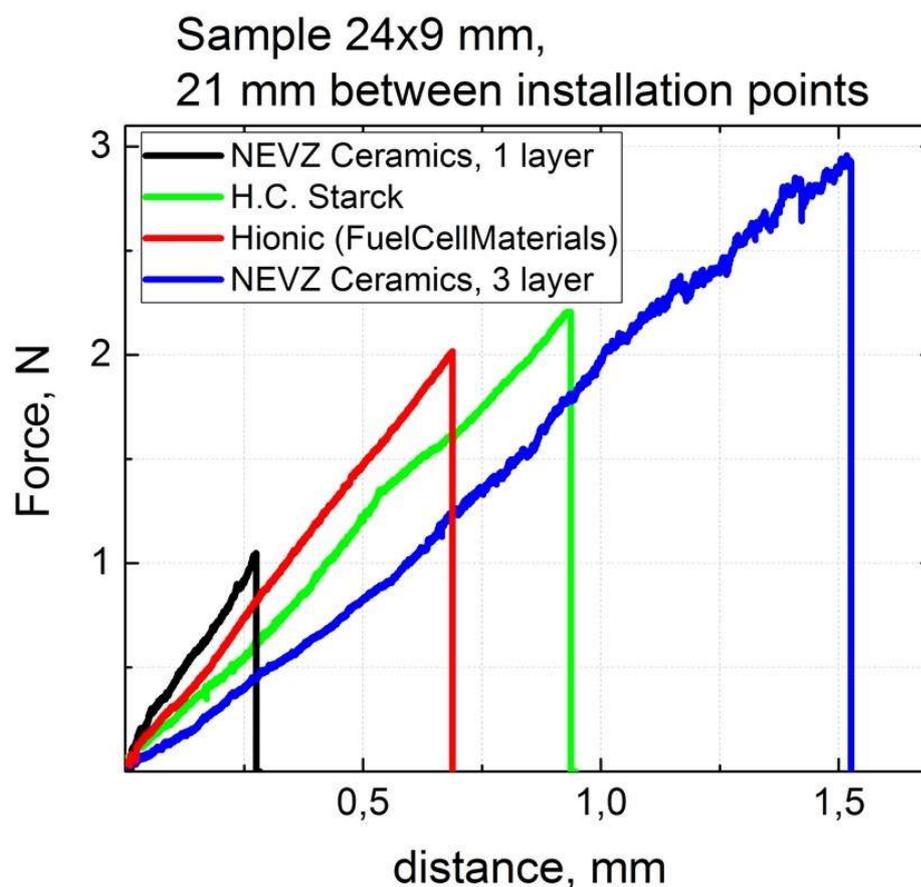


Рис. 2.36: СЭМ-изображение поперечного сечения мембран, полученные на установке Instron

данных были получены ключевые механические характеристики мембран — максимальное напряжение на разрыв и модуль Юнга — по следующим формулам:

$$\sigma = \frac{3F_{max}L}{2dh^2} \quad (2.1)$$

$$E = \frac{F_{max}L^3}{4dh^3\delta} \quad (2.2)$$

где  $\sigma$  — напряжение на разрыв,  $F_{max}$  — максимальная механическая нагрузка,  $L$  — длина образца,  $d$  — ширина образца,  $h$  — толщина образца,  $E$  — модуль Юнга,  $\delta$  — максимальный прогиб образца.

По приведенным формулам были определены прочность на разрыв  $\sigma$  и модуль Юнга  $E$ . Значения приведены в таблице 4.1.

Из приведенных данных видно, что модуль Юнга мембран практически совпадает, поскольку материал разных мембран практически совпадает — это стабилизированный диоксид циркония. Данный результат подтверждает адекват-

Таблица 2.1: Прочность на разрыв  $\sigma$  и модуль Юнга  $E$  исследованных мембран

Мембрана	$\sigma$ , МПа	$E$ , МПа
НЭВЗ-Керамикс, 1 слой	170	190
Н. С. Starck	290	220
FuelCellMaterials	380	240
НЭВЗ-Керамикс, 3 слоя	530	220

ность полученных данных.

При этом из данных видно, что напряжение на разрыв для трехслойной мембраны НЭВЗ-Керамикс более, чем в 3 раза превышает прочность однослойной мембраны. Таким образом, введение трещиностойких внешних слоев оказывает существенное положительное влияние на механические характеристики мембран. Также стоит отметить, что прочность трехслойной мембраны НЭВЗ-Керамикс в 1.8 и 1.4 раза превышает прочность мембран Н. С. Starck и FuelCellMaterials соответственно.

**2.5.1.4.2 Электрофизические характеристики** Также были проведены сравнительные исследования ключевой электрофизической характеристики мембран — высокотемпературной анионной проводимости.

Характерные годографы импедансных спектров при низких температурах показаны на рисунке 2.37.

Годографы были проанализированы в соответствии со схемой, представленной на рисунке 2.38.

В результате была получена температурная зависимость анионной проводимости, показанная на рисунке 2.39.

Из представленной зависимости видно, что проводимость мембран практически равна при рабочей температуре твердооксидных топливных элементов (800-900 °C).

Проведенные сравнительные исследования показывают, что мембраны производства НЭВЗ-Керамикс не уступают по параметрам зарубежным аналогам и отлично подходят для создания мембранно-электродных блоков ТОТЭ.

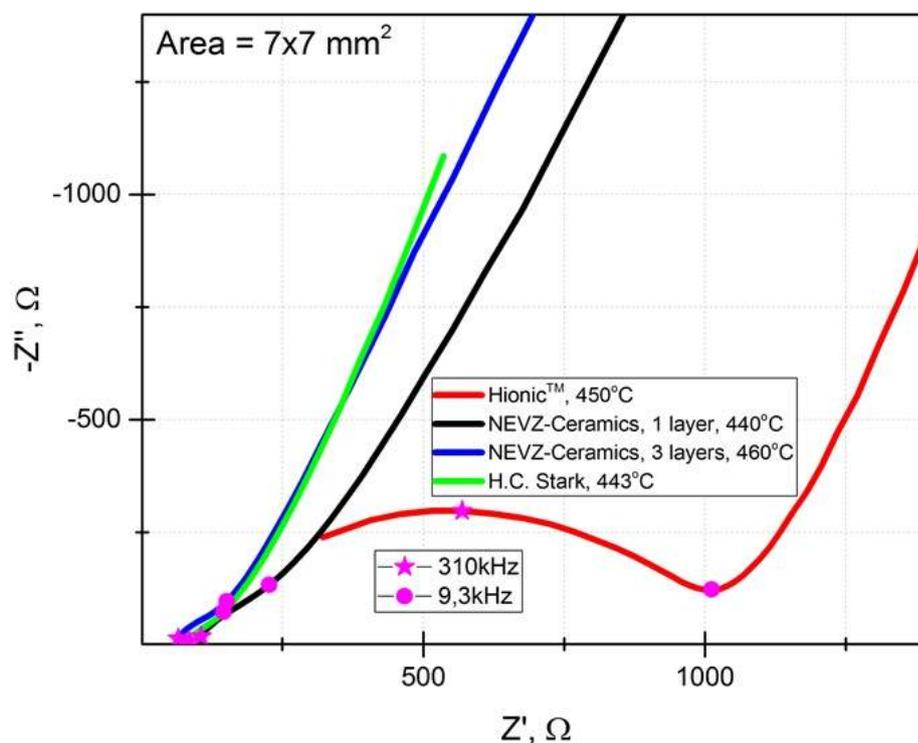


Рис. 2.37: Характерные годографы импедансных спектров образцов при низких температурах

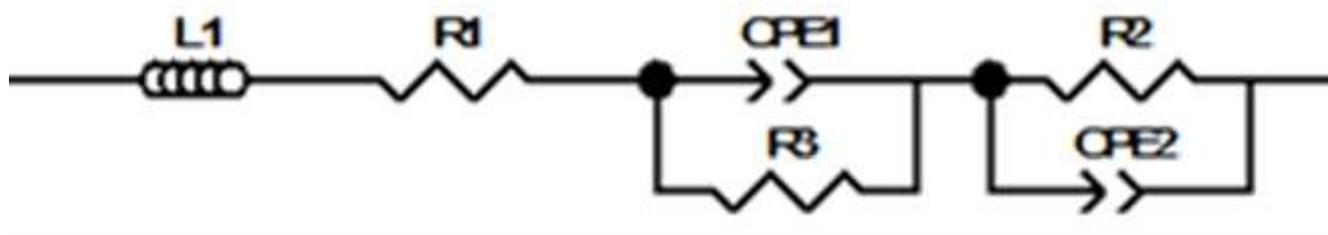


Рис. 2.38: Схема для анализа годографов импедансных спектров образцов

## 2.5.2 Методики нанесения электродных слоев

### 2.5.2.1 Подготовка порошков исходных материалов

Порошки, требующие предварительного отжига перед использованием для изготовления МЭБ проходили подготовку в алундовых тиглях различного объема производства ООО "Научно-производственная организация "Термокерамика" (Россия) в следующих высокотемпературных печах:

1 НТС 40/16 производства компании Naberthermm (Германия)

2 НТСТ 03/15 производства компании Naberthermm (Германия)

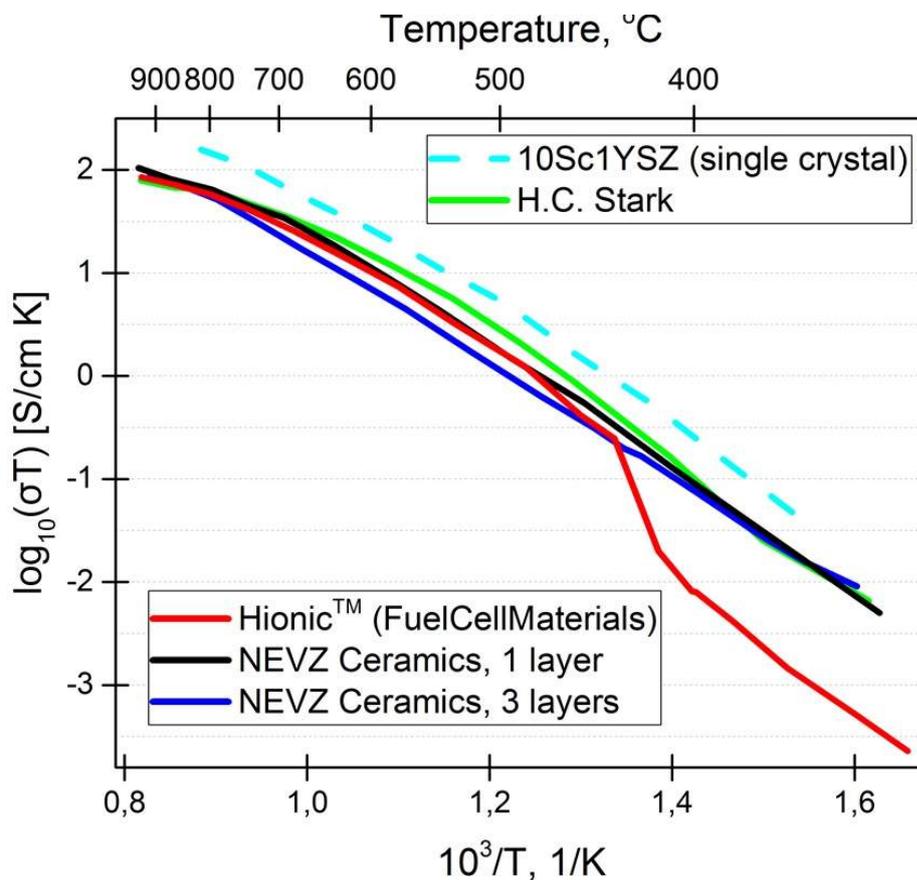


Рис. 2.39: Температурная зависимость анионной проводимости мембран

### 2.5.2.2 Изготовление композитов

Для приготовления композитов смеси исходных соединений проходили многостадийные перемолы в шаровой мельнице Pulverisette 5 classic line производства компании Fritsch (Германия). Перемолы производились в емкости из частично стабилизированного  $ZrO_2$  с использованием шаров из того же материала диаметром 3 и 10 мм. В качестве среды для помола выступала смесь толуола/бутанола/диэтиладипината с объемным соотношением 70/30/2 и добавлением диаминопропана, выступающего в роли поверхностно-активного вещества, в количестве 3 мас.

### 2.5.2.3 Приготовление паст для трафаретной печати

Пасты для трафаретной печати были изготовлены с применением органического связующего Heraeus V-006A производства компании Heraeus (Германия). Многостадийные перемешивания для гомогенизации и дегазации были проведены в планетарном миксере ARE 250 производства Thinky (Япония).

#### 2.5.2.4 Нанесение методом трафаретной печати

Электродные пасты наносились на мембраны твердого электролита методом трафаретной печати с использованием станка Ekra Mat S45 производства Ekra (Германия) через трафареты производства «А-Десайн» (Россия). Принцип работы метода трафаретной печати показан на рисунке 2.40.



Рис. 2.40: Принцип работы метода трафаретной печати

Над поверхностью для нанесения размещается сетка на расстоянии порядка нескольких миллиметров. На сетку с помощью шпателя наносится равномерным слоем паста. Затем с помощью ракеля сетка продавливается до уровня образца и одновременно паста продавливается через сетку. Толщина результирующего слоя контролируется с помощью толщины нитей, количеством и плотностью плетения.

#### 2.5.2.5 Предварительная сушка слоев

Электродные слои проходили сушку при температуре  $130^{\circ}\text{C}$  для удаления легкой фракции связующего Heraeus V006A в сушильном шкафу СНОЛ-Ф-25/350-И2 производства компании Тула-Терм (Россия). Диапазон рабочей температуры составляет от  $50$  до  $350^{\circ}\text{C}$ , объем камеры — 25 л.

#### 2.5.2.6 Высокотемпературный отжиг

После нанесения методом трафаретной печати и сушки электродные слои спекались в высокотемпературной печи НТС 40/16 производства компании Nabertherm (Германия).

## Глава 3

# *In-situ* исследование КИНЕТИКИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА НИКЕЛЯ В УСЛОВИЯХ ТОПЛИВНОЙ КАМЕРЫ ТОТЭ МЕТОДОМ КРС

Установка для исследования *in-situ* токогенерирующих электродных процессов была подробно описана в разделе 2.3. Специальная геометрия и методика изготовления образцов описаны в разделе 2.4.

### 3.1 Характеризация спектров КРС, полученных при комнатной температуре

Спектры КРС, снятые при комнатной температуре с границы раздела "анодный электрод | электролит", а также спектры порошка исходного оксида никеля и монокристаллической мембраны твердого электролита показаны на рисунке 3.1.

Из графиков видно, что наиболее интенсивные пики оксида никеля (550 и 1100  $\text{см}^{-1}$ ) практически совпадают и сильно пересекаются с интенсивны-

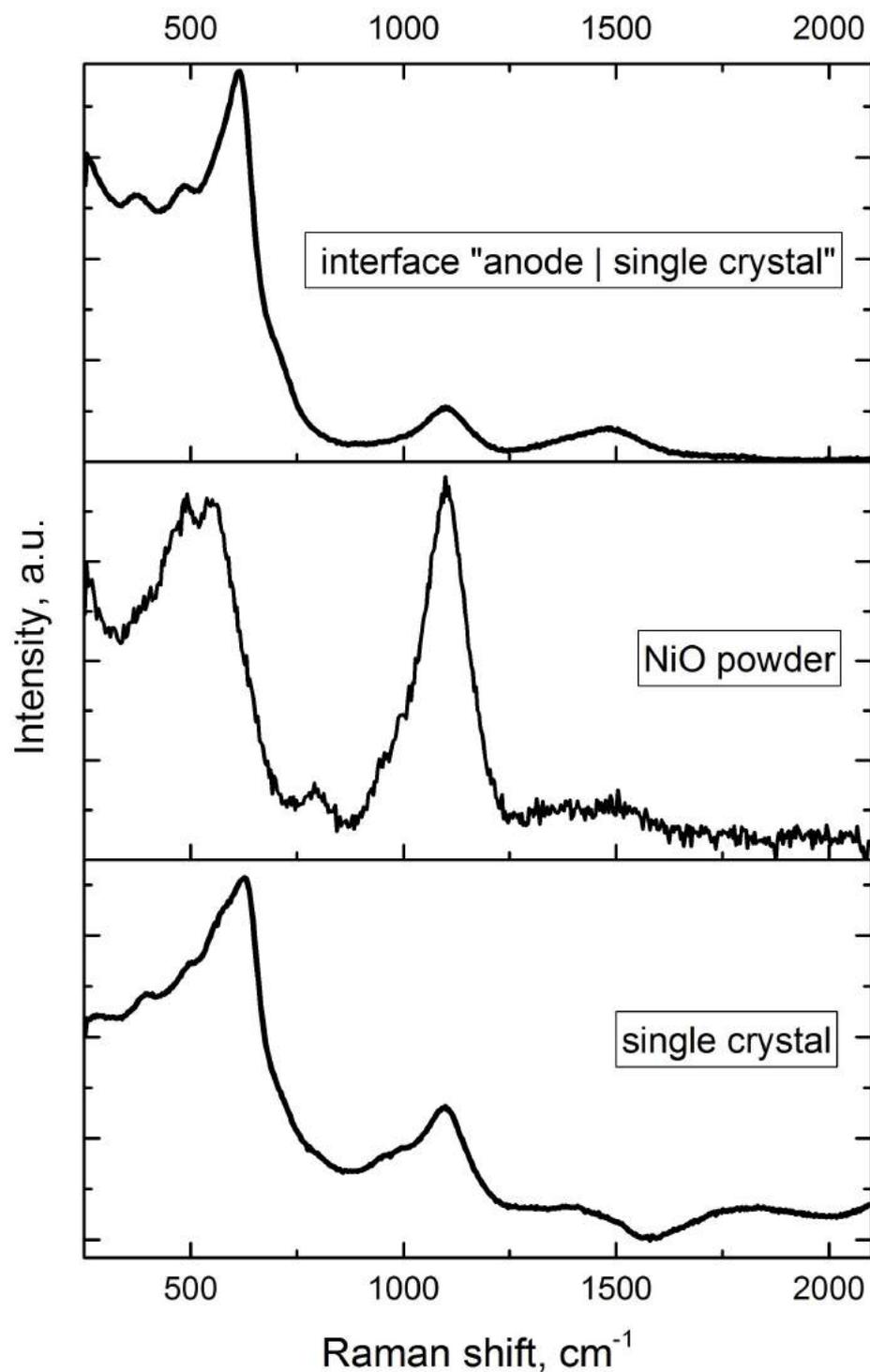


Рис. 3.1: Спектры КРС, полученный при комнатной температуре с границы раздела "анодный электрод | электролит" (верх), а также спектры порошка исходного оксида никеля (середина) и монокристаллической мембраны твердого электролита (низ)

ми пиками материала монокристаллической мембраны твердого электролита 10Sc1YSZ (620 и 1100  $\text{cm}^{-1}$ ). Несмотря на это, для наблюдения изменений состояния оксида никеля в композиционном электроде процедура разложения пиков

требуется не всегда. Например, в случае, если интенсивность пиков монокристаллической мембраны во время исследования остается неизменной.

Характерный спектр КРС, полученный при комнатной температуре с границы раздела "анодный электрод | электролит", показан на рисунке 3.2.

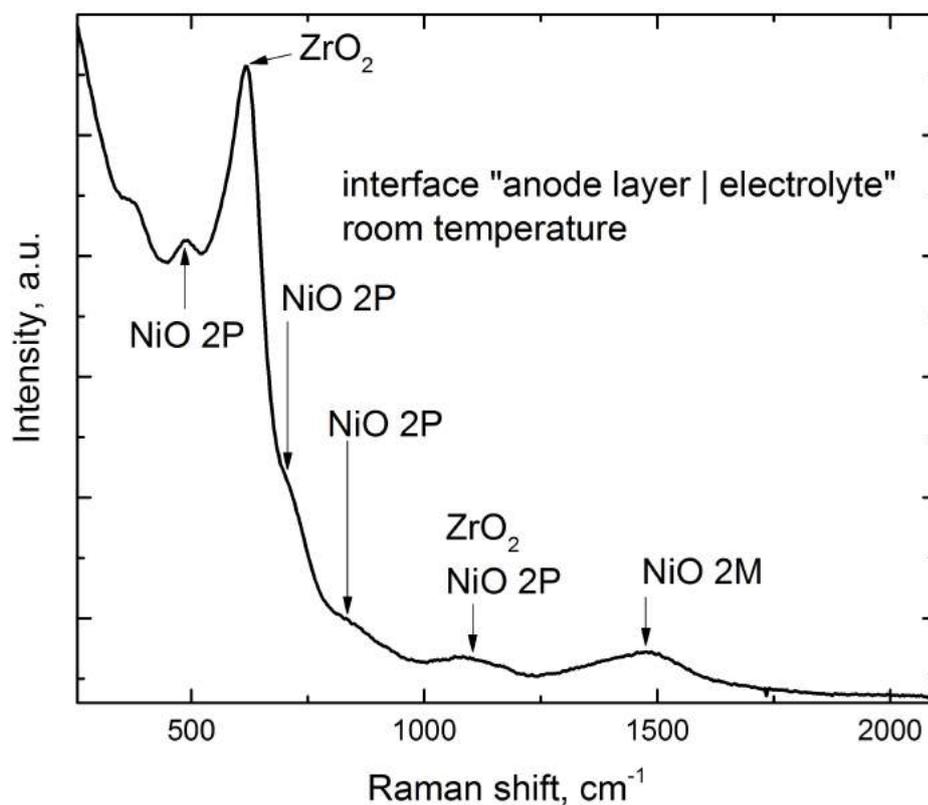


Рис. 3.2: Спектр КРС, полученные при комнатной температуре с границы раздела "анодный электрод | электролит"

Интенсивный пик при рамановском сдвиге  $515 \text{ cm}^{-1}$  отвечает 1P (однофононным) колебаниям в оксиде никеля [105], пики на  $740$ ,  $860$  и  $1100 \text{ cm}^{-1}$  связаны с 2P (двухфононными) колебаниями в оксиде никеля, а интенсивный максимум при  $1460 \text{ cm}^{-1}$  отвечает магнонной (2M) моде. Наиболее интенсивный пик при смещении  $615 \text{ cm}^{-1}$  отвечает сумме вкладов пиков стабилизированного оксида циркония ( $620 \text{ cm}^{-1}$ ), входящего в состав композиционного электрода, а также 1P пика NiO ( $550 \text{ cm}^{-1}$ ).

Магнонный пик полностью исчезает при температуре  $252 \text{ }^\circ\text{C}$  — температуре Нееля [106] — по причине трансформации атниферромагнитной модификации оксида никеля в кубический  $\beta$ -NiO. По этой причине данный пик не может быть использован для идентификации фазы на высоких температурах.

Пики при  $515$ ,  $740$  и  $860 \text{ cm}^{-1}$  не достаточно интенсивны для данной цели.

По этой причине для наблюдения кинетики процесса восстановления оксида никеля были выбраны наиболее интенсивные пики на смещениях 615 и 1100  $\text{см}^{-1}$ . Пик 615 был выбран по причине того, что его интенсивность выше. Все временные зависимости интенсивности, приводимые в дальнейшем, были получены от этого пика в спектре КРС.

## 3.2 Программа исследований и определение зависимости от номера восстановления

Для исследования кинетики процесса восстановления оксида никеля была проведена серия восстановлений в восстановительной атмосфере ( $H_2 : N_2 = 50/50$ ) при различных температурах в диапазоне 400–600  $^{\circ}\text{C}$  (рисунок 3.3). После каждого цикла восстановления следовала процедура окисления образца на воздухе при температуре 900  $^{\circ}\text{C}$  для возвращения его в исходное состояние.

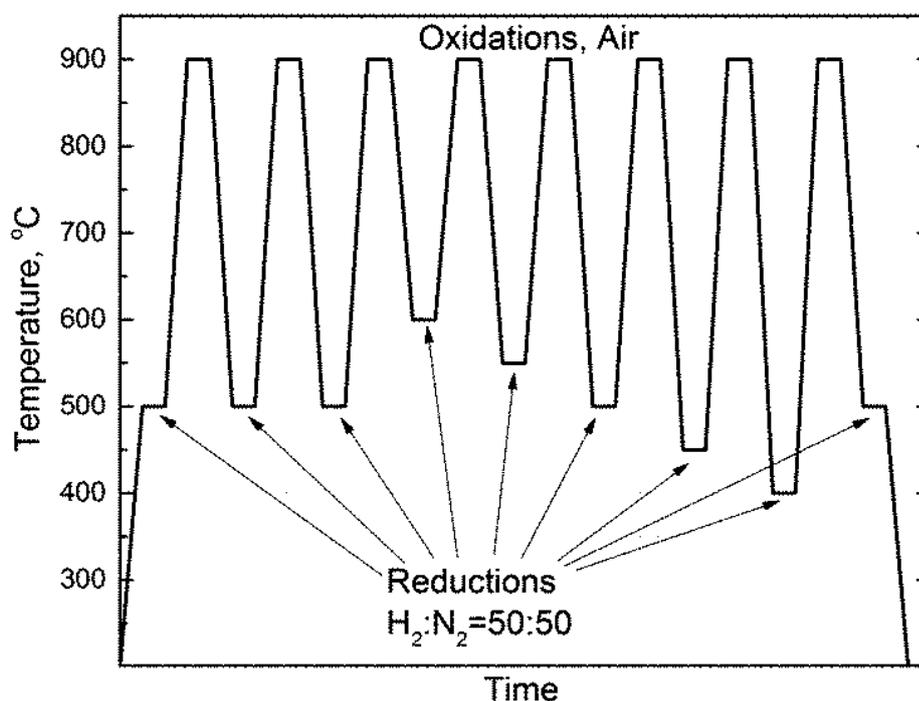


Рис. 3.3: Программа измерений, включающая 3 цикла восстановления при температуре 500  $^{\circ}\text{C}$  и последовательные измерения при различных температурах

При каждой температуре снималась зависимости спектра КРС от времени, прошедшего с начала восстановления. С целью подчеркнуть изменения в спектре КРС, из каждого спектра вычитали итоговый. Эволюция разности иссле-

дуремого и итогового спектров во времени для одного из циклов восстановления при температуре  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  показана на рисунке 3.4.

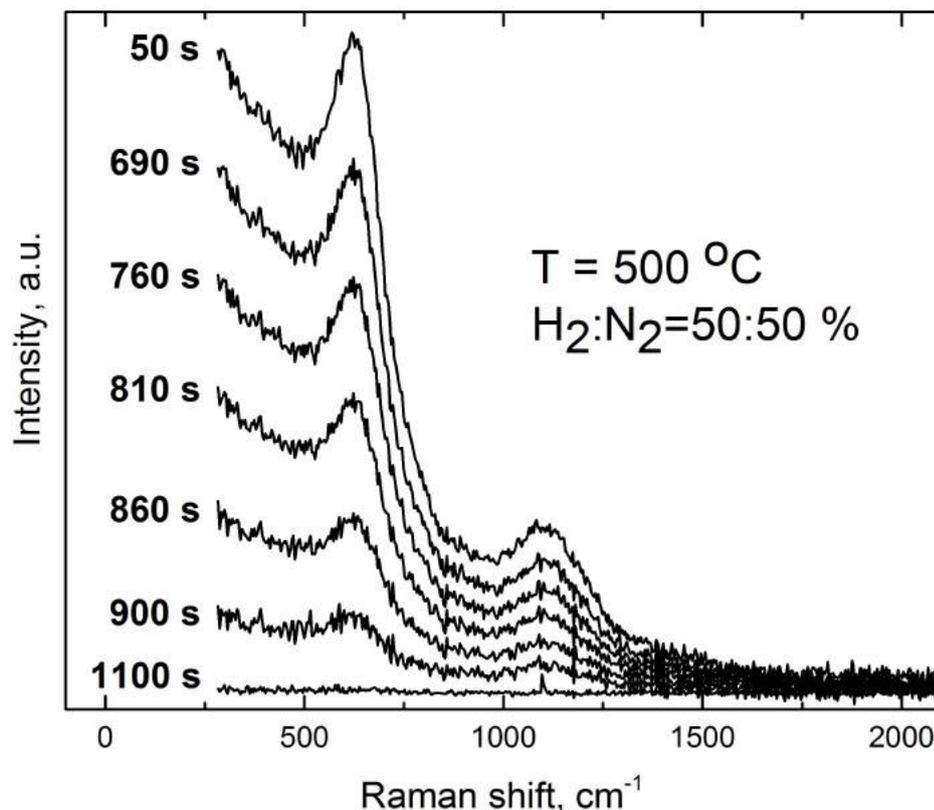


Рис. 3.4: Эволюция разности исследуемого и итогового спектров во времени для одного из циклов восстановления при температуре  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$

С целью исследования влияния микроструктуры NiO/10Sc1CeSZ композита на кинетику восстановления в начале программы исследования проводился цикл из трех последовательных восстановлений при температуре  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Была исследована зависимость временного профиля интенсивности пика  $615\text{ }^{-1}$  от номера цикла восстановления. Зависимость интенсивности от времени для трех последовательных циклов показана на рисунке 3.5.

Было показано, что первое восстановление занимает гораздо большее время, чем последующее. Как и ожидалось, этот результат объясняется изменениями морфологии частиц оксида никеля во время окислительно-восстановительных циклов. Для проверки этого предположения были получены СЭМ-изображения начального композиционного порошка NiO/10Sc1CeSZ, а также порошка, прошедшего серию из окислительно-восстановительных циклов. Изображения показаны на рисунке 3.6.

Из первого СЭМ-изображения видно, что в стартовом образце зерна NiO

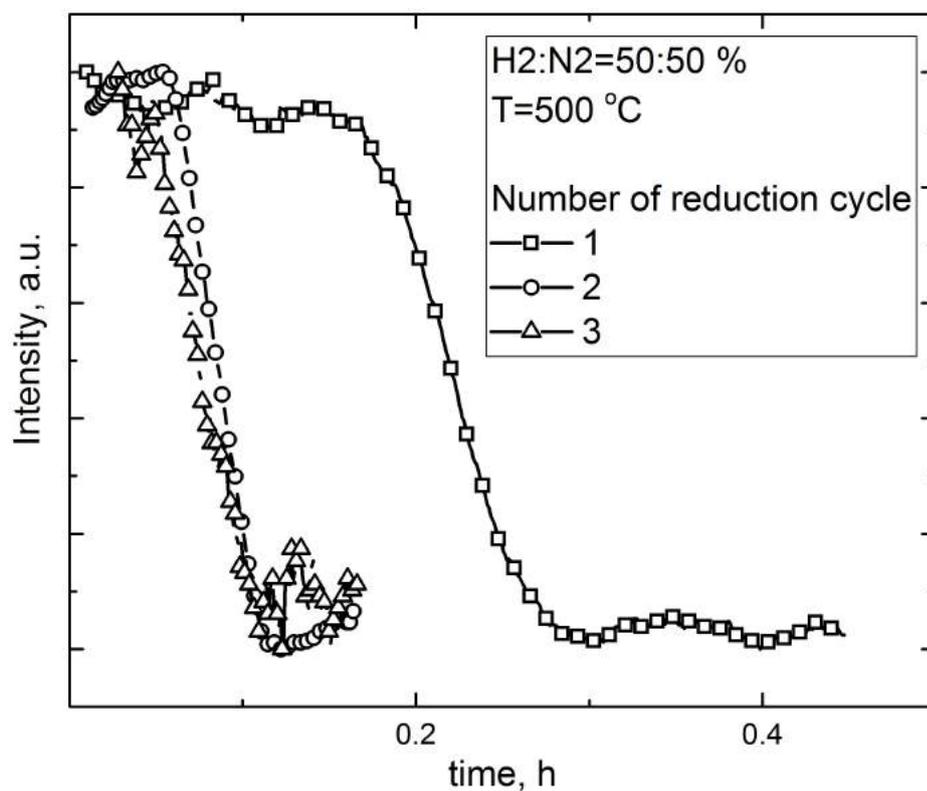
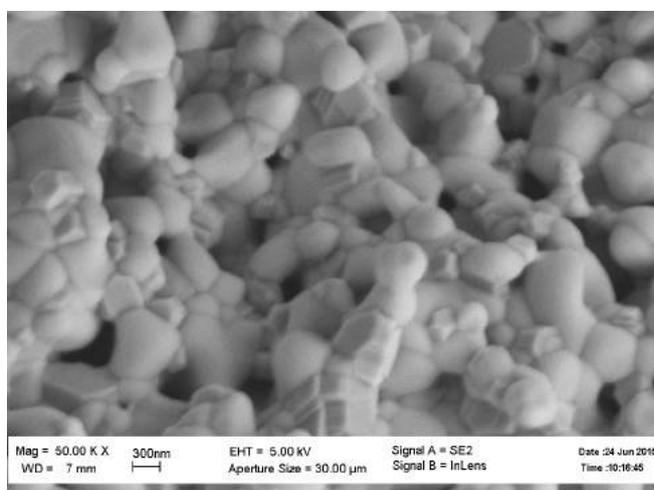
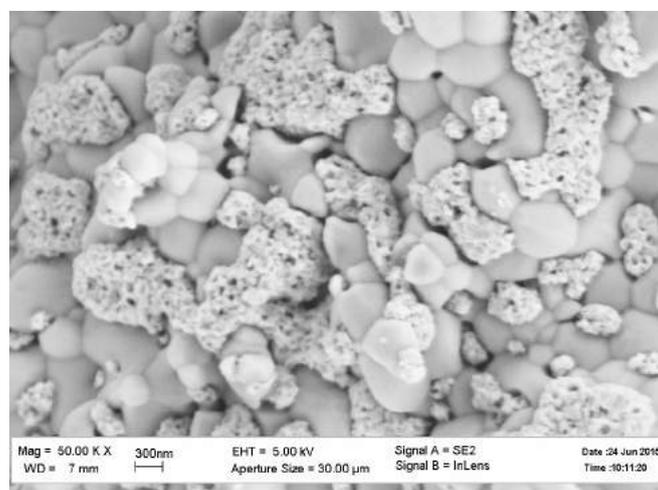


Рис. 3.5: Зависимость интенсивности пика  $615 \text{ см}^{-1}$  в спектре КРС, полученном с границы раздела "анодный электрод | электролит" для первых трех восстановлений



а)



б)

Рис. 3.6: СЭМ-изображения начального композиционного порошка NiO/10Sc1CeSZ (а) и того же порошка, прошедшего серию из восстановлений (б)

и 10Sc1CeSZ имеют близкий размер. После серии циклов восстановление-окисление размер зерен 10Sc1CeSZ не изменился. При этом морфология оксида

никеля существенно изменилась: размер кристаллитов уменьшился, зерна сконцентрированы в агломераты губчатой структуры (рисунок 3.6б). Снижение размера зерен значительно ускоряет кинетику окислительно-восстановительных реакций, протекающих в материале.

Именно по этой причине первый цикл восстановления проходит значительно медленнее и принципиально отличается от последующих. По результатам исследования был сделан вывод о необходимости проведения нескольких предварительных циклов восстановления и окисления для стабилизации микроструктуры анодного композита.

### **3.3 Исследование температурной зависимости кинетики восстановления оксида никеля в условиях анодной камеры ТОТЭ методом КРС**

На рисунке 3.7 показана временная зависимость спектра КРС, полученного 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.

На графиках наиболее интенсивные пики — 610 см<sup>-1</sup> и 1100 см<sup>-1</sup>. Эти пики отвечают суммарному вкладу оксида никеля и материала электролита 10Sc1YSZ. Из рисунка видно, что по прошествии примерно 10 минут после подачи топлива происходит резкое снижение интенсивности в спектрах КРС. Такое снижение связано с восстановлением оксида никеля до металлического никеля.

Временная зависимость спектров после вычитания финального показана на рисунке 3.8.

Для анализа кинетики восстановления оксида никеля строились зависимости интенсивности пика 610 см<sup>-1</sup> от времени (рисунок 3.9).

Как видно из рисунка, 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.

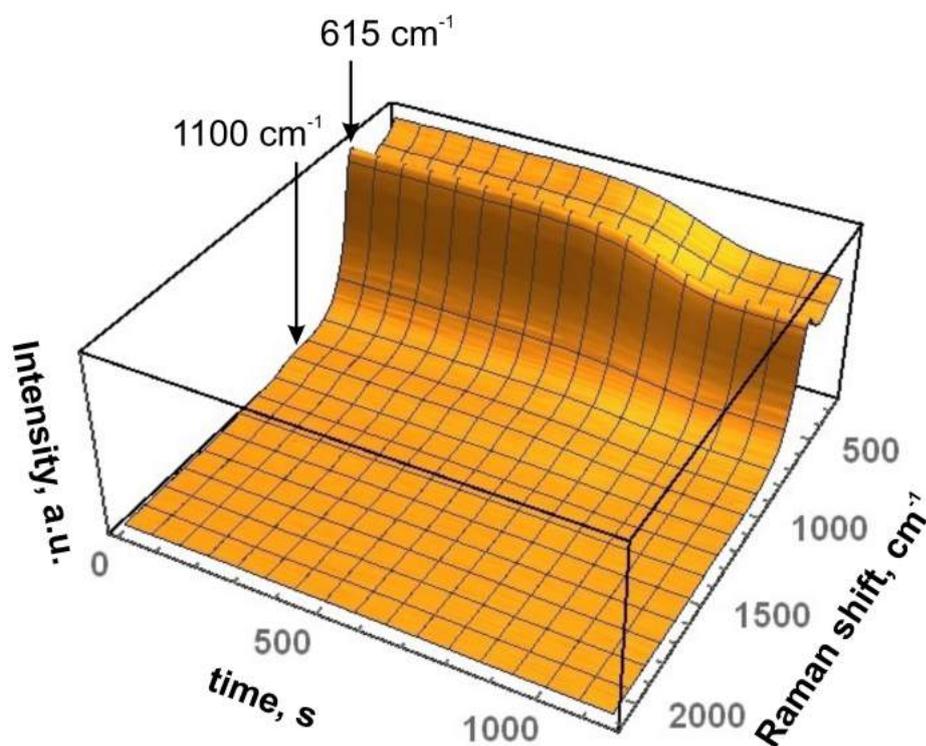


Рис. 3.7: Временная зависимость спектра КРС, полученного с границы раздела "анодный электрод | электролит" при температуре  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  после подачи топлива на анодный электрод

Временные зависимости на рисунке 3.9 могут быть использованы для определения характерной скорости протекания процесса восстановления. Процедура определения характерного времени для рабочей температуры  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  показана на рисунке 3.10.

Для определения характерного времени протекания процесса восстановления (сплошная кривая на рисунке 3.10) была дополнена производной по времени (отдельные точки на рисунке 3.10). После этого зависимость производной временной зависимости интенсивности по времени была пересечена нулевой линией. Расстояние между пересечением нулевой линии и производной было принято как характерное время протекания процесса восстановления оксида никеля до металлического никеля.

Остальные графики для других температур представлены на рисунке 3.11.

Температурная зависимость времён восстановления оксида никеля, полученных из анализа эволюции спектров КРС, построенная в координатах Аррениуса, приводится на рисунке 3.12.

Из графика видно, что температурная зависимость времени имеет актива-

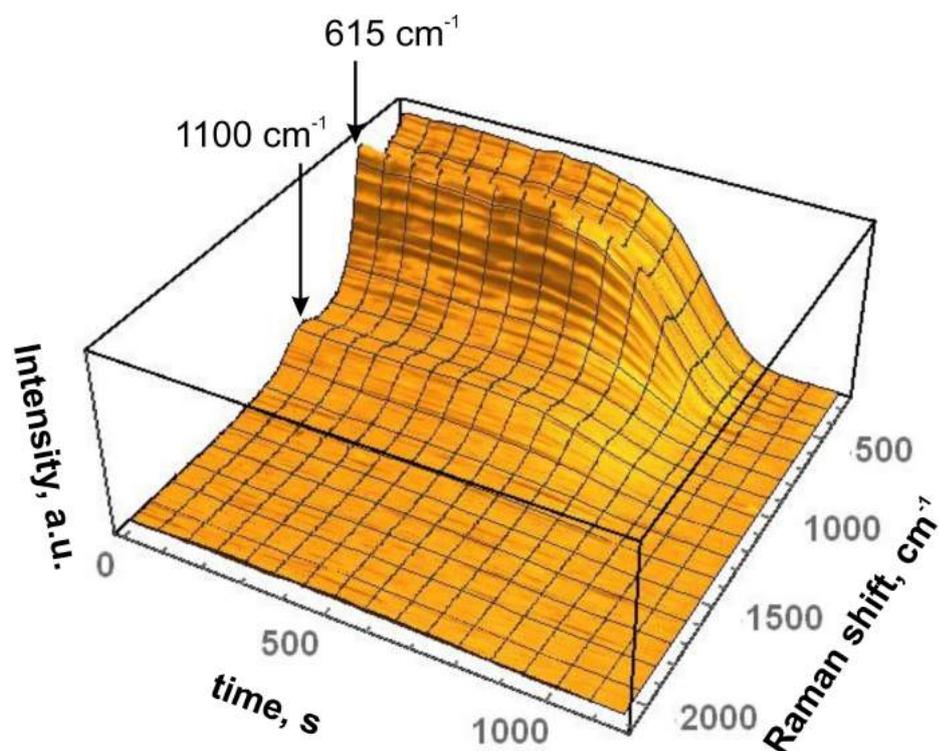


Рис. 3.8: Временная зависимость спектра КРС, полученного с границы раздела "анодный электрод | электролит" при температуре 500 °С после подачи топлива на анодный электрод после вычитания итогового спектра

ционный характер. Энергия активации составляет 1.7 эВ. Это значение близко к энергии активации температурной зависимости коэффициента диффузии  $^{63}\text{Ni}$  вдоль границ зерен оксида никеля NiO [107].

### 3.4 Исследование температурной зависимости кинетики восстановления оксида никеля в условиях анодной камеры ТОТЭ методом ТГА

Для проверки корректности результатов, полученных методом спектроскопии КРС, были проведены исследования кинетики восстановления оксида никеля в композиционных порошках в условиях топливной камеры ТОТЭ методом ТГА. Для этого были приготовлены композиционные порошки состава NiO/10Sc1CeSZ = 40/60 мас.%. Порошки были окислены при температу-

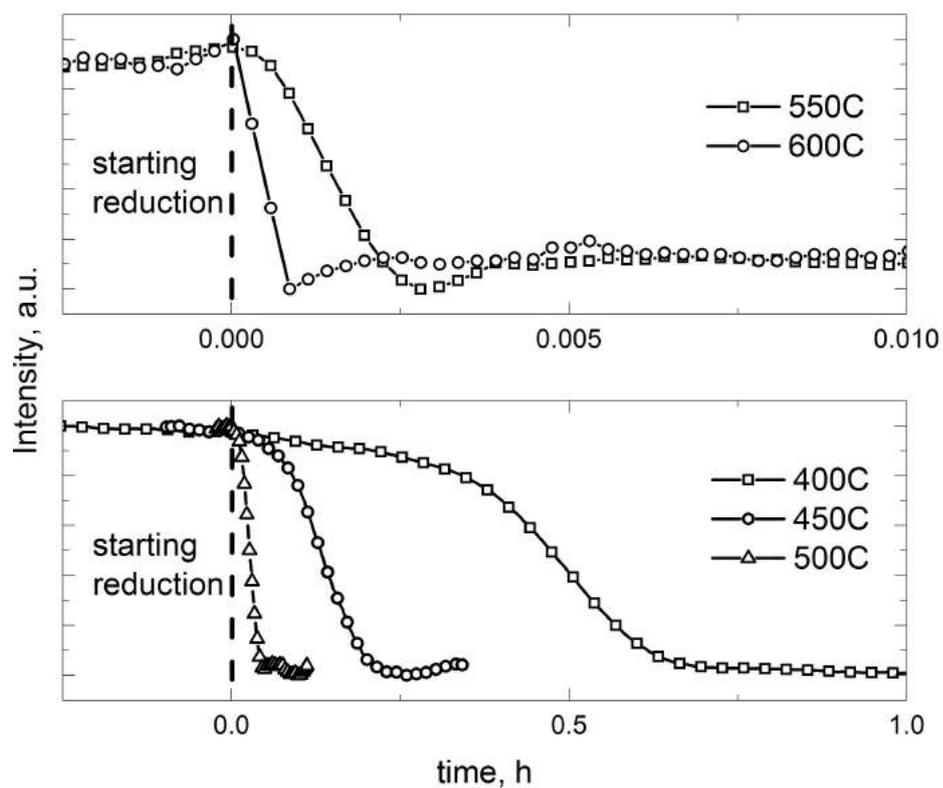


Рис. 3.9: зависимости интенсивности пика  $610\text{ cm}^{-1}$ , полученные при восстановлении электрода при температурах 400, 450, 500, 550 и 600 °C

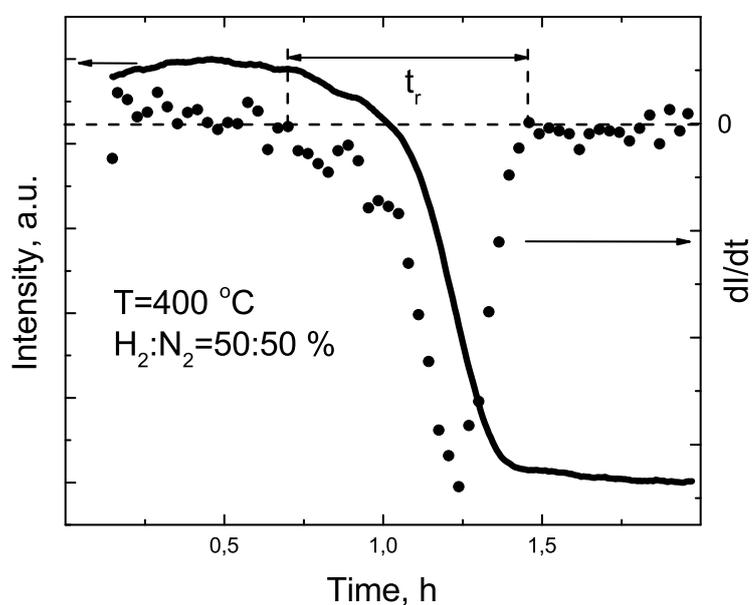


Рис. 3.10: Методика определения характерного времени восстановления анодного электрода. Пример для температуры 400 °C

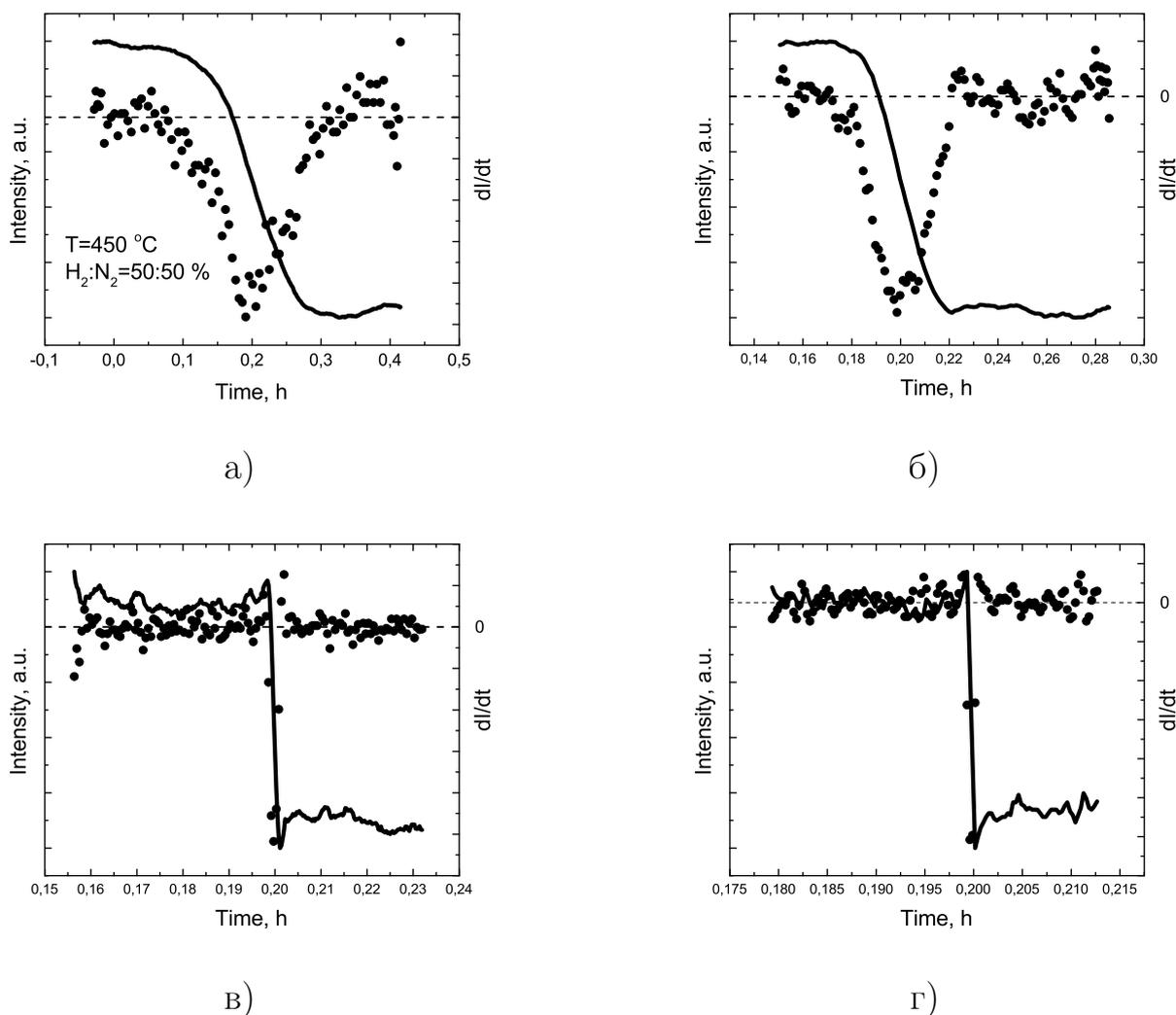


Рис. 3.11: Характерные кривые для определения времени протекания процесса для температур а) 450, б) 500, в) 550 и г) 600 °C

ре 1250 °C, соответствующей температуре спекания анодного электрода для наиболее точного повторения программы измерений методом КРС. Программа и результаты измерений кинетики восстановления композиционного порошка NiO/10Sc1CeSZ методом ТГА представлены на рисунке 3.13.

На программе измерений (3.13, 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.

Первые 4 цикла восстановление-окисление были проведены при температуре

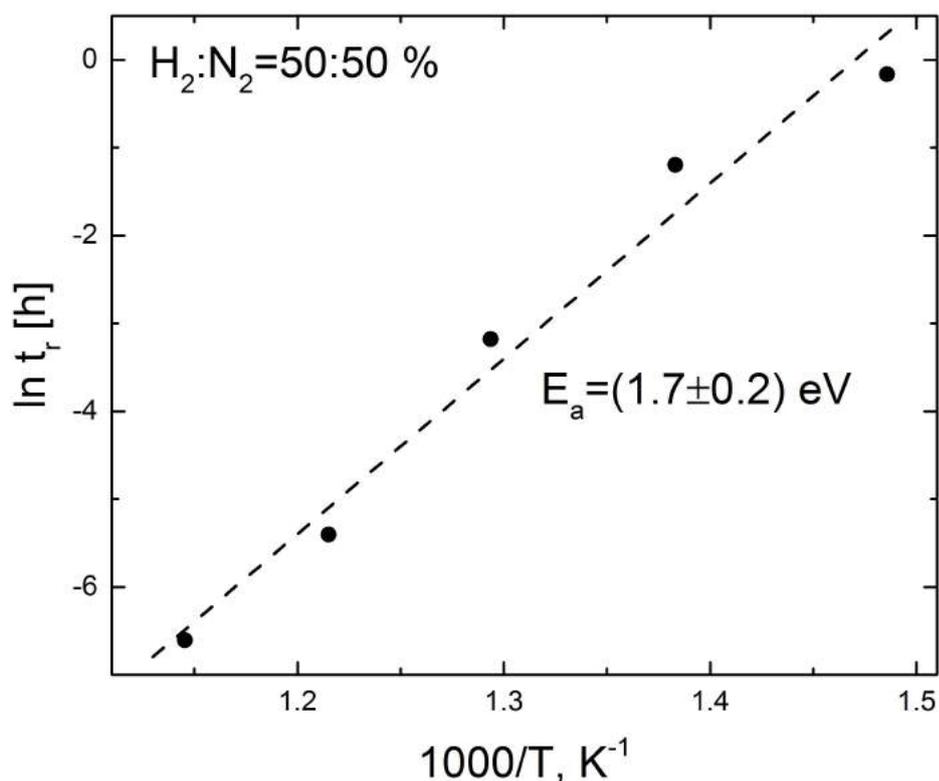


Рис. 3.12: Температурная зависимость времени восстановления оксида никеля в условиях топливной камеры ТОТЭ, полученная методом исследования спектров КРС

500 °C для проверки результатов по характеру зависимости профиля восстановления от номера цикла, полученных оптическими методами. После этого образец композиционного порошка был последовательно восстановлен при температурах 600, 550, 500, 450 и 400 °C для исследования температурной зависимости кинетики восстановления.

Нижняя кривая на рисунке 3.13 представляет собой зависимость массы навески композиционного порошка от времени. Для обработки результатов экспериментальные данные были приведены к содержанию кислорода в исследуемом образце. Таким образом, все приводимые в дальнейшем термогравиметрические профили будут представлены в виде доли не восстановленного оксида никеля от времени.

Результаты начального циклирования при температуре 500 °C представлены на рисунке 3.14.

Из рисунка видно, что кинетика восстановления существенно зависит от номера цикла. Поскольку выбранное время экспозиции в восстановительной атмо-

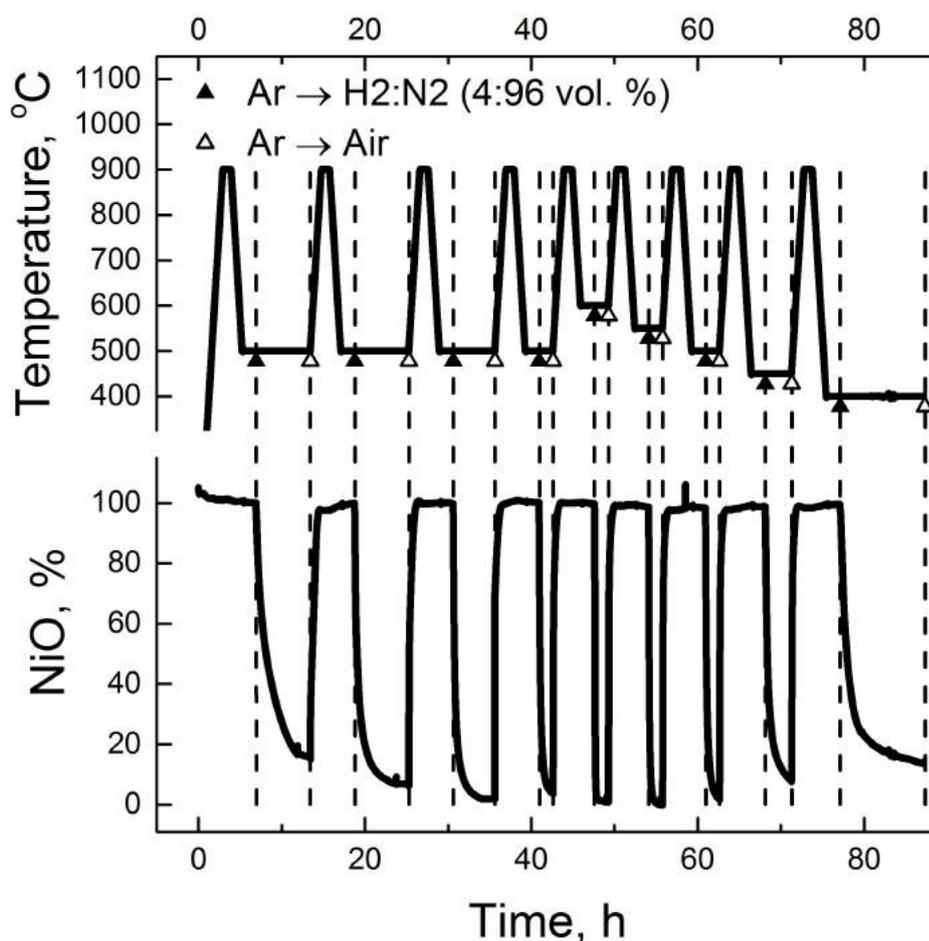


Рис. 3.13: Программа измерений кинетики восстановления композиционного порошка методом ТГА, а также результаты исследований

сфере (5 часов) оказалось недостаточным для полного восстановления оксида никеля, изменения кинетики восстановления наблюдаются вплоть до четвертого цикла. При этом стоит отметить, что начальный участок восстановления оксида никеля (до 0.2 часа) стабилизируется уже на третьем цикле.

Последующие 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 3.15.

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.

Сравнение времени, которое требуется для снижения массы оксида никеля в композиционном порошке в  $e$  раз, а также полного времени, определенного методом КРС представлено в таблице 3.1.

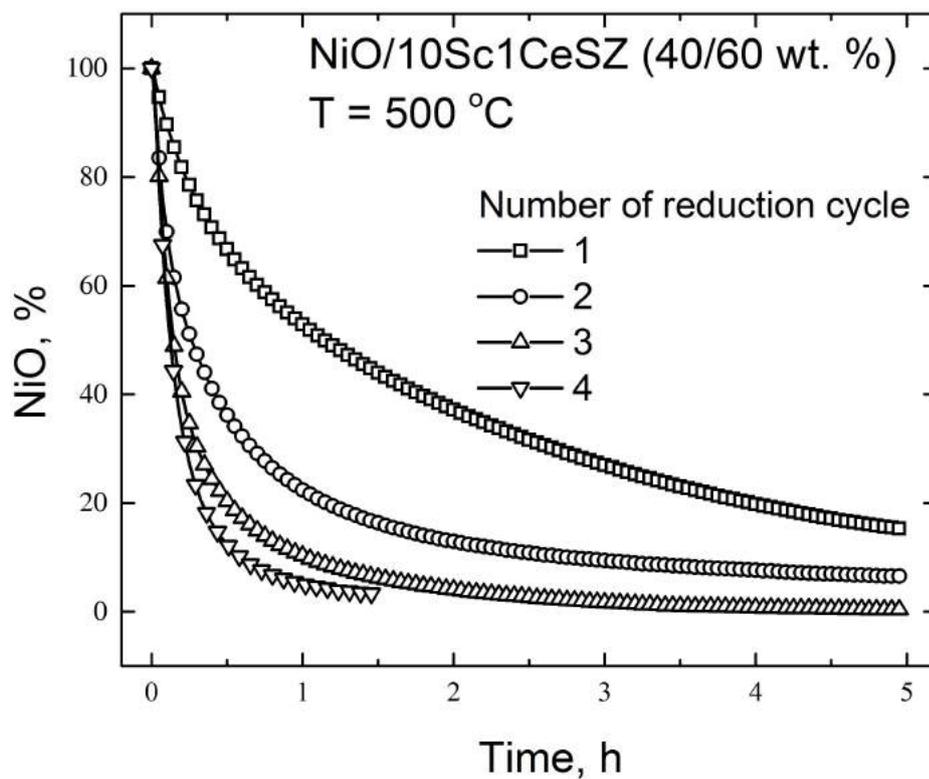


Рис. 3.14: Результаты измерения начального циклирования при температуре 500 °C методом ТГА

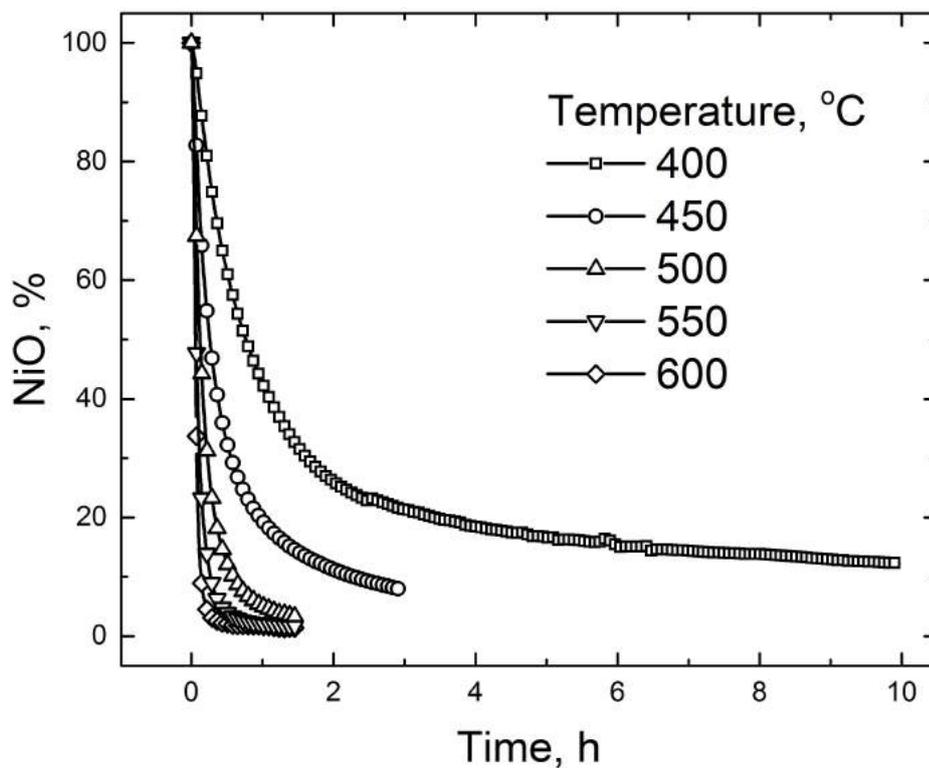


Рис. 3.15: Результаты измерения кинетики восстановления оксида никеля, полученные при различных температурах методом ТГА

Таблица 3.1: Сравнение времени, которое требуется для снижения массы оксида никеля в композиционном порошке в  $e$  раз, а также полного времени, определенного методом КРС

Температура, °C	Время из ТГА ( $e$ раз), ч	Время из КРС, ч
400	1.240	0.820
450	0.420	0.300
500	0.180	0.040
550	0.090	0.006
600	0.070	0.001

Из таблицы видно, что даже неполное время процесса, определенное методом ТГА (требуемое для падения сигнала в  $e$  раз), существенно меньше времени, определенного методом КРС, как полное время процесса.

Такое отличие времен может объясняться малой глубиной проникновения возбуждающего излучения при исследованиях методом КРС. В таком случае 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 образца. Данное предположение хорошо иллюстрируется схемами экспериментов методами спектроскопии КРС и ТГА, представленными на рисунке 3.16а,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.

$$\log(-\log(1 - \alpha)) = \log k + n \log t \quad (3.1)$$

В случае исследований методом КРС  $\alpha$  обозначает отношение интенсивности пика в спектре к максимальной интенсивности, а в случае измерений методом ТГА — отношение изменения массы образца 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.

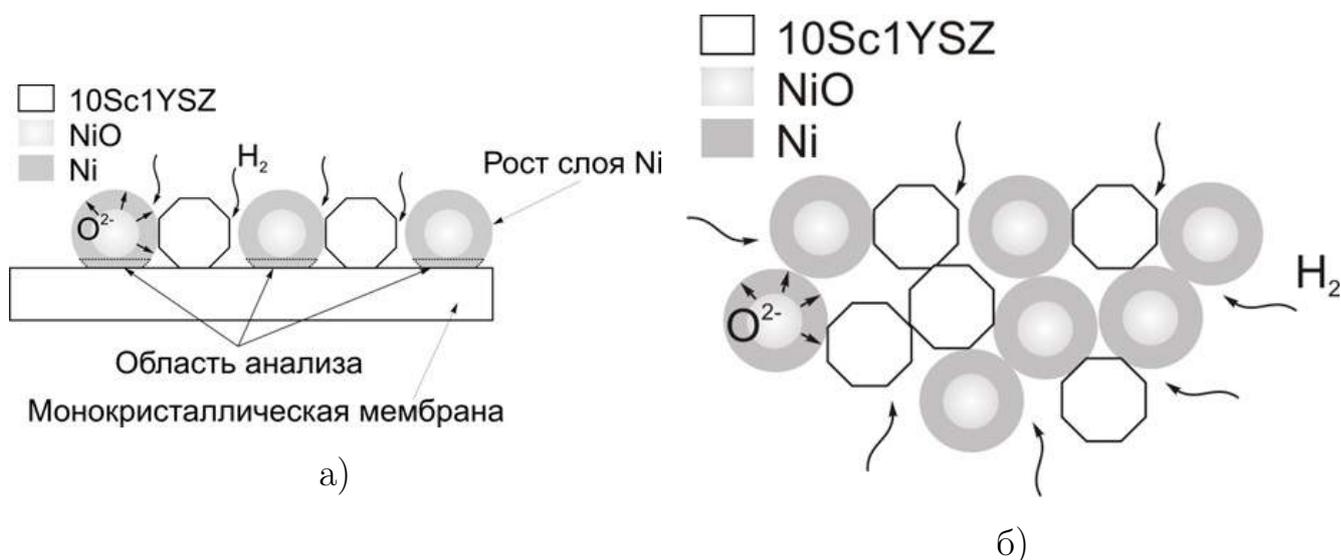


Рис. 3.16: Область анализа при использовании методики спектроскопии КРС (а) и ТГА композиционного порошка (б)

Результаты термогравиметрических исследований для всех исследуемых температур, построенные в координатах Аврами, показаны на рисунке 3.17.

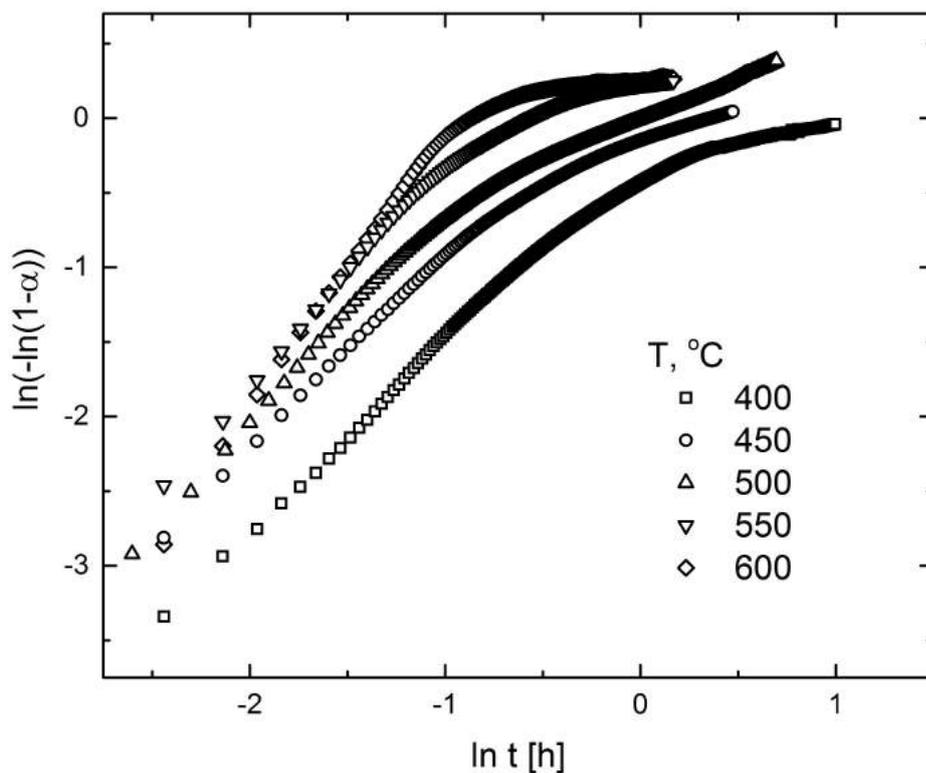


Рис. 3.17: Результаты термогравиметрических исследований для температур 400, 450, 500, 550 и 600 °C, построенные в координатах Аврами

Из графиков видно, что в координатах Аврами на профилях ТГА можно выделить линейные участки. Первый участок с большим значением параметра

$n$  (наклон в координатах Аврами) отвечает прямому восстановлению оксида никеля газовой фазой, а второй — восстановлению с помощью предварительно абсорбированного водорода.

Результаты исследований методом КРС в координатах Аврами показаны на рисунке 3.18.

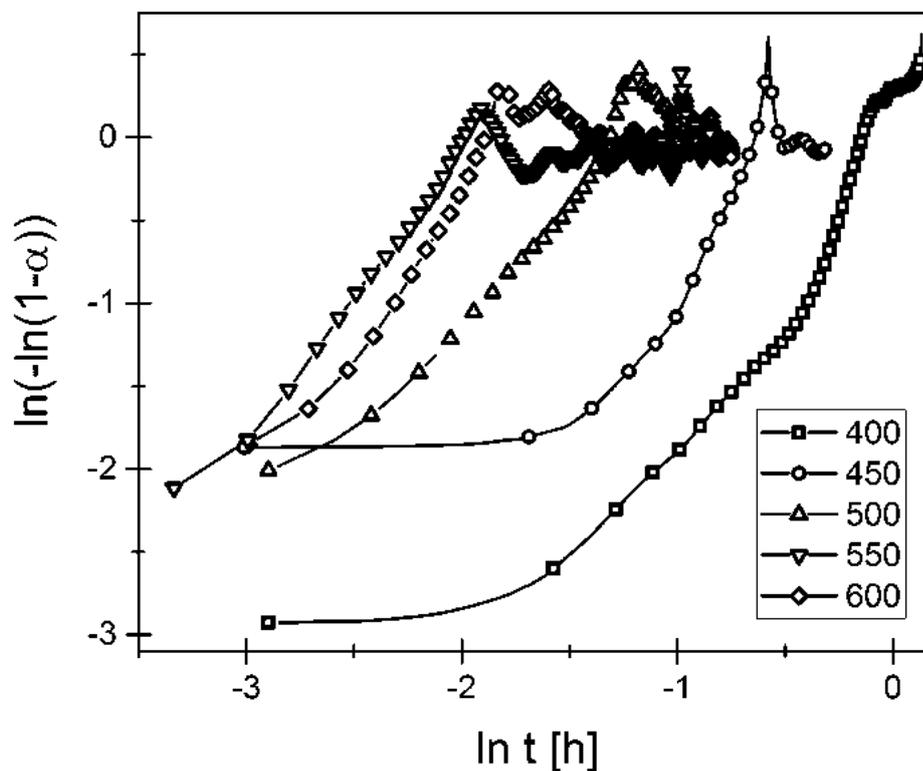


Рис. 3.18: Результаты исследований методом КРС для температур 400, 450, 500, 550 и 600 °C, построенные в координатах Аврами

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 3.19.

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

При изменении температуры от 400 до 600 °C значения наклона кривых незначительно меняются от 1.3 до 2.1. Также следует отметить, что при пе-

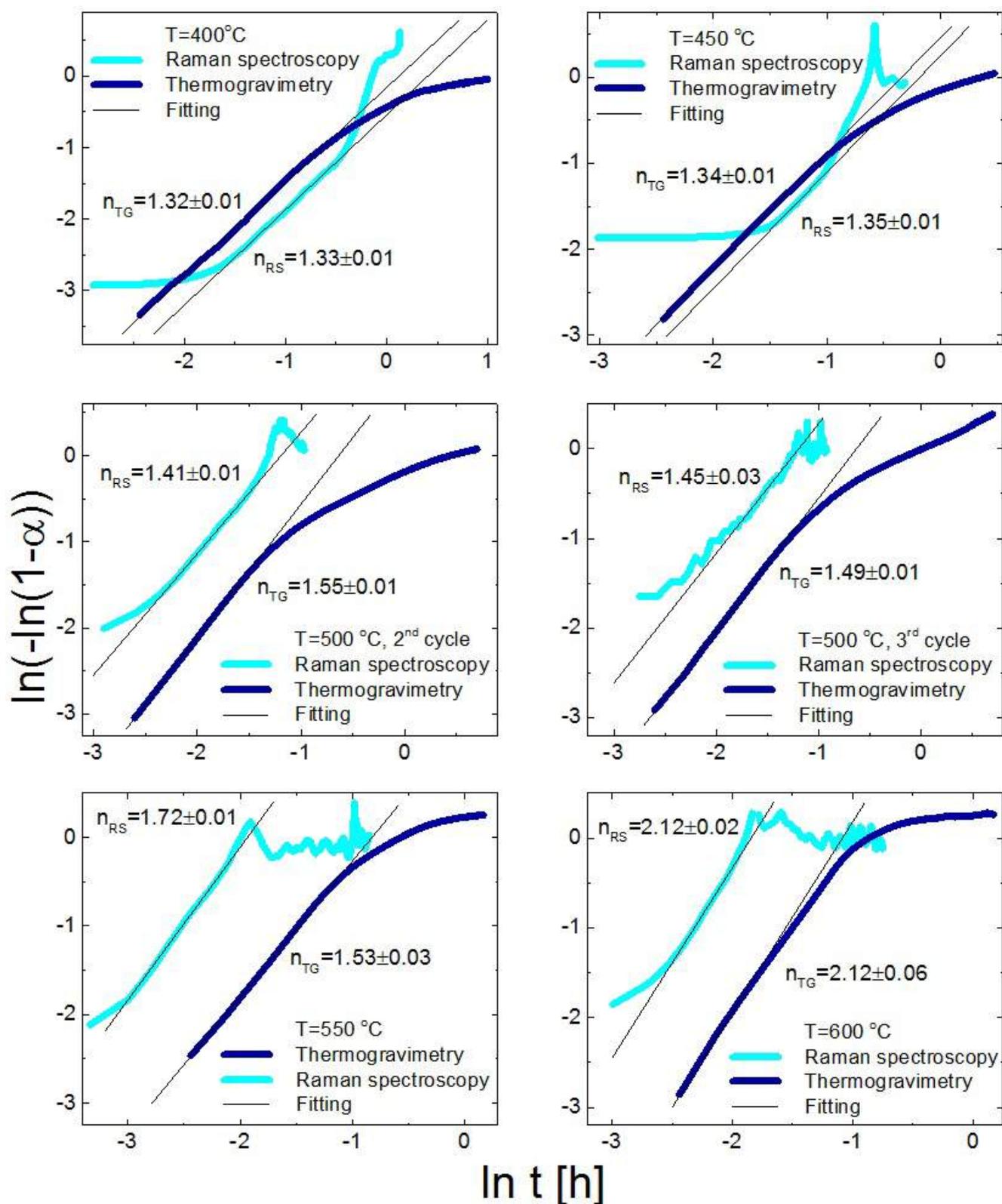


Рис. 3.19: Спектры КРС и зависимости ТГА в координатах Аврами, измеренные при различных рабочих температурах

реходе от второго цикла восстановления к третьему при температуре 500 °С разница наклона графиков, измеренных методами спектроскопии КРС и ТГА

меняется от 0.15 к 0.04. Этот результат свидетельствует о том, что во время второго цикла композиционный электрод все еще находится в стадии серьезных морфологических изменений.

Характерный вид профиля спектров КРС в координатах Аврами показан на рисунке 3.20. На графике построен профиль, снятый при рабочей температуре 400 °C.

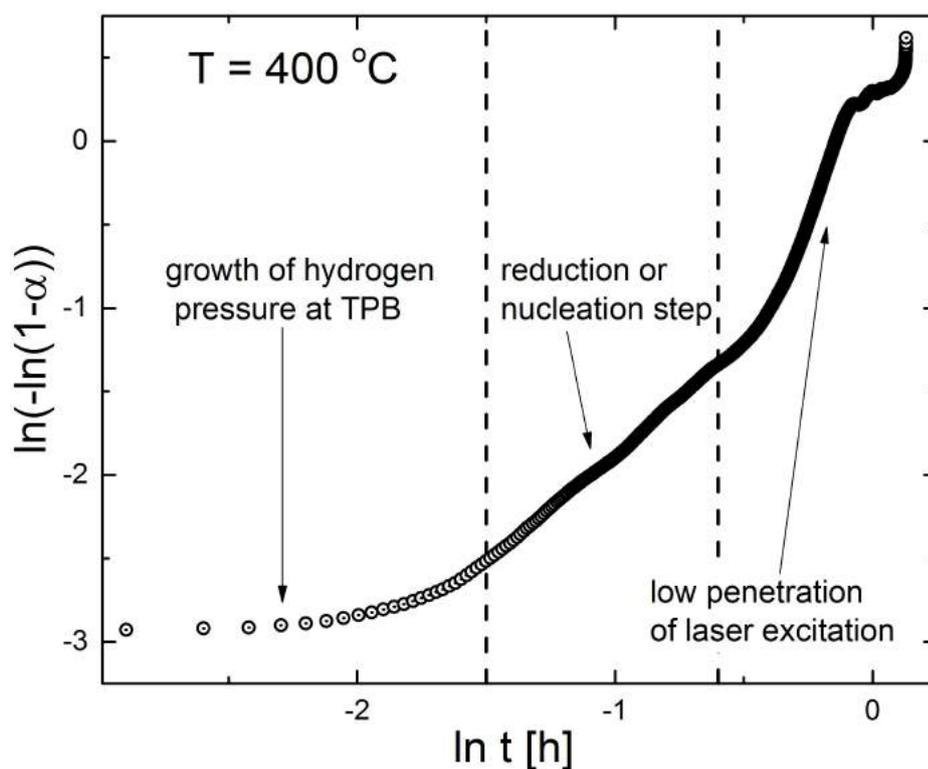


Рис. 3.20: Спектры КРС, снятые для всех исследуемых температур, построенные в координатах Аврами

Полученные профили можно легко разделить на 3 основных интервала с разным поведением экспоненциального параметра Аврами  $n$ . Первый участок с наименьшими значениями  $n$  отвечает начальной стадии роста парциального давления водорода в области исследования. Этот процесс объясняется проникновением водорода через пористые внешние слои анодного электрода.

Второй участок, на котором зависимость имеет наиболее выраженный линейный характер и параметр  $n$  наиболее стабилен, отвечает восстановлению оксида никеля до металлического никеля или процессу зернообразования.

Третий интервал с наибольшими значениями  $n$  и наиболее нестабильным поведением этого параметра может объясняться малой глубиной проникновения

лазерного возбуждающего излучения по причине образования металлического никеля на поверхности зерен.

Зависимость параметра Аврами  $n$  от рабочей температуры для случаев исследований методом спектроскопии КРС и ТГА показана на рисунке 3.21.

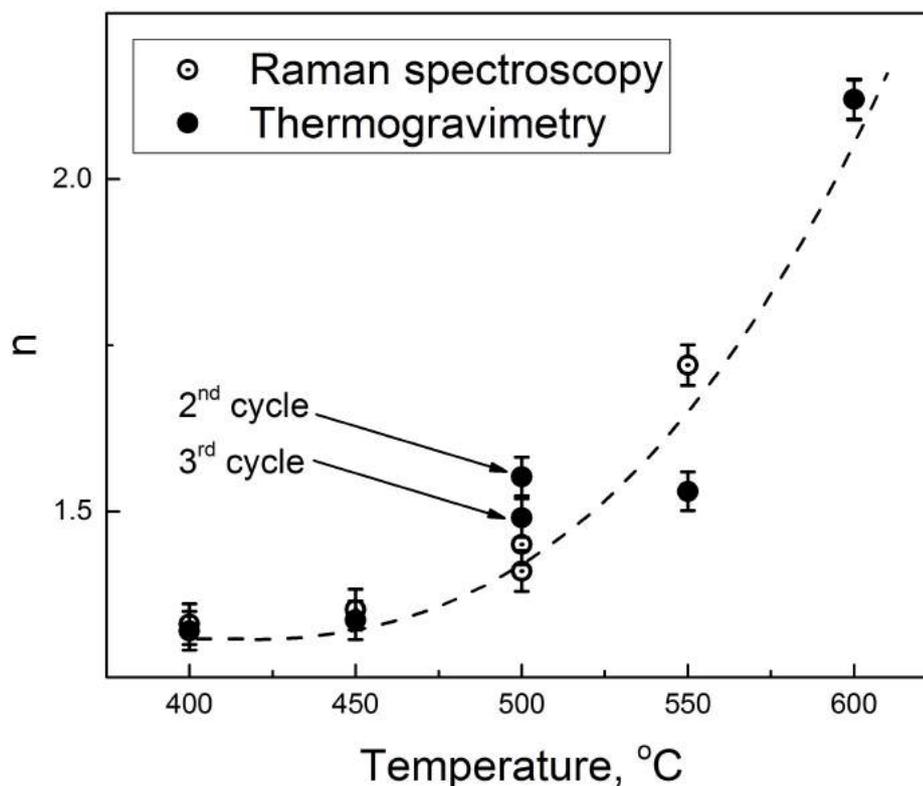


Рис. 3.21: Зависимость параметра Аврами  $n$  от рабочей температуры для случаев исследований методом спектроскопии КРС и ТГА

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 [110]. 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.

## 3.5 Выводы

В данной главе представлены результаты исследования кинетики восстановления оксида никеля, входящего в состав композиционного электрода в условиях топливной камеры твердооксидных топливных элементов.

Исследования проводились с помощью новой экспериментальной методики, позволяющей проводить одновременные исследования как с помощью традиционных электрохимических методов исследования (вольтамперные и мощностные характеристики, исследований годографов импедансных спектров, хронопотенциометрия), так и с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света. Для проведения исследований областей на интерфейсе "электрод | электролит" была разработана специальная геометрия образцов на базе монокристаллических мембран твердого электролита с противоэлектродом специальной кольцевой формы. Данная геометрия модельных образцов пропускать накачиваемое лазерное излучение через отверстие в противоэлектроде и оптически прозрачную мембрану твердого электролита непосредственно на интересующий нас интерфейс.

С помощью применения новой методики и геометрии модельных образцов была исследована кинетика окислительно-восстановительных превращений оксида никеля в композиционном аноде ТОТЭ в условиях топливной камеры при рабочих температурах от 400 до 600 °С. Было показано, что первое восстановление принципиально отличается от последующих по кинетике протекания процесса. Исследования методом СЭМ было показано, что такое изменение связано с существенной перестройкой микроструктуры во время первых циклов восстановления.

Также было показано, что процесс восстановления оксида никеля в условиях топливной камеры ТОТЭ хорошо описывается моделью Авраами для реакция между твердой и газообразной фазой. Основной параметр модели Авраами не претерпевает существенных изменений при изменении рабочей температуры от 400 до 600 °С. Этот результат свидетельствует о том, что характер процесса существенно не меняется.

Методом термогравиметрического анализа были проведены аналогичные программы измерений, совпадение параметра Авраами во всем температурном

диапазоне свидетельствует о достоверности полученных данных.

## Глава 4

# Оптимизация полного внутреннего сопротивления мембранно-электродных блоков ТОТЭ

Исходные соединения, используемые для изготовления мембранно-электродных блоков, описаны в разделе 2.2. Методики, используемые для изготовления мембранно-электродных блоков, описаны в разделе 2.5.

### 4.1 МЭБ, изготовленные методом отдельного спекания электродов

Результаты оптимизации технологии изготовления МЭБ методом совместного спекания электродов были опубликованы в работе [44].

#### 4.1.1 Методика изготовления и микроструктурные исследования

Для изготовления МЭБ методом отдельного спекания электрода на мембраны твердого электролита наносились двухслойные анодный и катодный

электроды. После нанесения каждого электрода проводился высокотемпературный отжиг при температуре, оптимальной для конкретного электрода.

#### 4.1.1.1 Мембраны твердого электролита

При изготовлении МЭБ методом отдельного спекания электродов использовались 2 типа мембран твердого электролита:

- 1 Мембраны производства Fuel Cell Materials (США)
- 2 Однослойные мембраны производства НЭВЗ-Керамикс (Россия)

#### 4.1.1.2 Анодный электрод

Анод современного ТОТЭ двухслойный. Он состоит из функционального и токосъемного слоев. На функциональном слое анодного электрода протекает реакция окисления топлива. Эта реакция протекает на трехфазной границе «NiO-анионный проводник-газовая фаза». Для подвода электронов и анионов кислорода материал функционального анодного слоя должен обладать высокими ионной и электронной проводимостью. Помимо этого, для увеличения площади трехфазной границы необходимо уменьшить размер кристаллитов в нем ( $d < 1$  мкм), а также спечь его до максимальной плотности. В атмосфере топлива оксид никеля восстанавливается до металлического никеля с объемным эффектом около 40 % [111]. Этого достаточно для обеспечения вентиляции анодного электрода топливом. Таким образом, к функциональному анодному слою предъявляются следующие требования: высокие электронная и ионная проводимость, минимальный размер кристаллитов, высокая плотность. Токосъемный слой должен обеспечивать доступ топлива к функциональному слою анода. Поэтому, он должен обладать развитой системой магистральных пор большого диаметра (до нескольких микрон). Помимо этого, к токосъемному слою предъявляется требование низкого слоевого сопротивления. Исходя из этого требования толщина токосъемного слоя анода обычно составляет около 30-50 мкм.

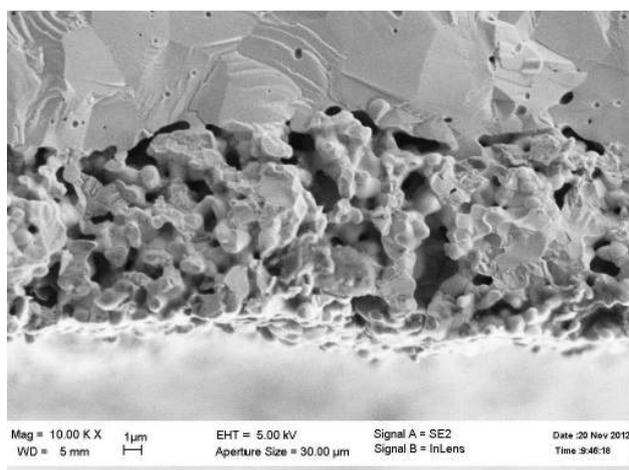
В работах [112, 113] было показано, что в композитных материалах на основе NiO/10Sc1CeSZ бесконечный кластер проводимости образуется уже при соотношении фаз 35:65. По этой причине стандартным соотношением фаз для функционального слоя анода является соотношение NiO/10Sc1CeSZ = 40/60%об., а для

токосъемного —  $\text{NiO}/10\text{Sc1CeSZ} = 60/40\%$ об. Соотношение фаз функционального слоя около первого перколяционного предела позволяет получить максимально возможное значение анионной проводимости, а соотношение фаз токосъемного слоя около второго перколяционного предела позволяет достичь максимально возможной электронной проводимости. С целью достижения минимального размера агломератов и гомогенизации композита в функциональном слое исходный порошок состава  $\text{NiO}/10\text{Sc1CeSZ} = 40/60\%$ об. проходил двухстадийный размол в планетарной мельнице. При этом на первой стадии проводился размол циркониевыми шарами большого диаметра ( $\varnothing 10$  мм) для разбиения крупных агломератов, а на второй — размол шарами малого диаметра ( $\varnothing 2.7$  мм) для окончательного снижения размера кристаллитов. Порошок для токосъемного слоя проходил только стадию размолы циркониевыми шарами большого диаметра. Благодаря этому в нем сохранились агломераты, достаточные для создания магистральной пористости с большим размером пор.

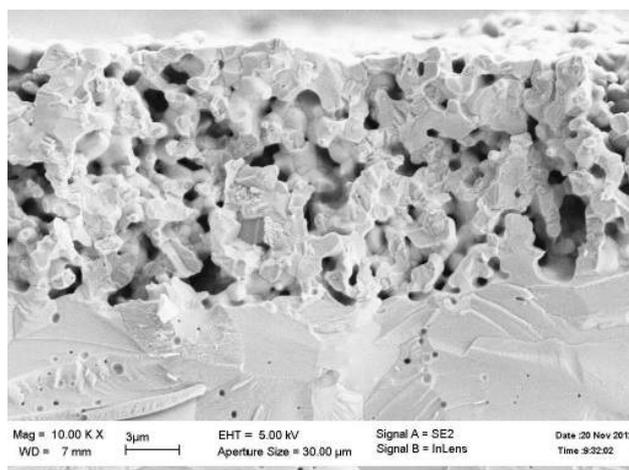
При изготовлении из исходных порошков пасты для трафаретной печати было оптимизировано соотношение фаз анодного порошка и связующего. Это соотношение является важным параметром, влияющим на качество электродного слоя. От доли органического связующего зависят микроструктура полученного слоя и его усадка при высокотемпературном отжиге. Увеличение доли органического связующего приводит к появлению полостей в сформированном после спекания электроде. Помимо этого, оно приводит к увеличению процента усадки спекаемого слоя, что сопровождается возникновением изгибовых деформаций в мембранно-электродных блоках.

Для оптимизации соотношения порошка и связующего были приготовлены пасты с соотношением фаз ( $\text{NiO}/10\text{Sc1YSZ} = 40/60\%$ )/HeraeusV-006A = 1:0.4, 1:0.6, 1:0.8, 1:0.9, 1:1. На рисунках 4.1 приводятся SEM-изображение поперечного сечения композиционного  $\text{Ni}/10\text{Sc1CeSZ}$  анода, приготовленного из паст с разным соотношением связующего и сухого порошка и спеченных при температуре  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 часов.

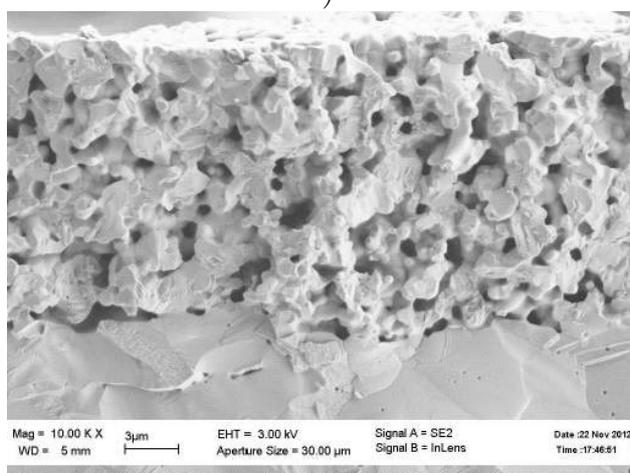
Из рисунков 4.1 видно, что с увеличением доли сухого порошка в пасте количество и размер крупных полостей в спеченном электроде уменьшается. Таким образом, было определено оптимальное соотношение связующего и сухого порошка в электродной пасте, которое составляет 0.4 : 1. При уменьшении



а)



б)



в)

Рис. 4.1: СЭМ-изображения анодного электрода с разным соотношением порошков:связующее а — 1:1, б — 0.8:1, в — 0.4:1

доли органического связующего до 0.33 : 1 электродная паста резко меняет консистенцию, что выражается в слабом смачивании поверхности электролита и отсутствии растекания пасты после нанесения. Паста с соотношением 0.33 : 1 не пригодна для нанесения методом трафаретной печати.

При спекании отдельных электродных слоев сложно избежать изгибовых деформаций. В связи с этим было принято решение изготавливать двухслойный анодный электрод за одно спекание.

С целью оптимизации температурных режимов спекания были проведены предварительные термогравиметрические исследования органического связующего Heraeus V-006A. В результате исследований было выяснено, что основное снижение массы связующего происходит при прохождении температур 180 °C, 450 °C и 750 °C. Вероятно, при температуре 180°C испаряется жидкая ком-

понента связующего (Терпинеол), а при двух других температурах — твердая органическая основа. На основе данных термогравиметрических исследований был использован режим температурного спекания анодного электрода, представленный на рисунке 4.2.

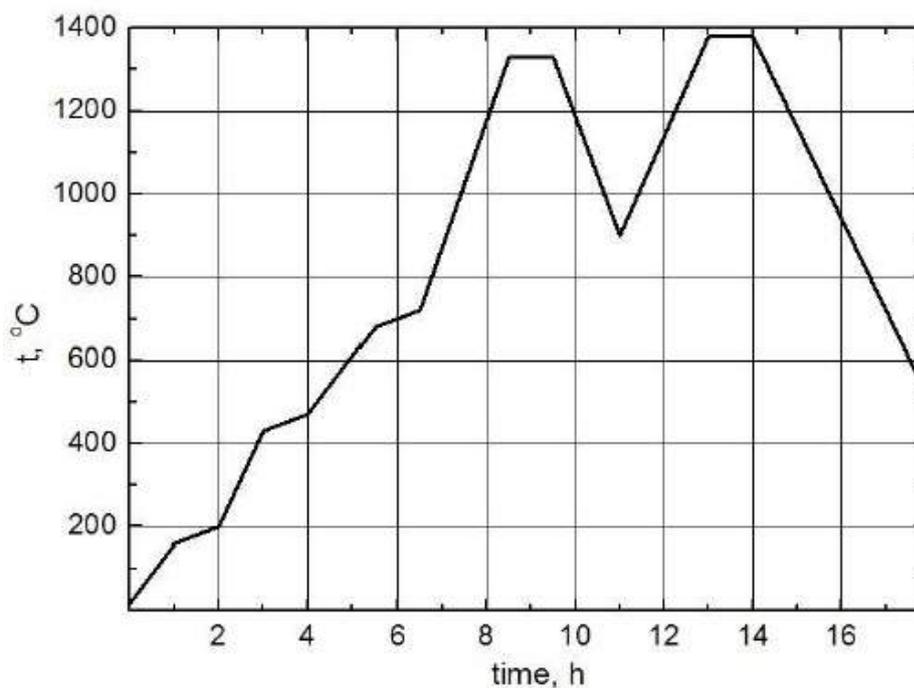


Рис. 4.2: Режим высокотемпературной обработки анодного электрода

До температуры первого высокотемпературного отжига ( $1330\text{ }^\circ\text{C}$ ) происходит медленный нагрев со снижением скорости до значений ниже  $1^\circ\text{C}/\text{мин}$  на участках вокруг температур  $180\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $450\text{ }^\circ\text{C}$  и  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . Такие замедления скорости нагрева необходимы для медленного и полного выжигания органического связующего: сначала его жидкого компонента, а потом твердого. При отжиге на температуре  $1330\text{ }^\circ\text{C}$  происходит формирование границ зерен анодного материала, но не происходит окончательное спекание слоя. Охлаждение до температуры  $900\text{ }^\circ\text{C}$  после первого высокотемпературного спекания при  $1330\text{ }^\circ\text{C}$  необходимо для снятия первичных механических напряжений, возникающих в элементе при спекании слоя. Кроме этого, такое охлаждение останавливает разрастание зерен, происходящее при первом высокотемпературном отжиге. При температуре  $1380\text{ }^\circ\text{C}$  происходит финальное спекание слоя за 1 час. После спекания проходит медленное охлаждение до комнатной температуры.

Фотография мембраны твердого электролита производства компании Fuel Cell Materials с нанесенным и спеченным анодным слоем показана на рисун-

ке 4.3.

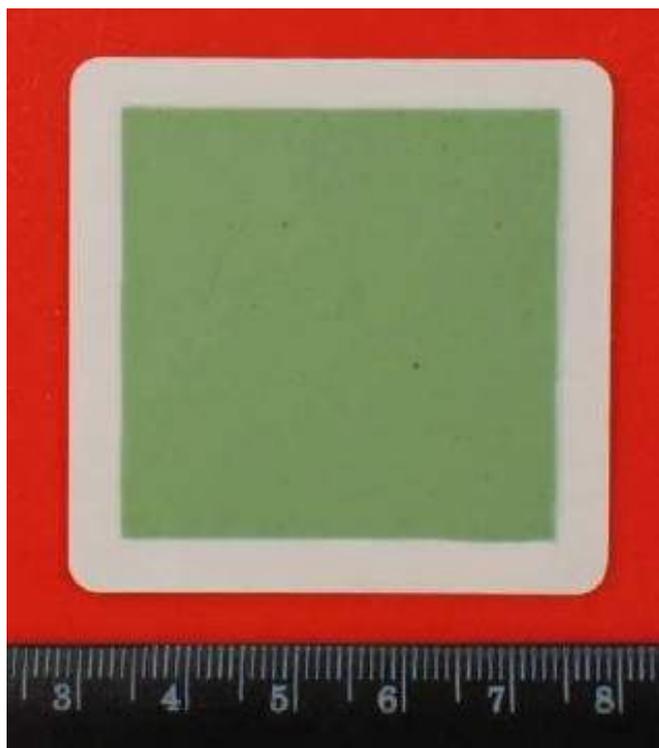


Рис. 4.3: Фотография мембраны твердого электролита производства компании Fuel Cell Materials с нанесенным и спеченным анодным слоем

Нанесенный слой был исследован методом сканирующей электронной микроскопии. Микрофотография представлены на рисунке 4.4.

Из рисунка видно, что полученный функциональный слой анодного электрода имеет толщину около 15 мкм. Он спечен до высокой плотности, что обеспечивает большую плотность трехфазной границы. Зерна в функциональном слое имеют размер менее 1 мкм.

Токосъемный слой имеет толщину около 30 мкм. В слое присутствует система развитых магистральных пор. Она обеспечивает хороших подвод восстановительной газовой смеси к функциональному слою. Зерна имеют размер больше 1 мкм.

Таким образом, при изготовлении анодного слоя были выполнены все требования, предъявляемые к анодным электродам ТОТЭ.

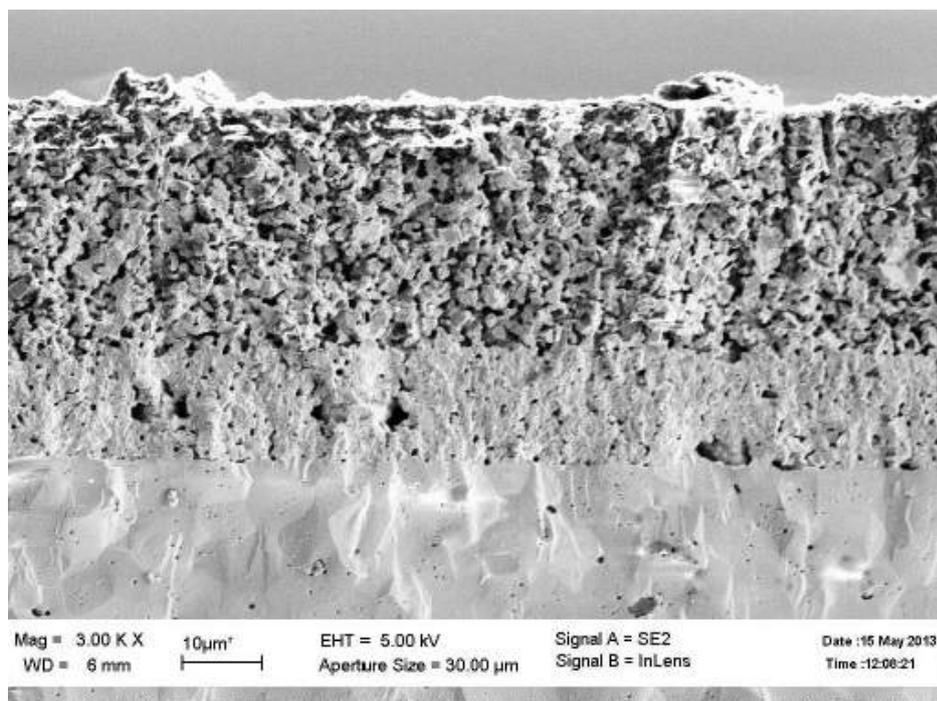


Рис. 4.4: SEM-изображение двухслойного анодного электрода

#### 4.1.1.3 Катодный электрод

После нанесения и спекания анодного электрода на противоположную сторону мембраны твердого электролита наносят слои катодного электрода. Катодный электрод также состоит из функционального слоя и токосъемного.

На функциональном слое катодного электрода протекает реакция восстановления газообразного кислорода до анионов. Эта реакция протекает на трехфазной границе «LSM-анионный проводник-газовая фаза». Для подвода электронов и отвода ионов кислорода в электролитическую мембрану материал функционального катодного слоя должен обладать высокими ионной и электронной проводимостью. Помимо этого, для увеличения площади трехфазной границы необходимо уменьшить размер кристаллитов в нем. Таким образом, к функциональному катодному слою предъявляются следующие требования: высокие электронная и ионная проводимость, минимальный размер кристаллитов.

Токосъемный слой должен обеспечивать доступ кислорода к функциональному слою катода. Поэтому он должен обладать развитой системой магистральных пор большого диаметра (до нескольких микрон). Помимо этого, к токосъемному слою предъявляется требование низкого слоевого сопротивления. Исходя из этого требования толщина токосъемного слоя катода обычно составляет око-

ло 20-50 мкм.

Исходя из требований, предъявляемых к катодам функционального и токосъемного слоев, исходные порошки были приготовлены по разным технологиям. Для функционального катодного слоя был приготовлен композит из катодного материала и анионного проводника с соотношением фаз LSM/10Sc1CeSZ = 60/40%об. Соотношение фаз мотивировано необходимостью получить бесконечный кластер по обоим компонентам композита и необходимостью получить максимально возможную электронную проводимость слоя. В качестве исходного порошка для токосъемного слоя использовался чистый катодный материал LSM.

Исходя из требований к размерам агломератов порошок для функционального катодного слоя прошел двухстадийный перемол в планетарной мельнице. На первой стадии для перемолы использовались циркониевые шары большого диаметра ( $\varnothing 10$  мм). После этого окончательный перемол осуществлялся шариками меньшего диаметра ( $\varnothing 2.7$  мм).

Порошок для токосъемного слоя не перемалывался с целью сохранить агломераты большого размера, обеспечивающие наличие магистральных пор в токосъемном слое для прохода окислительного газа к функциональному катодному слою. Для нанесения катодного слоя из исходного порошка готовилась паста на основе связующего Heraeus V-006A. При этом как и в случае анода было оптимизировано соотношение порошка и связующего. Для этого были приготовлены пасты с соотношением порошок-связующее 1:1, 1:0.9, 1:0.8 и 1:0.6. Паста 1:0.6 уже не была пригодна к нанесению методом трафаретной печати, при переходе к этому соотношению порошок:связующее произошло существенное изменение консистенции. Поэтому паста 1:0.8 была выбрана в качестве оптимальной для нанесения функционального слоя катодного электрода.

Для нанесения токосъемного слоя из исходного порошка готовилась паста с соотношением фаз порошок:связующее=1:1. Соотношение объясняется тем, что при изготовлении токосъемного слоя мы должны обеспечить наличие системы магистральных пор, большее количество органического связующего способствует этому. Данные термогравиметрического анализа связующего Heraeus V-006A были использованы для определения температурного режима спекания катодного электрода. Нагрев до температуры спекания катода осуществлялся

по программе, аналогичной программе, используемой для анодного электрода. До температуры высокотемпературного отжига ( $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) происходит медленный нагрев со снижением скорости до значений ниже  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  на участках вокруг температур  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Такие замедления скорости нагрева необходимы для медленного и полного выжигания органического связующего: сначала его жидкого компонента, а потом твердого. При температуре  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  производится спекания в течении 3 часов. После спекания проходит медленное охлаждение до комнатной температуры. Температурный режим представлен на рисунке 4.5.

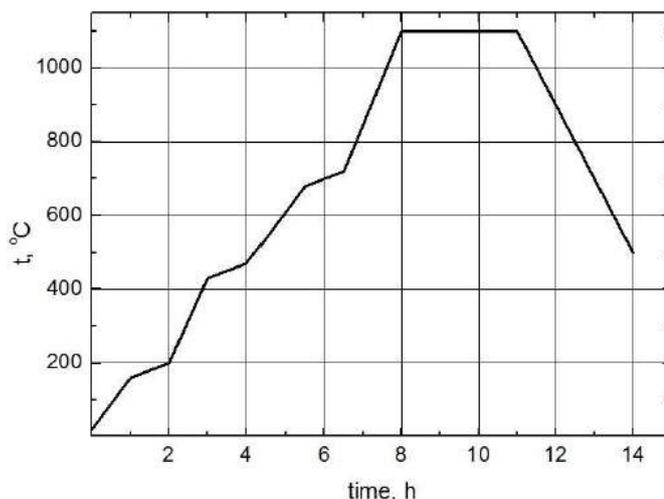


Рис. 4.5: Режим высокотемпературного отжига катодного электрода

Фотография мембраны твердого электролита производства компании Fuel Cell Materials с нанесенным и спеченным катодным слоем показана на рисунке 4.6.

Нанесенный слой был исследован методом сканирующей электронной микроскопии. Микрофотографии представлены на рисунке 4.7.

Нижний функциональный слой имеет толщину около  $20\text{ }\mu\text{м}$ . Его пористость составляет около  $30\%$ . Верхний токосъемный слой имеет толщину около  $30\text{ }\mu\text{м}$ . Его пористость составляет около  $50\%$ . Слои имеют различную микроструктуру. Нижний слой состоит из зерен субмикронного размера, агломераты в верхнем слое имеют размер больше  $1\text{ }\mu\text{м}$ . Из рисунка видно, что адгезия слоев хорошая. Это обеспечивает хороший поперечный транспорт в слоях. Таким образом, полученный катод полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к катодам ТОТЭ.

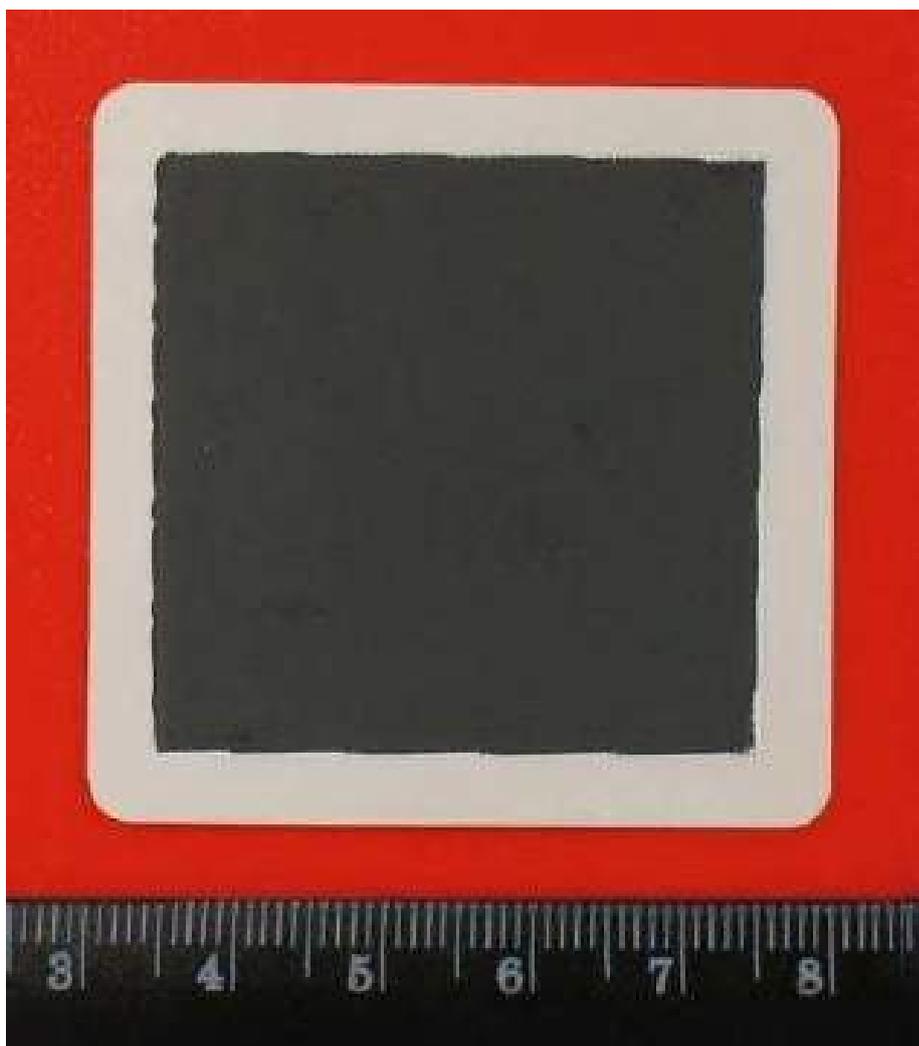


Рис. 4.6: Фотография мембраны твердого электролита производства компании Fuel Cell Materials с нанесенным и спеченным катодным слоем

Таким образом, общая конструкция слоев МЭБ, приготовленного методом отдельного спекания электродов представлена на рисунке 4.8.

#### 4.1.2 Электрохимические характеристики

Электрохимические испытания МЭБ, изготовленных методом отдельного спекания электродов, проводились в металлическом испытательном модуле, описанном в разделе 2.1.11.1.

После сборки модуля МЭБ был нагрет до рабочей температуры, на него через систему газораспределения модуля были поданы топливный и окислительный газы. После восстановления анодного электрода был измерен потенциал открытой цепи. Он составил 1.19В при температуре 800 °С. Высокое значе-

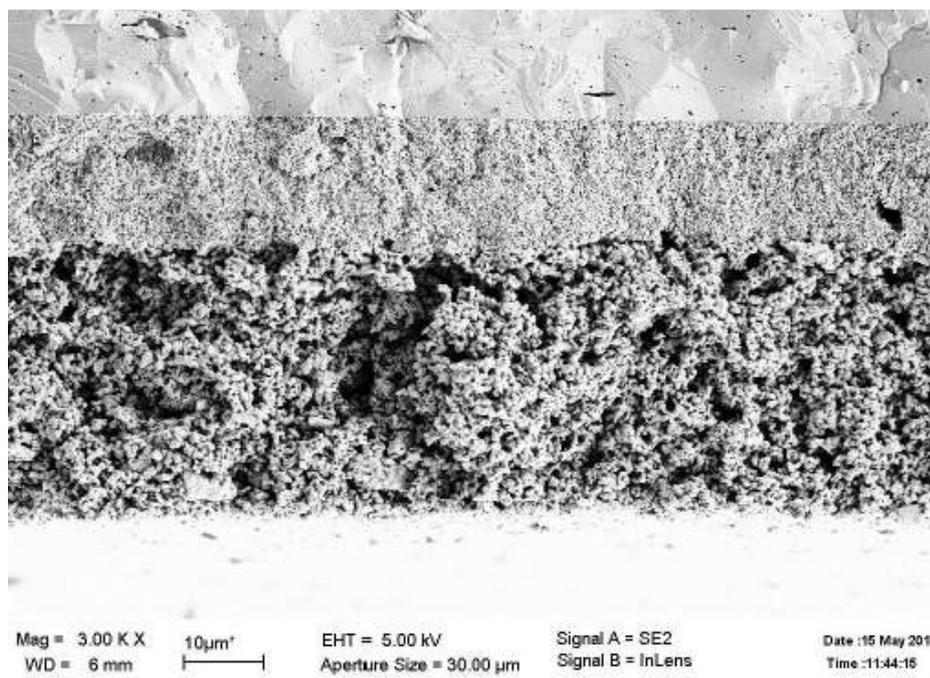


Рис. 4.7: SEM-изображение двухслойного катодного электрода

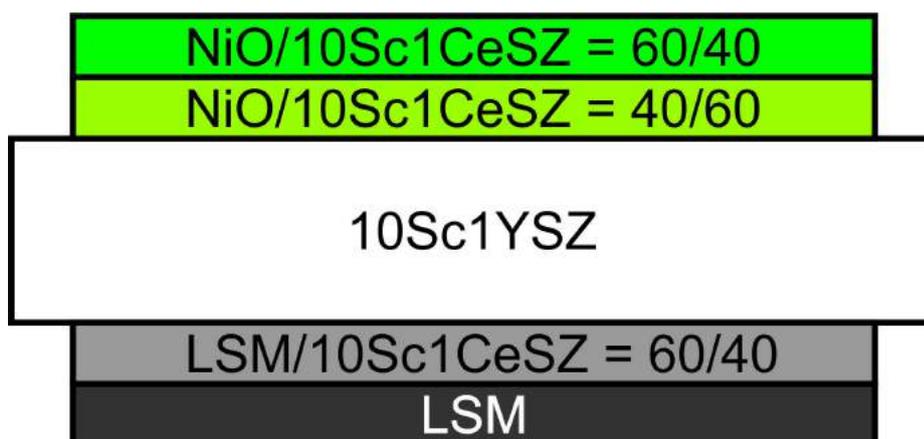


Рис. 4.8: Общая конструкция слоев МЭБ, приготовленного методом раздельного спекания электродов

ние потенциала открытой цепи свидетельствует о высокой герметичности конструкции при подаче топлива в анодную камеру и искусственной атмосферы в катодную камеру. В разработанной конструкции модуля для тестирования мембранно-электродных блоков для герметизации были использованы шлифованные поверхности в системе прижима и токосъема.

Также были измерены вольтамперные и мощностные характеристики мембранно-электродных блоков с двухслойными катодом и анодом. Они приведены на рисунке 4.9.

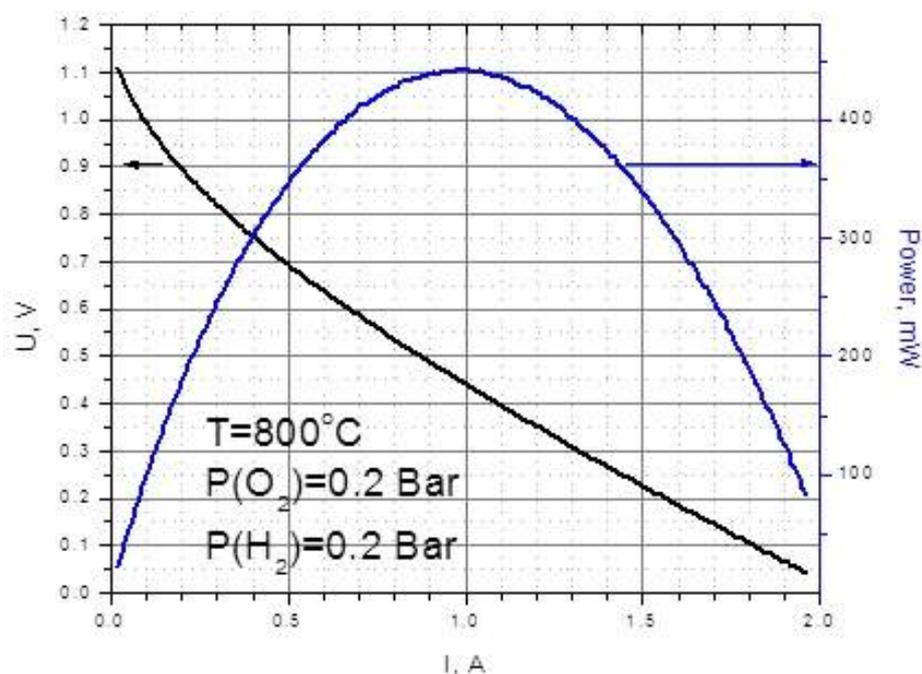


Рис. 4.9: Вольтамперные и мощностные характеристики мембранно-электродных блоков, изготовленных методом раздельного спекания электродов

Из рисунка видно, что при температуре 800 °C максимальная снимаемая мощность с 1 см<sup>2</sup> равна 25 мВт.

После исследования вольтамперных и мощностных характеристик нами были проведены импедансные исследования. Характерный импедансный спектр мембранно-электродного блока представлен на рисунке 4.10.

Высокочастотная отсечка годографа импедансного спектра, отвечающая омическим потерям на элементе составляет свыше 1 Ом (> 16 Ом×см<sup>2</sup>). Низкочастотная отсечка, определяющая полное сопротивление МЭБ превышает 2 Ом (> 32 Ом×см<sup>2</sup>).

Анализ годографа позволяет сказать, что низкая величина снимаемой с элемента мощности обусловлена как высоким значением омических потерь, так и большой интерфейсной частью импеданса. Этот факт позволяет сделать предположение, что при работе элемента используется не вся площадь электрода. Мы связываем данный результат с неплоскостностью МЭБ, вызванной разностью коэффициентов теплового расширения различных слоев.

Были измерены сопротивления отдельных участков цепей модуля для выяснения причины низкого значения удельной мощности, снимаемой с 1 см<sup>2</sup>.

В результате было установлено:

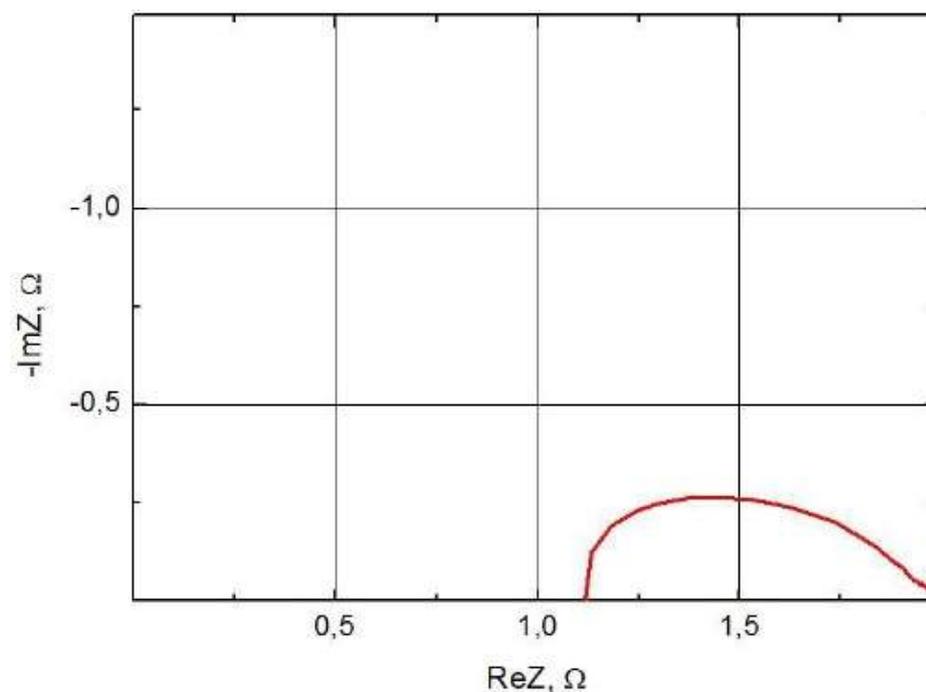


Рис. 4.10: Характерный импедансный спектр мембранно-электродного блока, изготовленного методом отдельного спекания электродов

- 1 Дополнительное сопротивление 0.3 Ом, подключенное последовательно с мембранно-электродным блоком возникает по причине отсутствия потенциальных электродов для прямого измерения потенциалов на катоде и аноде.
- 2 Значительную величину сопротивления имеют прижимные контакты, обеспечивающие в конструкции измерительного модуля для тестирования током с катода и анода. Это приводит к существенному ухудшению измеряемых значений тока и мощности, снимаемых с мембранно-электродного блока.

Из данных результатов можно сделать вывод, что измеряемые значения обусловлены конструкционными проблемами модуля для тестирования мембранно-электродных блоков и они не являются результатом плохого качества мембранно-электродных блоков. Для проверки этого вывода нами 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 4.11.

Из рисунка 4.11 видно, что плотности мощности, снимаемая с элемента при температуре 850 °С на напряжении 0.7 В составляет 325 мВт/см<sup>2</sup>. Это значение

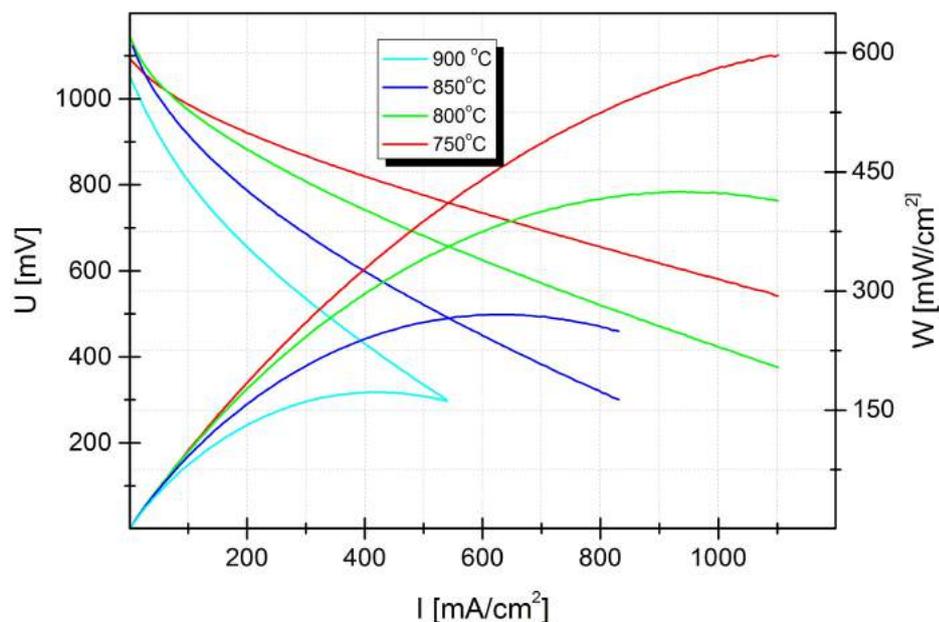


Рис. 4.11: Результаты измерений вольтамперных и мощностных характеристик ячейки ТОТЭ диаметром 21 мм с двухслойными катодом и анодом

отвечает мировому уровню и свидетельствует о высоком качестве изготовленных ячеек.

## 4.2 МЭБ, изготовленные методом совместного спекания электродов при пониженной температуре

Результаты оптимизации технологии изготовления МЭБ методом совместного спекания электродов при пониженной температуре были опубликованы в работе [42, 43].

Для увеличения доли электрохимически активной поверхности мембран ТОТЭ, ограниченных конструкционными элементами и высокотемпературным герметиком, необходимо увеличить площадь твердоэлектrolитной мембраны. При этом её толщина, как правило, не превышает 150 мкм. Одновременное увеличение геометрической площади и уменьшение толщины несущей мембраны существенно ограничивает возможность использования метода последовательного формирования электродных слоев, требующего серии высокотемпературных обработок при различных температурах. При последовательном

формировании электродов в электролите возникают механические напряжения [114, 115], которые приводят к значительной деформации несущей основы вплоть до её разрушения [116, 117]. Одним из подходов, позволяющим изготовить мембранно-электродный блок (МЭБ) электролит-поддерживающей конструкции большой геометрической площади, является метод совместного спекания электродов. Данный метод заключается в формировании МЭБ за один цикл температурной обработки, когда механические напряжения, возникающие в мембране при спекании катодных и анодных слоев, компенсируют друг друга [118, 119].

При этом для изготовления МЭБ требуется определить оптимальную температуру совместного спекания электродов. С одной стороны, спекание катодного электрода при температурах, существенно превышающих оптимальные для катодного электрода (1000-1150 °C [120, 121]) приводит к высокой плотности электрода, что, в свою очередь, существенно повышает газовое сопротивление. С другой стороны, существенное снижение температуры спекания анодного электрода относительно оптимальной (1300-1400 °C [122, 123]) приводит к существенному снижению плотности анодного электрода, связанному со снижением плотности трехфазной границы, а также ухудшению механической прочности после восстановления в топливной газовой смеси.

В данной главе приводятся результаты оптимизации полного внутреннего сопротивления МЭБ, изготовленного методом совместного спекания электродов при температуре, близкой к оптимальной температуре спекания катодного электрода.

#### 4.2.1 Методика изготовления

Для оптимизации полного внутреннего сопротивления МЭБ и повышения эффективности работы ТОТЭ оба электрода состояли из двух слоев, отличающихся составом и микроструктурой. Прилегающий к несущему электролиту слой (функциональный) был оптимизирован для эффективного протекания окислительно-восстановительных реакций. В задачи внешнего (токосъемного) электродного слоя входит распределение газовых потоков реагентов и продуктов реакции, а также снижение слоевого сопротивления электронному

току [42, 43].

#### 4.2.1.1 Катодный электрод

**4.2.1.1.1 Функциональный катодный слой** Функциональный катодный слой изготавливали на основе композита из катодного материала LSM и материала анионного проводника 10Sc1CeSZ с весовым соотношением LSM/10Sc1CeSZ = 60/40%. Для оптимизации микроструктуры слоя и, соответственно, газового сопротивления в состав композита вводили 15 мас.% канальной сажи, выступающей в качестве порообразователя. Выбор сажи в качестве порообразователя обусловлен близостью размеров частиц порообразователя и оксидных компонентов. Это позволяет избежать появления в функциональном слое катода крупных пор, снижающих общую протяженность трехфазной границы между электродом, твердым электролитом и газовой фазой. СЭМ-изображения частиц порошков LSM, 10Sc1CeSZ и сажи представлены на рисунках 2.6, 2.9 и 2.10 соответственно. Для приготовления композиционной смеси навески исходных порошков LSM, 10Sc1CeSZ и канальной сажи подвергались предварительному совместному помолу в планетарной мельнице с помощью шаров для помола диаметром 3 мм с последующей гомогенизацией смеси в двухосевом миксере.

**4.2.1.1.2 Токосъемный катодный слой** Для приготовления токосъемного слоя был использован чистый LSM, не подвергавшийся предварительному размолу в планетарной мельнице с помощью мелющих шаров диаметром 10 мм.

Из полученных порошков функционального и токосъемного катодных слоев были приготовлены пасты для трафаретной печати на основе органического связующего. Соотношение порошок:связующее составляет 1:0.8 и 1:1 соответственно и было оптимизировано [85].

Полученные пасты наносились на мембраны твердого электролита с помощью трафаретов № 32 и 24 соответственно. После нанесения слои проходили сушку в сушильном шкафу.

#### 4.2.1.2 Анодный электрод

Анодные слои были изготовлены на основе композита из материалов  $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$  и  $\text{NiO}$ . Соотношение этих фаз в функциональном и токосъемном слоях анода было оптимизировано ранее [112, 113] и составляло 40/60 и 60/40 мас. % соответственно. В состав токосъемного слоя вводилось 10 мас. % рисового крахмала, выступающего в качестве порообразователя.

**4.2.1.2.1 Подготовка порошка оксида никеля** Известно, что плотность трехфазной границы, образованной электронным проводником, анионным проводником, а также газовой фазой, существенно влияет на электрохимические характеристики ТОТЭ [124–126]. Одним из подходов к увеличению плотности трехфазной границы является снижения размера частиц исходных порошков [127, 128]. Дополнительный положительный эффект снижения размера зерен оксида никеля — лучшая спекаемость полученного композита даже при низких температурах, приводящая, в частности, к снижению механических напряжений, возникающих при спекании. С другой стороны, резкое снижение размера частиц, используемых для изготовления электродных слоев, может привести к резкому изменению свойств материалов и характеристик электрода. Склонность к агломерации, наличие поверхностно-модифицированных слоев и быстрая скорость микроструктурных изменений при рабочих условиях ТОТЭ влияют на процедуру приготовления электродов и их поведение.

Как было показано в разделе 2.2.2.1, используемый порошок оксида никеля является однофазным, средний размер зерна составляет около 13 нм по данным РСА и ПЭМ. Теоретически, использование такого наноразмерного порошка должно приводить к существенному улучшению характеристик анодного слоя. При этом было показано, что при использовании этого порошка в отработанной методике изготовления электродов приводит к растрескиванию слоя [100]. Фотография функционального анодного слоя, в состав которого входит наноразмерный порошок оксида никеля после нанесения и сушки показана на рисунке 4.12.

Было показано, что трещины, образовавшиеся в процессе сушки, не могут быть удалены с помощью последующих высокотемпературных отжигов. Слои такого вида не могут быть использованы в МЭБ по причине плохой связности

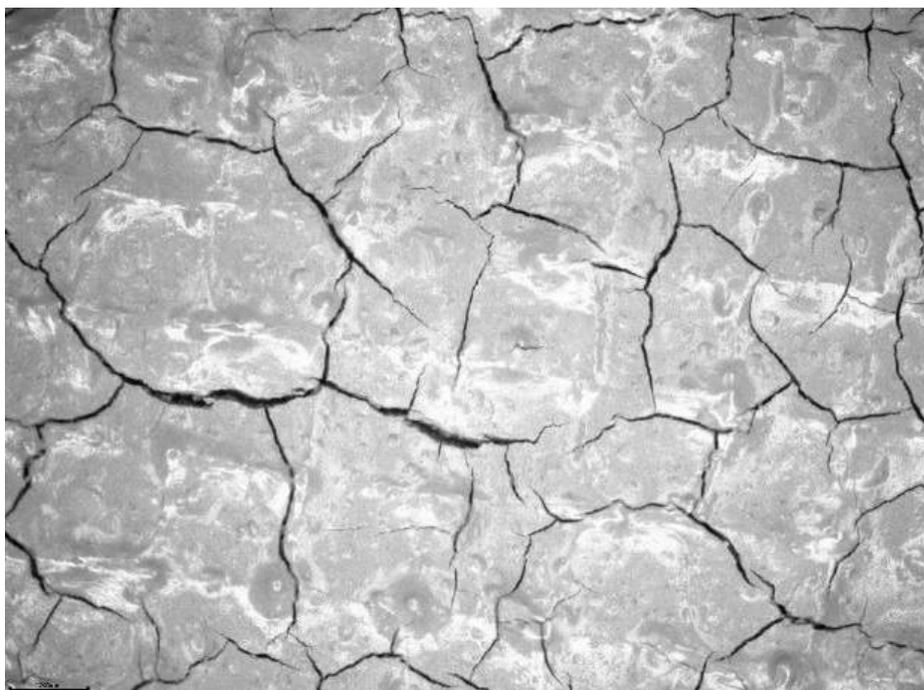


Рис. 4.12: Фотография функционального анодного слоя, в состав которого входит наноразмерный порошок оксида никеля после нанесения и сушки

и больших трещин. При использовании порошков оксида никеля с микронным и субмикронным размером частиц описанный эффект не наблюдается. Таким образом мы можем сделать вывод, что он связан с морфологическими особенностями наноразмерного порошка.

Данные особенности были исследованы методом ПЭМ ВР. Изображение показано на рисунке 4.13

Из изображения, что частицы материала имеют структуру "ядро-оболочка". Предполагается, что аморфное ядро толщиной около 5 нм образовано сверхстехиометрическим кислородом и адсорбированной водой.

Для удаления адсорбированных частиц были приготовлены порошки, прошедшие отжиг в воздушной атмосфере при температурах 300, 500, 700, 900, 1000 и 1100 °C в течении 1 часа. Все порошки были исследованы методами РФА и РФС. Сравнение рентгеновских спектров исходного порошка и порошка, прошедшего отжиг при температуре 1100 °C приведено на рисунке 4.14.

Из рисунка видно, что фаза оксида никеля остается стабильной во всем исследуемом температурном режиме отжигов. Также видно, что рентгеновские пики, полученные от отожженного порошка заметно уже, что, как следует из формулы Шеррера [89, 90], свидетельствует о росте размера зерна.



Рис. 4.13: Изображение частиц наноразмерного оксида никеля, полученное методом ПЭМ ВР

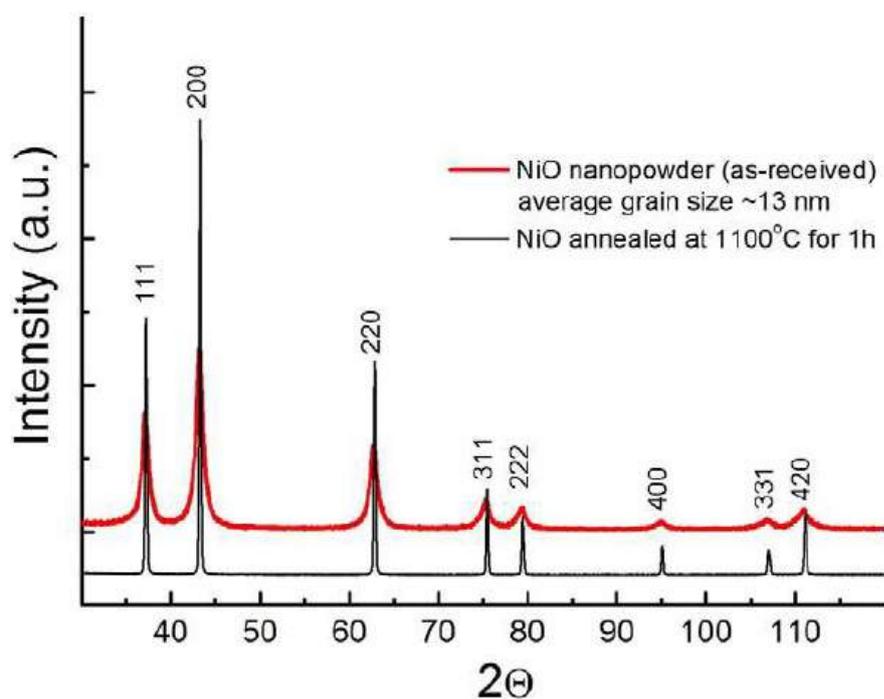


Рис. 4.14: Сравнение рентгеновских спектров исходного порошка и порошка, прошедшего отжиг при температуре 1100 °C

Предположение о наличии в аморфной оболочке частиц, адсорбированных из газовой фазы, было проверено с помощью исследований методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС). Зависимость содержания сверхстехиометрического кислорода от температуры отжига порошка показано

на рисунке 4.15.

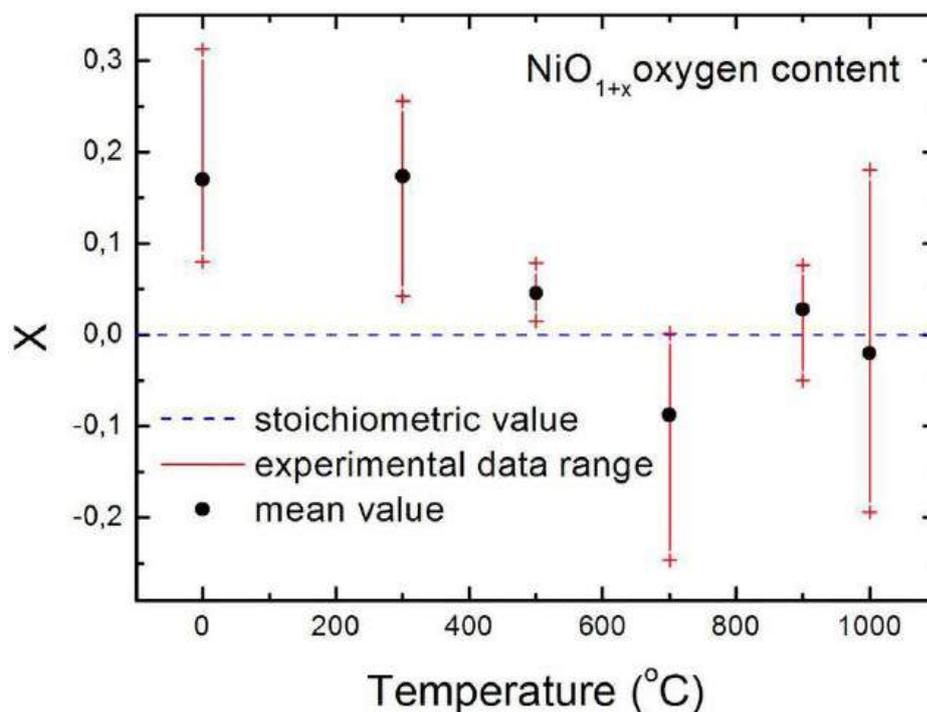


Рис. 4.15: Зависимость содержания сверхстехиометрического кислорода от температуры отжига порошка NiO

Из зависимости видно, что содержание сверхстехиометрического кислорода падает с ростом температуры предварительного отжига и становится не существенным при температурах выше 500 °C. При следующей температуре 700 °C разница между содержанием кислорода в порошке и стехиометрическим составом составляет значение, меньшее чем статистическая погрешность измерения методом ЭДРС.

Для устранения неопределенности, вызванной большой погрешностью метода ЭДРС при исследовании содержания легких элементов были проведены уточняющие исследования методом ТГА. Исходный порошок NiO был исследован в атмосферах воздуха, аргона и технической смеси водорода и аргона, содержащей 4 об. % водорода. Во время измерения в аргоне также измерялся масс-спектрометрический сигнал. Результаты исследования представлены на рисунке 4.16.

Из графика видно, что зависимости массы, полученные в атмосферах аргона и воздуха совпадают с точностью до инструментальной погрешности измерительноно прибора. Этот результат свидетельствует о том, что в составе порошка

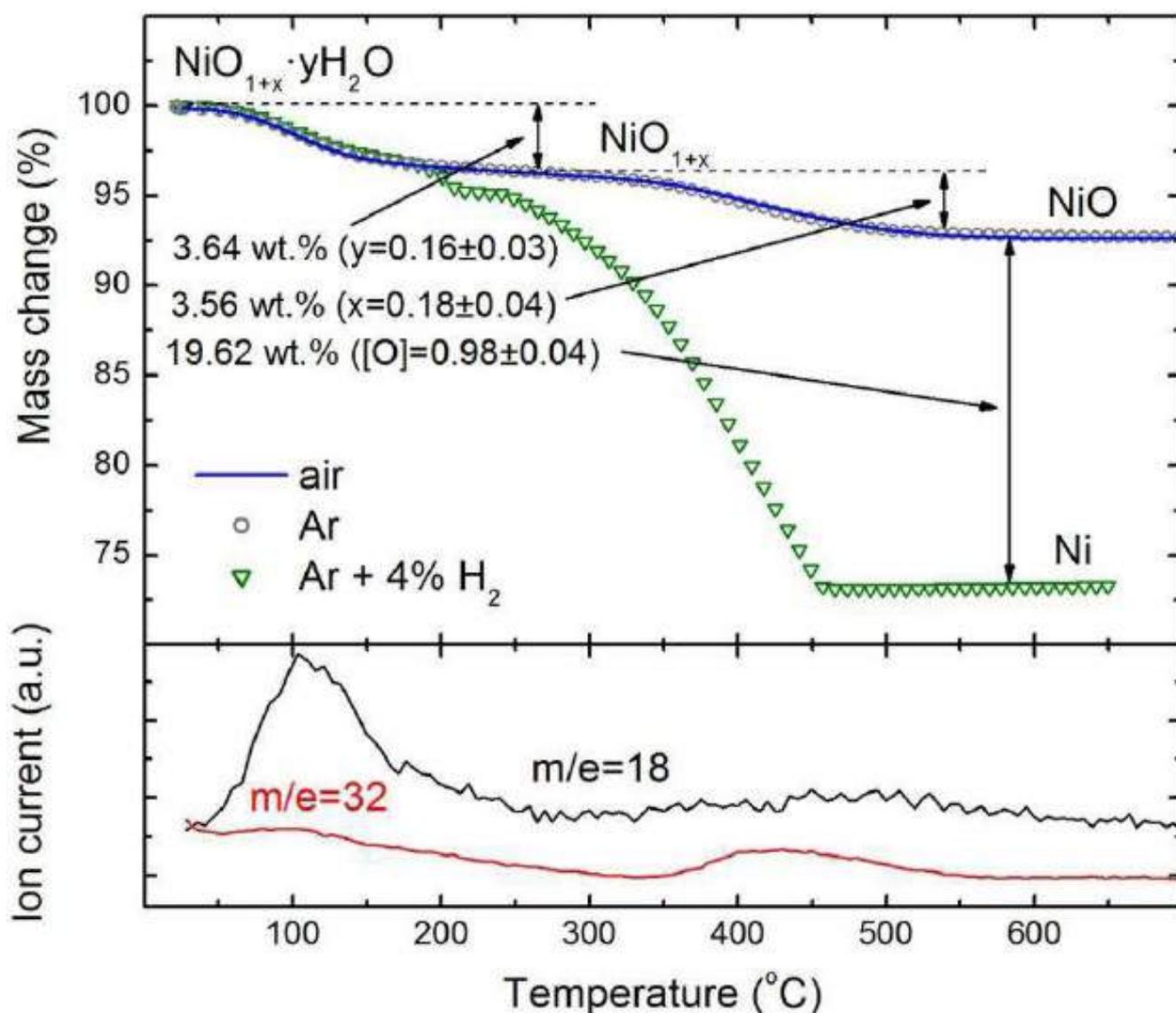


Рис. 4.16: Результат исследований исходного порошка NiO методом ТГА (сверху) в различных атмосферах, а также самые сильные пики масс-спектрометрического сигнала (внизу) при исследованиях в атмосфере аргона

отсутствуют органические адсорбаты, которые сгорели бы в воздухе и остались стабильны в атмосфере аргона.

Также наблюдаются два температурных интервала особенно интенсивной потери веса образца. Масс-спектрометрический сигнал показывает, что первый шаг потери массы в температурном диапазоне 60-200 °C с потерей 3.6% массы отвечает процессу дегидратации. Из потери массы на этом этапе можно вычислить содержание воды. На формульную единицы NiO приходится  $(0.16 \pm 0.03)$  молекул воды.

Второй шаг потери массы по масс-спектрометрическому сигналу отвечает

потере кислорода. Он происходит в температурном диапазоне 300-600 °C. Мы видим четкий пик  $m/e = 32$  на результатах измерения масс-спектрометра в этом интервале. Расчет содержания сверхстехиометрического кислорода показывает, что на каждую формульную единицу приходится  $0.18 \pm 0.04$  атомов кислорода.

В случае анализа данных полученных с использованием водород-содержащей газовой смеси, выход сверхстехиометрического кислорода сопряжен с полным восстановлением оксида никеля до металлического никеля. Мы можем использовать этот результат как репер для вычисления полного содержания кислорода в составе.

Результаты исследований методами ПЭМ ВР, ЭДРС и ТГА отлично соотносятся с результатами измерений методом КРС. Спектры КРС, полученные от порошков, отожженных при различных температурах, показаны на рисунке 4.17

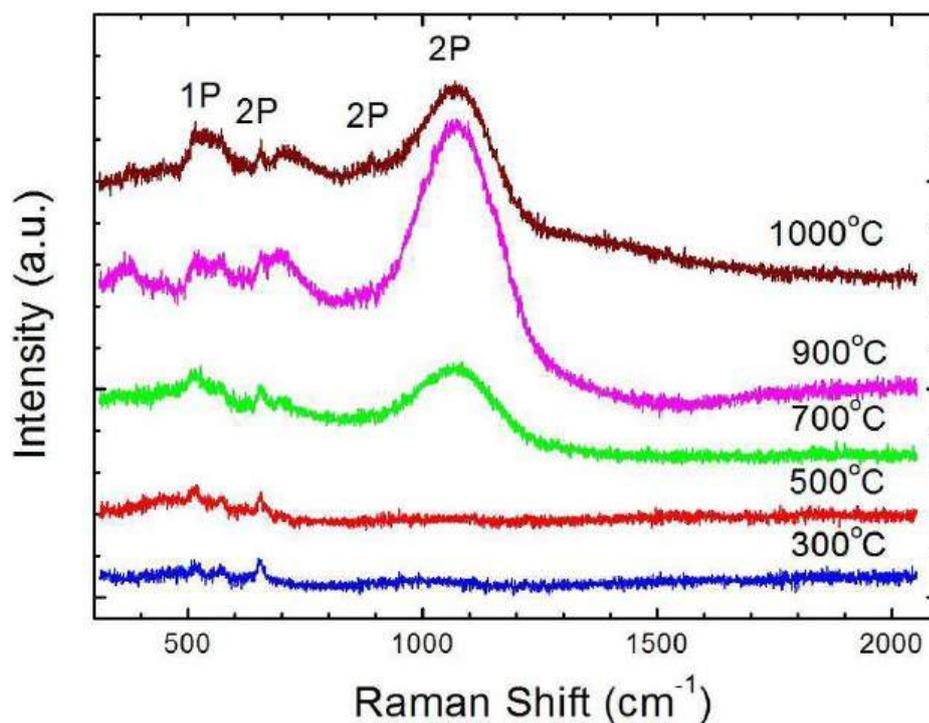


Рис. 4.17: Спектры КРС, полученные от порошков, отожженных при различных температурах

Из графиков видно, что для порошков, отожженных при температурах 300-500 °C характерные пики оксида никеля практически не различимы. К примеру, на этих графиках не различим сильный пик  $1100 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующий двух-

фононному рассеянию. Этот результат подтверждает предположение о наличии аморфных поверхностных слоев, образованных внедренными молекулами воды и атомами кислорода.

Первый спектр КРС, на котором хорошо различимы пики оксида никеля был получен от порошка, отожженного при температуре  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , когда удалены все адсорбаты (рисунки 4.16,4.15).

Морфология отожженных порошков была исследована методом СЭМ. СЭМ-изображения представлены на рисунке 4.18.

Из СЭМ-изображений видно, что отжиг при температуре  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  позволяет практически сохранить субмикронный размер частиц, но при этой температуре уже заметен рост размера зерен. Интенсивный рост размера зерна начинается при отжигах выше температуры  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Из данных, полученных методом ТГА видно, что температура  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  является достачной для удаления всех адсорбатов из газовой фазы. По этой причине температура  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  была выбрана в качестве температуры для предварительного отжига порошка оксида никеля для изготовления функционального анодного электрода, поскольку она позволяет сохранить субмикронный размер частиц порошка оксида никеля, необходимы для оптимизации микроструктуры, связанной с максимизацией плотности трехфазной границы, на которой происходят токогенерирующие электродные процессы. Температура  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  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.

**4.2.1.2.2 Функциональный анодный слой** Функциональный анодный слой изготавливался из композита с составом  $\text{NiO}/10\text{Sc}1\text{CeSZ} = 40/60$  мас.%. Порошок NiO проходил предварительный отжиг при температуре  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  в воздушной атмосфере в течении 1 часа (раздел 4.2.1.2.1). СЭМ-изображение порошка NiO после отжига при  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа показано на рисунке 4.19.

После термообработки размер частиц оксида никеля составляет 50-100 нм, что является сравнимым с размерами частиц порошка  $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$  (рисунок 2.9). Для приготовления композиционной смеси функционального слоев навески NiO и  $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$  подвергались совместному помолу в планетарной мельница с ис-

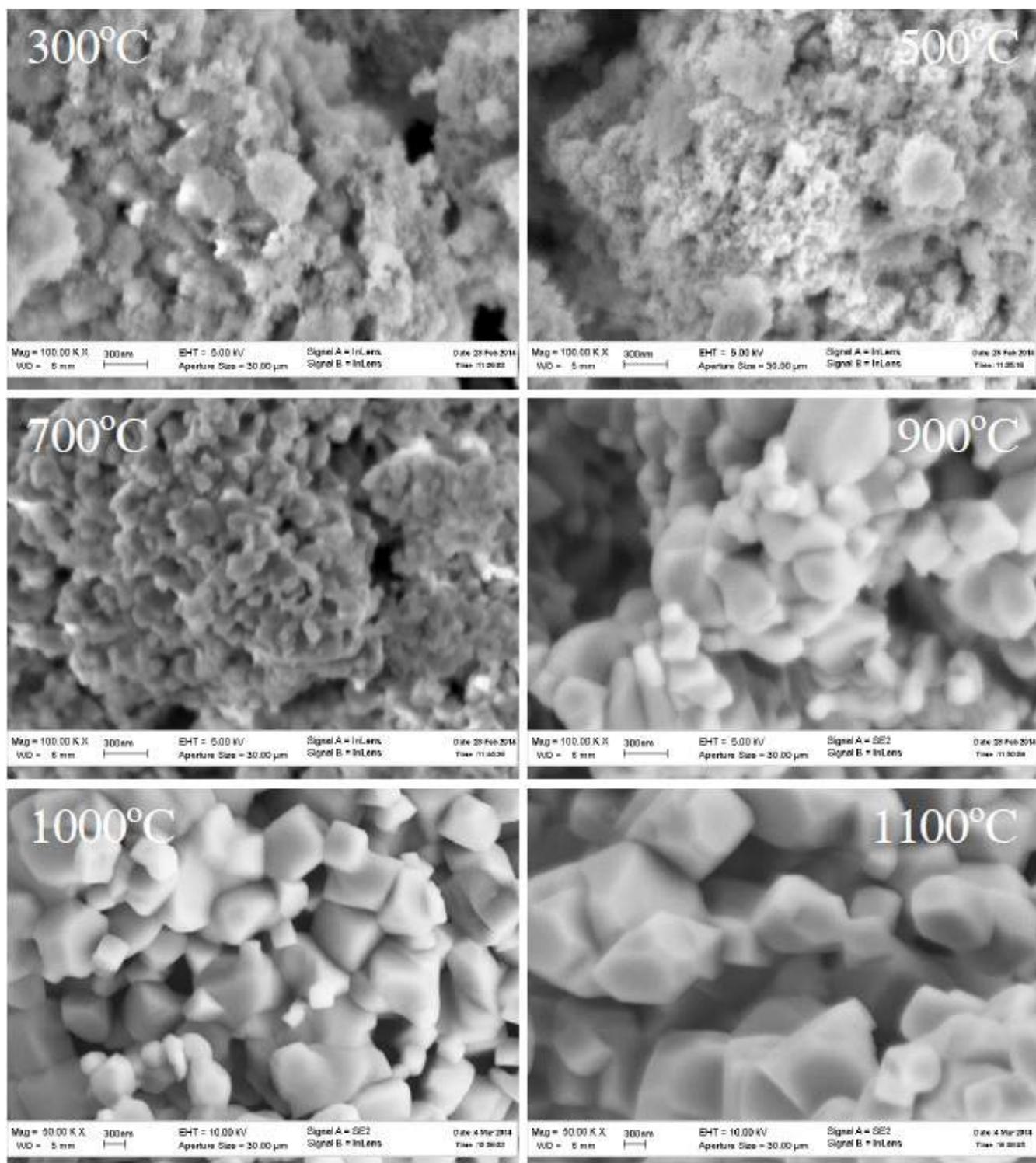


Рис. 4.18: СЭМ-изображения порошков оксида никеля, отожженных в воздушной атмосфере при различной температуре

пользованием мелющих шаров диаметром 3 мм с последующей гомогенизацией в миксере.

Из полученного композита была приготовлена электродная паста на базе органического связующего с соотношением порошок:связующее = 1:0.4. Это со-

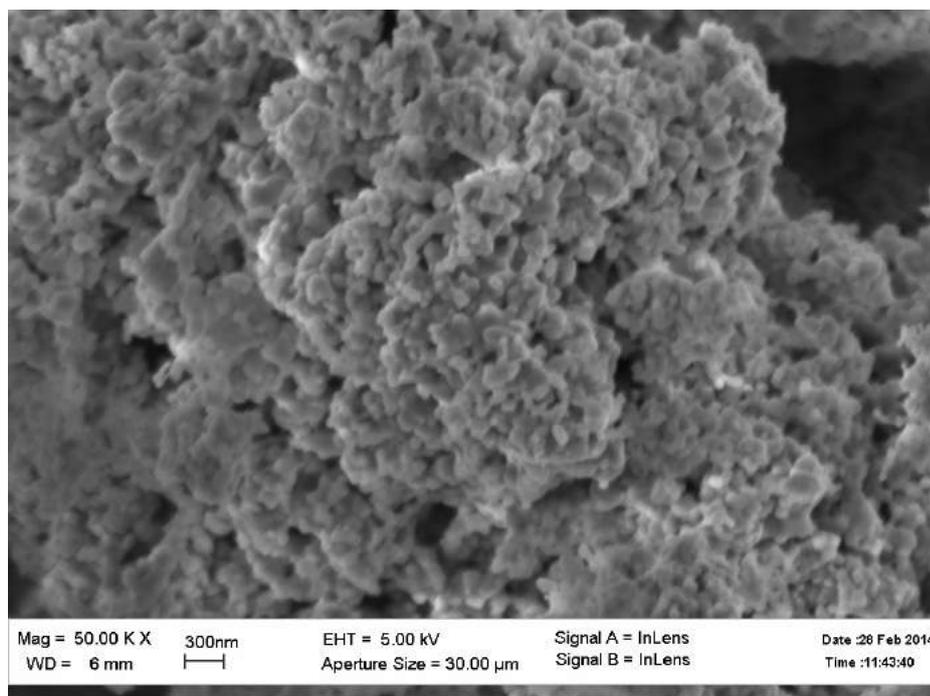


Рис. 4.19: СЭМ-изображение порошка NiO, отожженого при температуре 650 °C отношение было оптимизировано ранее [85].

**4.2.1.2.3 Токосъемный анодный слой анодный слой** Токосъемный анодный слой изготавливался из композита с составом NiO/10Sc1CeSZ = 60/40 мас.%. Порошок NiO проходил предварительный отжиг при температуре 900 °C в воздушной атмосфере в течении 1 часа (раздел 4.2.1.2.1).

Для повышения газопроницаемости токосъемного слоя анодов обычно используют порообразователи, при сгорании которых в электродном слое формируется система магистральных пор. На рисунках 2.12 и 2.13 приводятся СЭМ-изображения порошков рисового и картофельного крахмала соответственно. Эти материалы рассматривались для использования в этом качестве. Частицы картофельного крахмала (рисунок 2.13) имеют широкое распределение по размерам; при этом присутствуют отдельные частицы размером до 70 микрон, что существенно превышает толщину токосъемного слоя. Частицы рисового крахмала имеют форму неправильных многогранников, средний размер которых составляет 3-5 мкм. Этот размер хорошо подходит для создания развитой системы магистральных пор.

Для определения оптимального количества рисового крахмала, вводимого

в токосъемный слой анода, была приготовлена серия образцов с содержанием крахмала 0, 5, 7.5, 10, 12.5 и 15 мас.% [129]. СЭМ-изображения поперечного сечения анодного электрода с содержанием крахмала 0, 5, 10 и 15% представлены на рисунке 4.20.

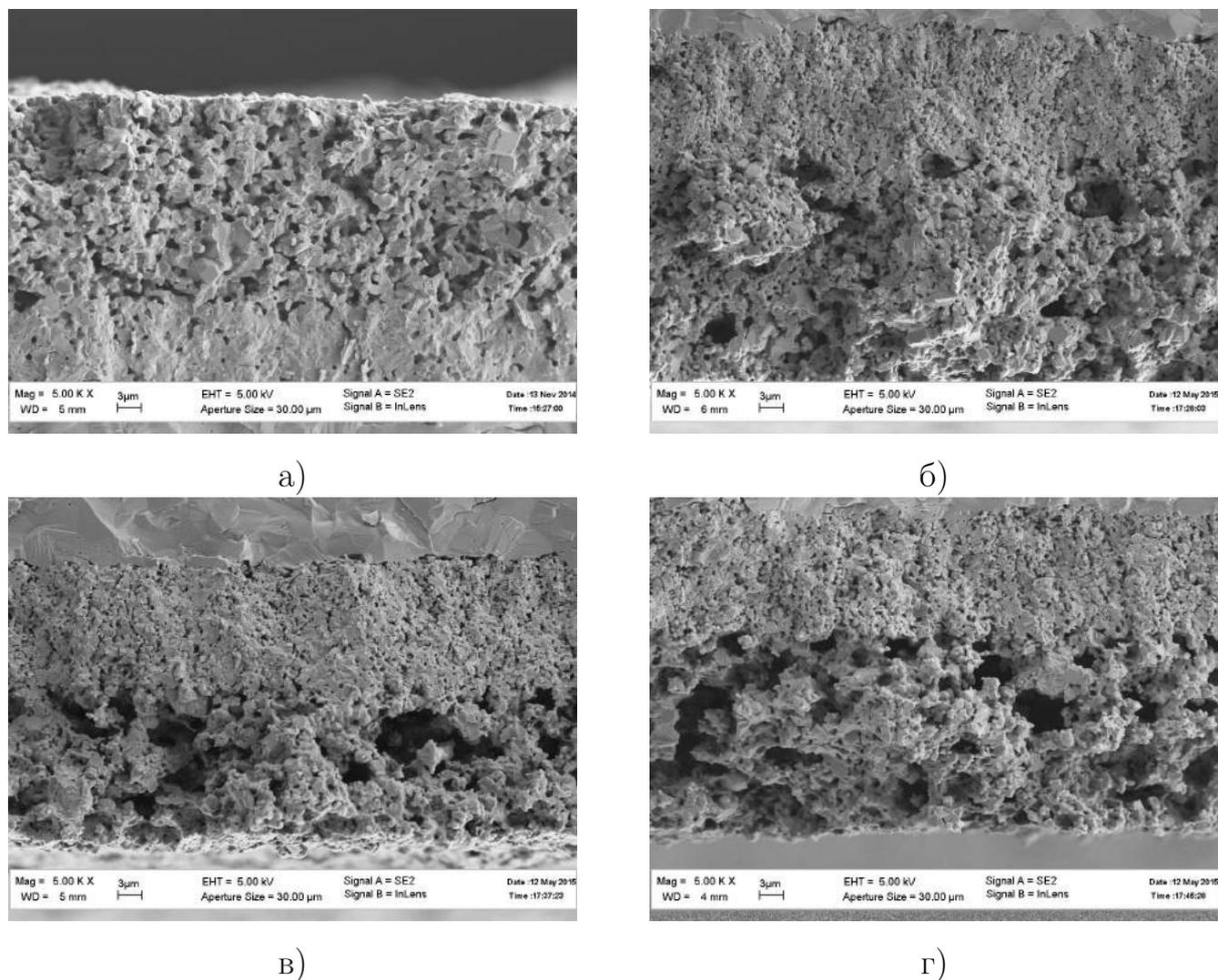


Рис. 4.20: СЭМ-изображения образцов с разным массовым содержанием рисового крахмала в токосъемном анодном слое: а — 0%, б — 5%, в — 10%, г — 15%

Из рисунков видно, что в исходном образце, изготовленном без использования порообразователя, присутствует развитая система пор с характерным размером около 1 мкм (рисунок 4.20а). При добавлении 5 мас.% рисового крахмала (рисунок 4.20б) наряду с мелкой пористостью появляются крупные поры размером до 5 мкм, однако система крупных пор не является связной. Увеличение доли рисового крахмала до 10 мас.% (рисунок 4.20в) приводит к появлению связной развитой системы магистральных пор. При дальнейшем увеличении

содержания крахмала до 15% (рисунок 4.20г) происходит рост как доли, так и среднего размера крупных пор, что может приводить к резкому ухудшению механических и электропроводных свойств токосъемного слоя. По этой причине оптимальное массовое содержание рисового крахмала в токосъемном слое анодного электрода ТОТЭ составляет около 10% массы. Смесь порошков NiO, 10Sc1CeSZ и крахмала проходила совместный помол в планетарной мельнице, а затем гомогенизировалась в двухосевом миксере.

Из полученного композита была приготовлена электродная паста на базе органического связующего с соотношением порошок:связующее = 1:0.5. Это соотношение было оптимизировано ранее [85].

Таким образом, общая конструкция слоев МЭБ, приготовленного методом совместного спекания электродов при пониженной температуре представлена на рисунке 4.21.

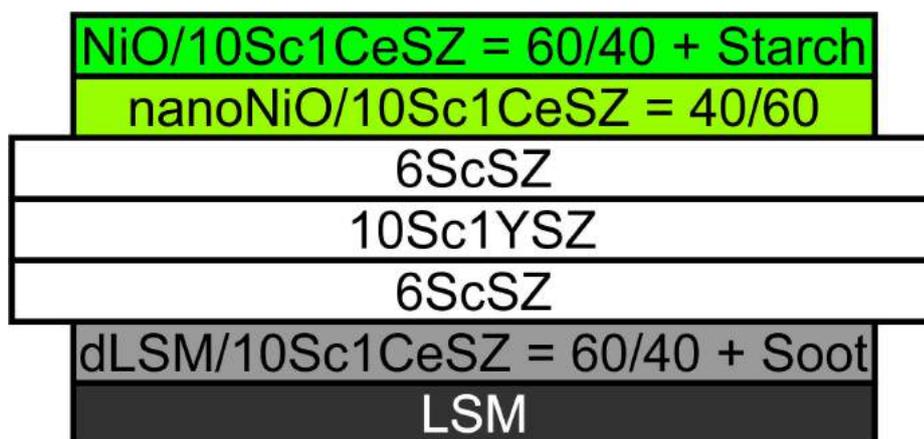


Рис. 4.21: Общая конструкция слоев МЭБ, приготовленного методом совместного спекания электродов при пониженной температуре

#### 4.2.1.3 Выбор режима термообработки

В случае использования метода совместного спекания особенно важным становится выбор режима термообработки. Дело в том, что оптимальная температура спекания анодного и катодного электродов существенно отличается, а при использовании метода совместного спекания требуется привести эти температуры к одной.

Для оптимизации стадии нагрева в ходе выбора режима высокотемпературного отжига МЭБ рисовый крахмал, канальная сажа и органическое связующее

были исследованы методом термогравиметрического анализа. Измерения проводились в воздушной атмосфере при скорости нагрева 2 К/мин.

На рисунках 4.22 и 4.23 представлены температурные зависимости массы и ее первой производной в случае исследования рисового крахмала и сажи методом ТГА соответственно.

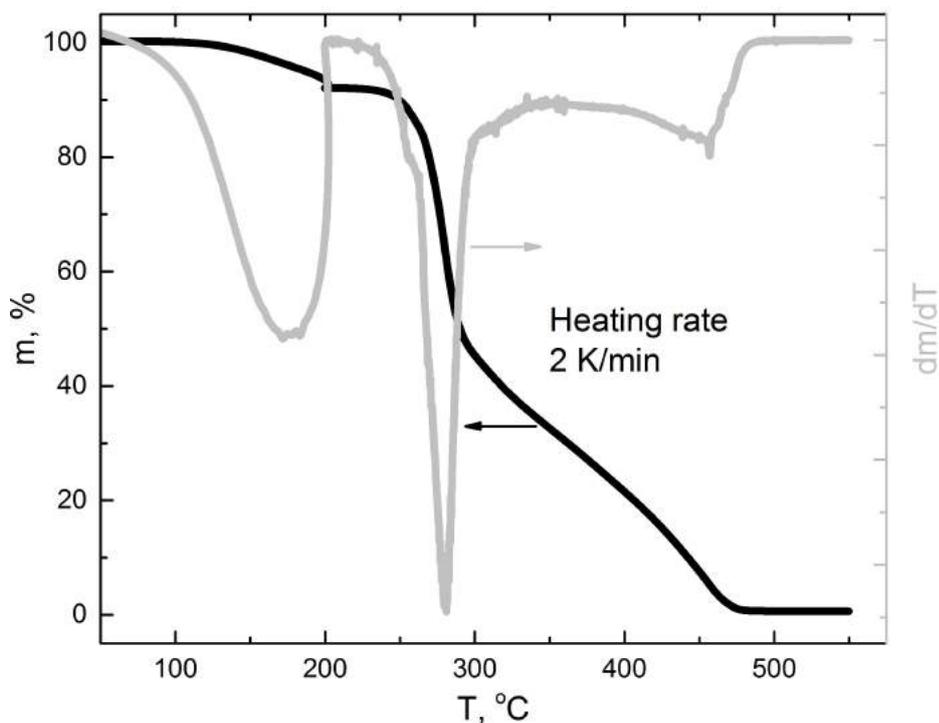


Рис. 4.22: Результат исследований рисового крахмала методом ТГА

Для полного сжигания рисового крахмала требуется температура не ниже 480  $^{\circ}\text{C}$ . При этом можно выделить 3 этапа потери массы. Незначительное изменение массы при нагреве до 200  $^{\circ}\text{C}$ , вероятно, объясняется потерей сорбированной воды. Компоненты крахмала интенсивно сгорают в температурном интервале от 250 до 300  $^{\circ}\text{C}$  и менее интенсивно — от 300 до 480  $^{\circ}\text{C}$ .

Канальная сажа полностью сгорает при нагреве до 720  $^{\circ}\text{C}$ . Потеря массы начинается при температуре около 375  $^{\circ}\text{C}$  и далее процесс набирает скорость до 600  $^{\circ}\text{C}$ .

На рисунке 4.24 представлены термогравиметрические данные по сгоранию связующего Heraeus V006-A. Основная потеря массы происходит в температурном диапазоне от 100 до 250  $^{\circ}\text{C}$ . Оставшиеся 10% массы сгорают в интервале до 400  $^{\circ}\text{C}$ .

Суммарная зависимость массы всех органических компонентов МЭБ в со-

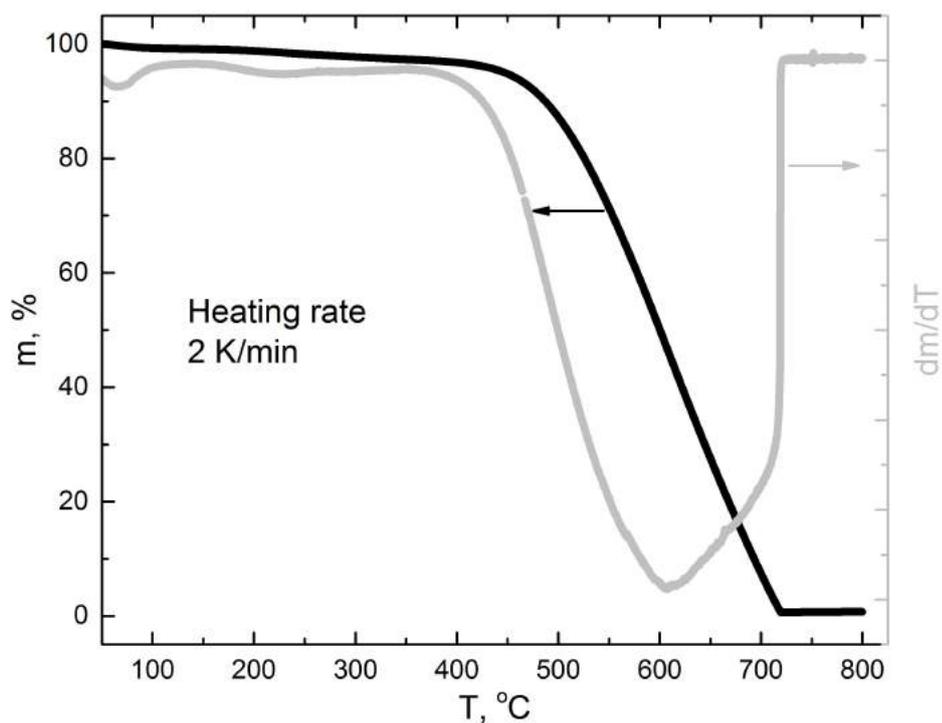


Рис. 4.23: Результат исследований канальной сажи методом ТГА

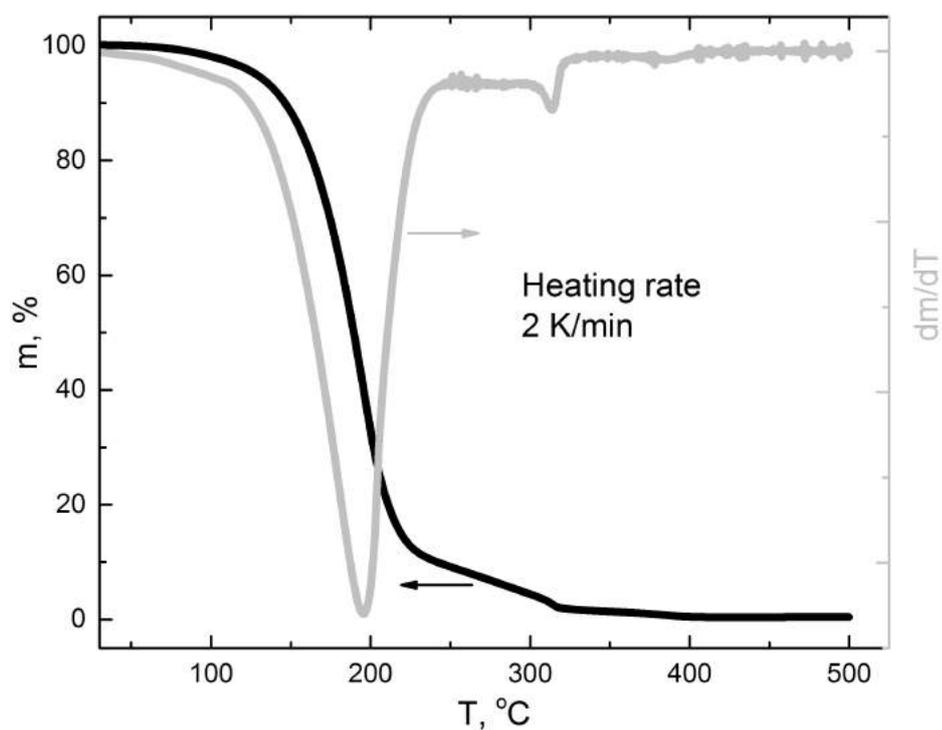


Рис. 4.24: Результат исследований органического связующего Heraeus-V006A методом ТГА

ответствующих массовых пропорциях показана на рисунке 4.25.

По результатам термогравиметрического анализа был определен оптимальный режим нагрева во время высокотемпературного отжига мембранно-

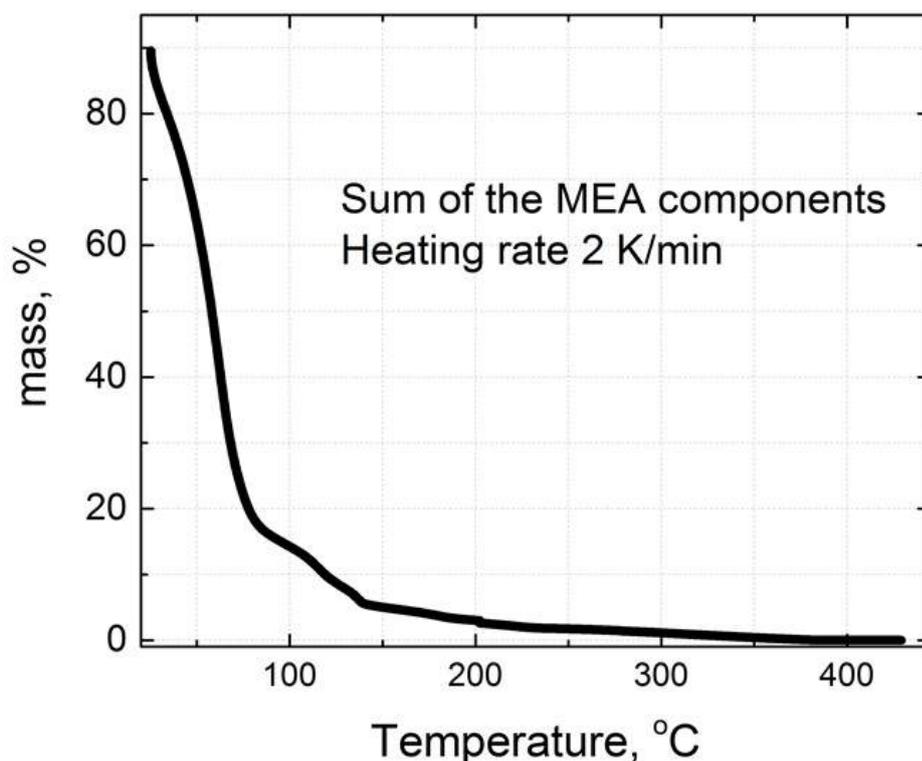


Рис. 4.25: Суммарная зависимость массы всех органических компонентов МЭБ в соответствующих массовых пропорциях

электродных блоков ТОТЭ. Первый этап нагрева до 250 °C проводился с высокой скоростью за 1 час, поскольку летучие компоненты связующего Heraeus V-006A предварительно удаляются во время сушек на воздухе при 130 °C, которые проходят после нанесения каждого из 4х электродных слоев. Для удаления тяжелой компоненты органического связующего, а также порошков порообразователей: рисового крахмала и канальной сажи, нагрев до температуры 750 °C производился со скоростью 100 К/час.

Наиболее важным параметром высокотемпературного отжига при совместном спекании электродов становится выбор максимальной температуры термообработки. В случае использования метода последовательного спекания электродов температура отжига анодов, как правило, лежит в области выше 1300 °C, что позволяет сформировать хорошо спеченный кермет, обеспечивающий в рабочих условиях ТОТЭ достаточную плотность трехфазной границы в сочетании с хорошей прочностью.

Предварительные исследования показали, что при снижении температуры формирования анодного электрода ниже 1170 °C, электрохимические характеристики ТОТЭ демонстрируют быструю деградацию, объясняемую, очевидно,

низкой плотностью сформированных электродных слоев и, как следствие, ухудшением электропроводящих свойств и возможным ухудшением локальных контактов. Температура формирования катодных слоев существенно ограничена возможностью химического взаимодействия катодного материала с материалом твердоэлектролитной мембраны и, как правило, не должна превышать  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Использование катион-дефицитного манганита лантана-стронция позволяет существенно подавить такое взаимодействие. Однако, как видно из рисунка 4.26, повышение температуры спекания выше  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит к заметному снижению пористости композитного функционального слоя катода. По этой причине для повышения температуры формирования катодных слоев требуется обязательное введение порообразователей.

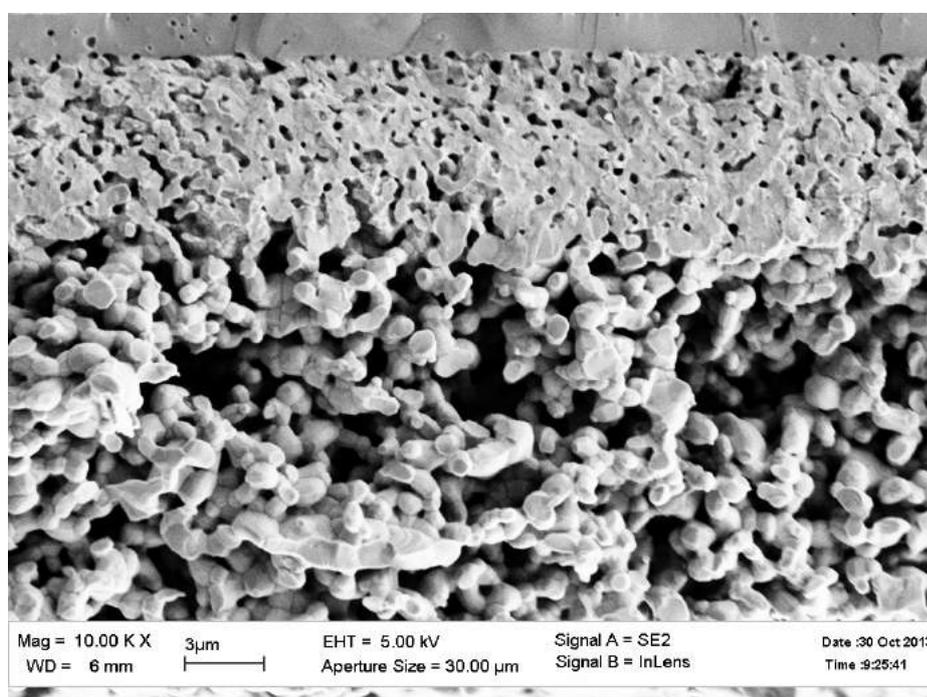


Рис. 4.26: СЭМ-изображение катодного электрода ТОТЭ, приготовленного без использования порообразователей и спекенного при температуре  $1155\text{ }^{\circ}\text{C}$

Как видно из рисунков 4.27 и 4.28, использование 15% массы канальной сажи в качестве порообразователя в композите функционального слоя катода позволяет существенно повысить долю пор при спекании вплоть до температуры  $1170\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Температура  $1170\text{ }^{\circ}\text{C}$  была выбрана в качестве оптимальной температуры высокотемпературного отжига для совместного спекания электродов ТОТЭ.

По результатам термогравиметрического анализа порообразователей и свя-

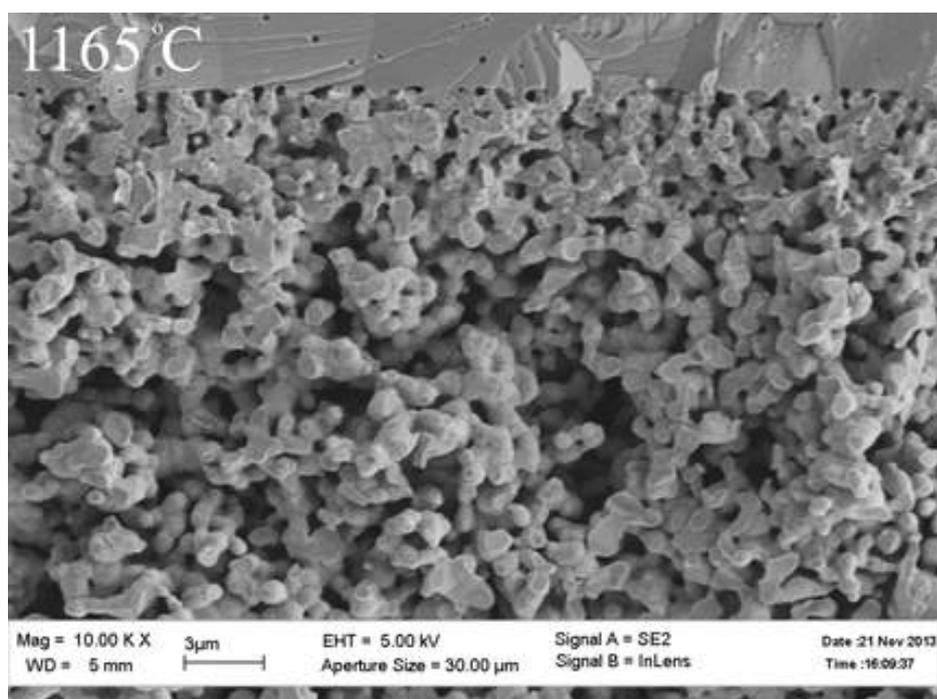


Рис. 4.27: СЭМ-изображения катодного электрода ТОТЭ, приготовленного с применением порообразователей и спеченного при температуре 1165 °C

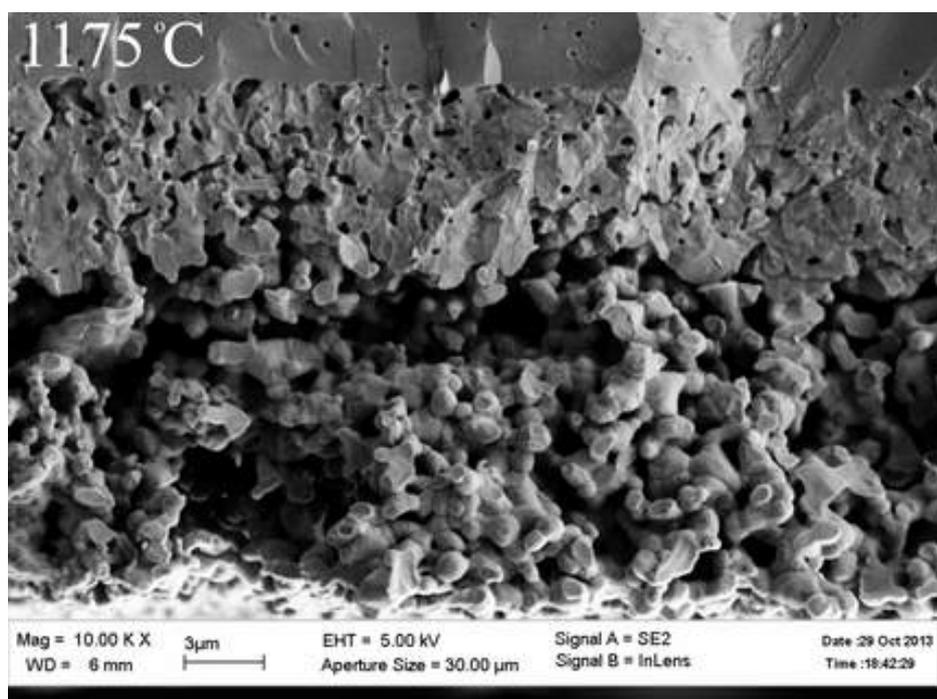


Рис. 4.28: СЭМ-изображения катодного электрода ТОТЭ, приготовленного с применением порообразователей и спеченного при температуре 1175 °C

зующего, а также по результатам оптимизации температуры финального отжига был построен оптимальный режим высокотемпературного отжига МЭБ ТОТЭ. Зависимость температуры отжига от времени показана на рисунке 4.29.

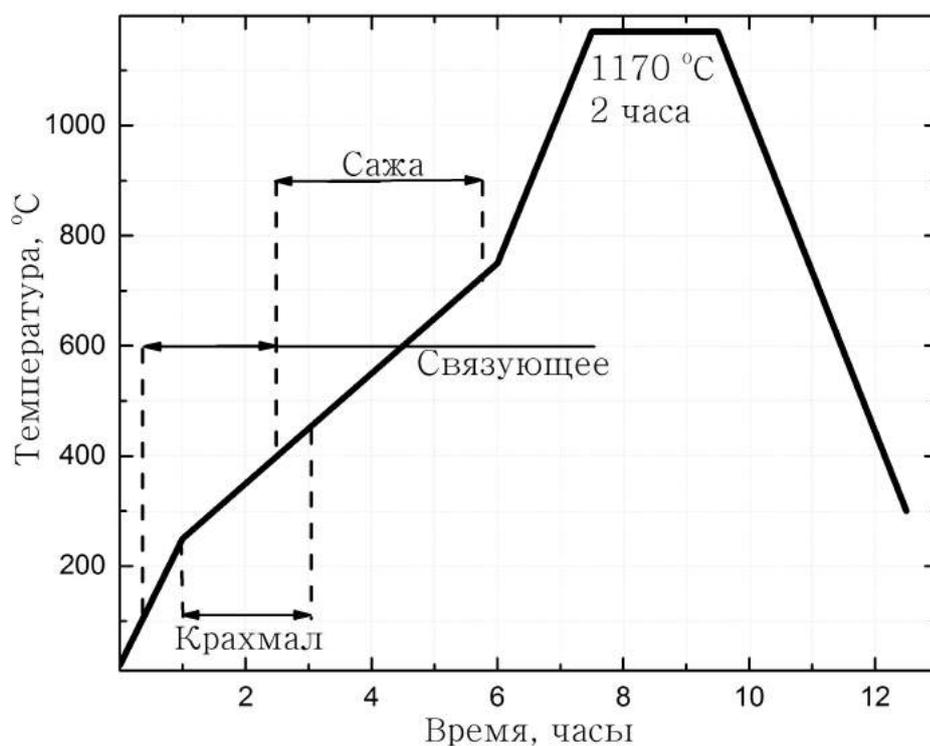


Рис. 4.29: Режим высокотемпературной обработки МЭБ ТОТЭ

## 4.2.2 Микроструктурные и электрохимические характеристики

После оптимизации морфологии исходных материалов, состава электродных композитов и режима температурной обработки была изготовлена серия мембранно-электродных блоков ТОТЭ методом совместного спекания электродов. Фотографии образцов МЭБ ТОТЭ приведены на 4.30.

### 4.2.2.1 Микроструктурные исследования

Поперечное сечение модельных образцов было исследовано методом сканирующей электронной микроскопии. СЭМ-изображение показано на рисунке 4.31.

Из рисунка видно, что слои имеют равномерную толщину. Функциональный катодный слой имеет толщину около 10 мкм, а токосъемный – около 20 мкм. Анодный электрод состоит из функционального и токосъемного слоев толщиной около 20 мкм каждый.

На рисунках 4.32 и 4.33 приводятся СЭМ-изображения отдельно катода и анода соответственно, полученные при большем увеличении.



Рис. 4.30: Фотографии мембранно-электродных блоков ТОТЭ, изготовленных методом совместного спекания электродов

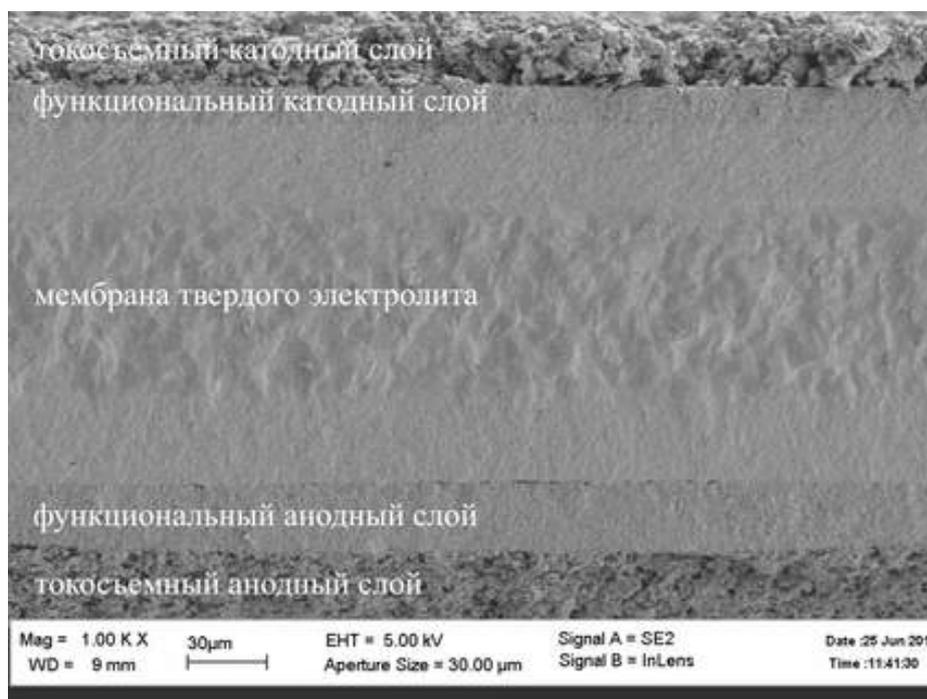


Рис. 4.31: СЭМ-изображение поперечного сечения МЭБ ТОТЭ, изготовленного методом совместного спекания электродов

Как сами электродные слои, так и межфазные границы достаточно хорошо спечены. В токосъемных слоях электродов имеется развитая система магни-

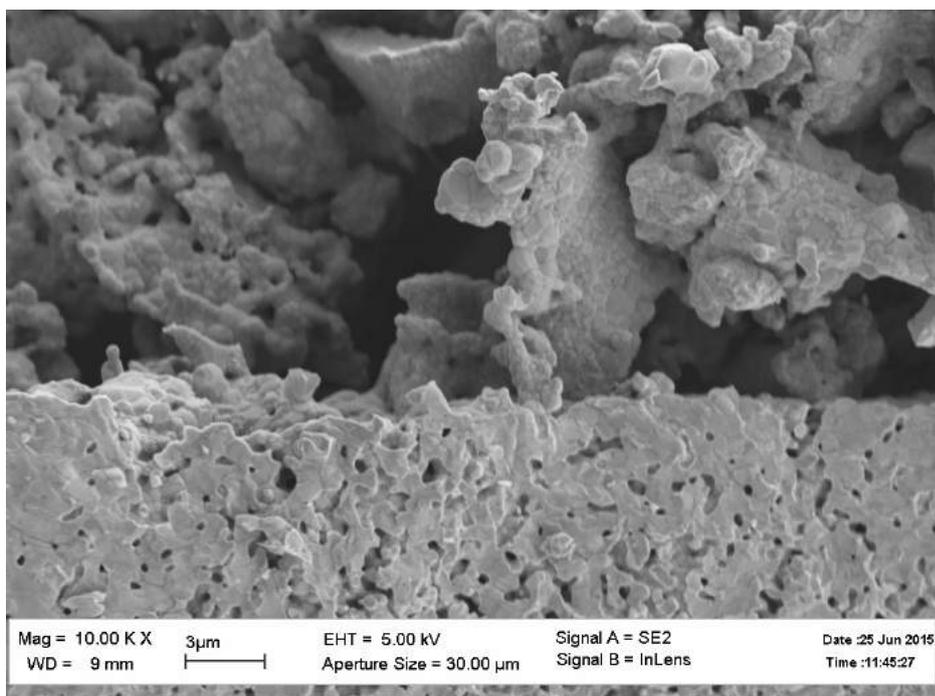


Рис. 4.32: СЭМ-изображение катодного электрода МЭБ ТОТЭ, изготовленного методом совместного спекания электродов

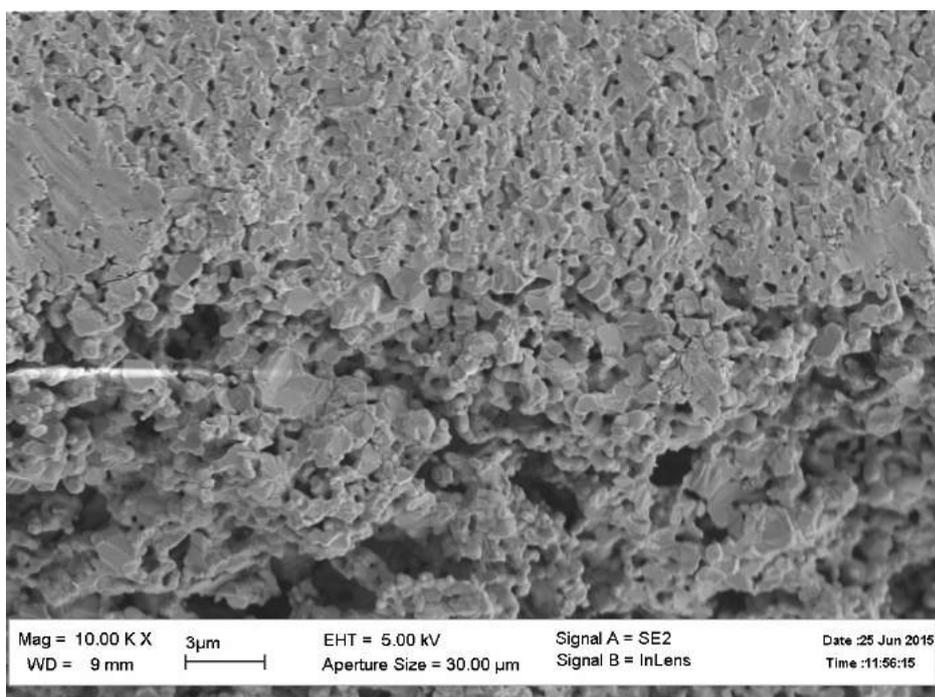


Рис. 4.33: СЭМ-изображение анодного электрода МЭБ ТОТЭ, изготовленного методом совместного спекания электродов

стральных 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 объем пор может быть недостаточным.

#### 4.2.2.2 Электрохимические испытания

Электрохимические характеристики мембранно-электродных блоков, изготовленных методом совместного спекания электродов, исследовались при  $850\text{ }^\circ\text{C}$ . Топливная смесь состояла из водорода и азота с парциальными давлениями 0.5 атм. В качестве окислительной смеси использовалась смеси кислорода и азота с парциальным давлением кислорода 0.21 атм (искусственный воздух) и 0.5 атм. Вольтамперные и мощностные характеристики МЭБ ТОТЭ показаны на рисунке 4.34.

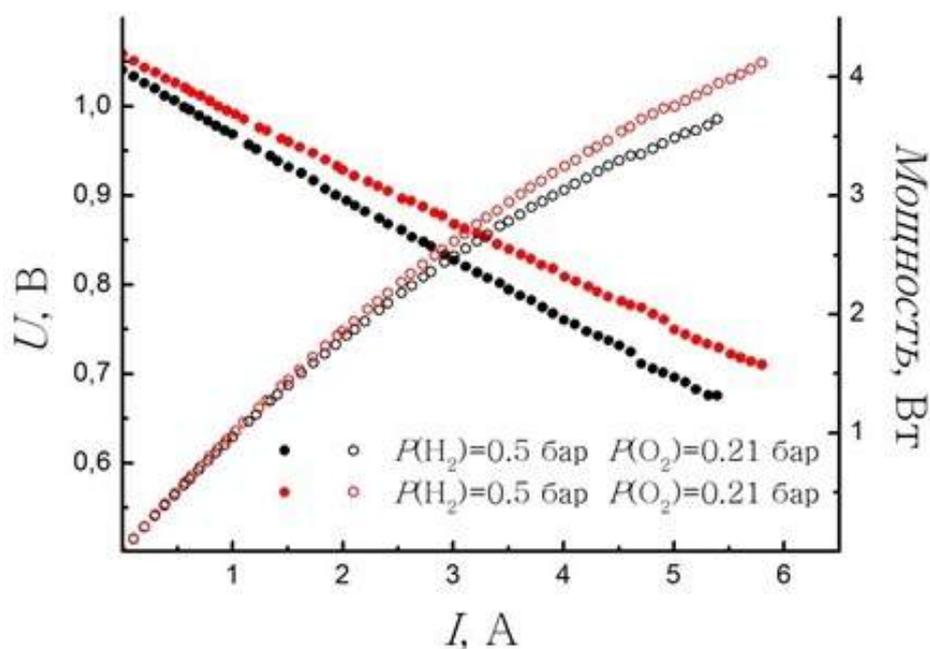


Рис. 4.34: Вольтамперная и мощностная характеристики МЭБ ТОТЭ, изготовленного методом совместного спекания электродов

При использовании воздуха в качестве окислителя максимальная мощность, снимаемая с МЭБ, составила свыше 3.6 Вт (удельная мощность  $225\text{ мВт/см}^2$ ). Стоит обратить внимание, что данное значение снимаемой мощности было достигнуто при напряжении 0.7 В, а сопротивление подводящих проводов и особенности измерительной станции не позволили пройти через максимум мощности. При использовании более богатой окислительной смеси снимаемая мощ-

ность превышает 4.2 Вт (260 мВт/см<sup>2</sup>). Заметное улучшение электрохимических характеристик при повышении парциального давления кислорода, вероятно, объясняется наличием диффузионных затруднений на катоде топливного элемента.

Для определения составляющих полного сопротивления МЭБ ТОТЭ в тех же рабочих условиях были исследованы годографы импедансного спектра. Некоторые результаты приведены на рисунке 4.35.

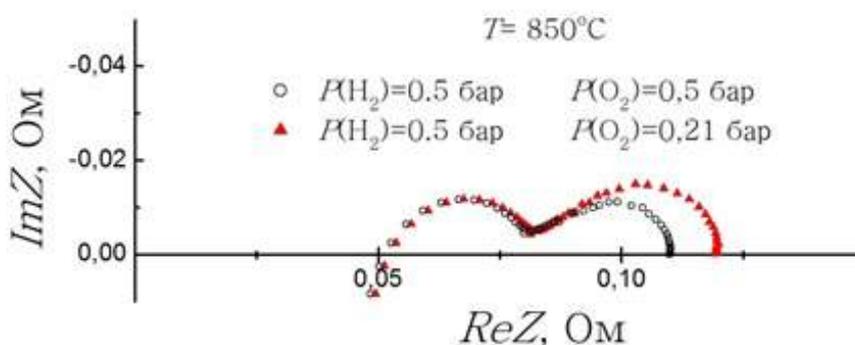


Рис. 4.35: Годографы импедансных спектров МЭБ ТОТЭ с электродами площадью 4x4 см<sup>2</sup>

Видно, что омическая часть импедансного спектра составляет около 0.05 Ом (0.8 Ом·см<sup>2</sup>), а поляризационная – 0.06 Ом (1.0 Ом·см<sup>2</sup>) в случае использования богатой окислительной смеси и около 0.07 Ом (1.1 Ом·см<sup>2</sup>) для искусственного воздуха. При этом следует отметить, что изменение парциального давления кислорода оказывает существенное влияние именно на низкочастотную часть годографа, обычно связываемую с диффузионным вкладом в поляризационное сопротивление. Это подтверждает ранее сделанное предположение о наличии диффузионных затруднений на катоде ТОТЭ.

Диффузионные затруднения связаны с избыточной плотностью функционального катодного подслоя, которая, в свою очередь, связана с повышением температуры термообработки выше значений, оптимальных для катодного электрода.

Микроструктура анодного электрода не оптимальна по причине термообработки при температуре, значительно отличающейся от оптимальной для анода. В результате этого зерна, входящие в состав электрода, не достаточно спечены. В процессе работы МЭБ токовая нагрузка приводит к значительному сниже-

нию среднего размера зерен NiO. В результате с течением времени значительно ухудшается транспорт через бесконечный кластер проводимости, образованный зернами оксида никеля. Это приводит к тому, что электрохимические характеристики МЭБ не стабильны на временах порядка нескольких суток.

С целью оптимизации полного внутреннего сопротивления и его стабильности и, как следствия, электрохимических характеристик МЭБ была проведена оптимизация режима совместного спекания электродов.

### **4.3 Оптимизация режима совместного спекания электродов МЭБ**

В данной главе представлены результаты оптимизации полного внутреннего сопротивления МЭБ и его стабильности за счет приближения температуры высокотемпературного отжига к оптимальной температуре спекания анодного электрода.

#### **4.3.1 Методика изготовления и исследования микро-структуры**

##### **4.3.1.1 Оптимизация анодного электрода**

В предыдущей главе отмечалось, что совместный высокотемпературный отжиг электродов МЭБ при температуре, близкой к оптимальной температуре спекания катодного электрода и, соответственно, температуре, значительно ниже, чем оптимальная температура спекания анодного электрода, приводит к не оптимальной микроструктуре анода. Зерна NiO, прошедшие термообработку при температуре 1170 °C не достаточно спечены, при токовой нагрузке происходит значительное снижение размера зерен. В результате значительно ухудшается транспорт через кластер проводимости, образованный зернами NiO. Это приводит к тому, что электрохимические характеристики МЭБ не стабильны на временах порядка нескольких суток.

С целью оптимизации поляризационного сопротивления МЭБ и его стабильности по времени температура совместного спекания электрода была поднята

до значения  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$  — температуры, близкой к оптимальной для анодного электрода. Состав анодного электрода при этом не претерпевал изменения.

Сравнение микроструктуры анодного электрода, прошедшего термообработку при температурах  $1170$  и  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$  показано на SEM-изображениях на рисунке 4.36.

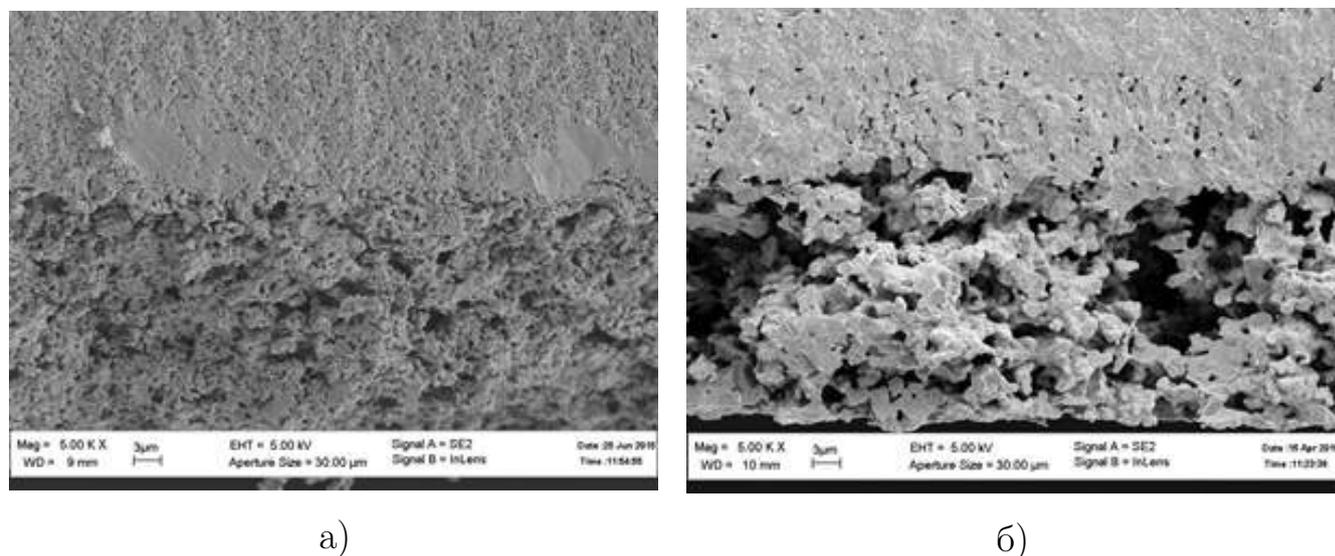


Рис. 4.36: SEM-изображения анодного электрода МЭБ, прошедшего высокотемпературный отжиг при температурах а)  $1170\text{ }^{\circ}\text{C}$  и б)  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$

Из SEM-изображений видно, что при повышении температуры высокотемпературного отжига от  $1170$  до  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$  плотность функционального анодного подслоя значительно повышается. Это приводит к тому, что значительно повышается плотность трехфазной границы, на которой протекает анодная электрохимическая реакция. В результате падает поляризационное сопротивление реакции и, как следствие, полное внутреннее сопротивление электрода и МЭБ в целом.

Помимо этого, повышение плотности электрода приводит к увеличению стабильности кластера проводимости и, как следствие, повышению стабильности электрохимических характеристик во времени.

#### 4.3.1.2 Оптимизация катодного электрода

Повышение температуры финального высокотемпературного отжига от  $1170$  до  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит к тому, что необходимо существенно менять состав и конструкцию катодного электрода. Дело в том, что при температурах выше

1200 °C происходит интенсивное химическое взаимодействие катодного материала манганита лантана-стронция с анионным проводником стабилизированным диоксидом циркония. В результате взаимодействия образуются непроводящие фазы, значительно повышающие полное внутреннее сопротивление МЭБ.

В работе [130] было показано, что при исследовании взаимодействия в твердой фазе между различными составами катодного материала LSM и анионного проводника 8YSZ вторичные непроводящие фазы детектируются уже после отжига в течении 1 часа при температуре 1350 °C или после термообработки в течении 13 часов при 1200 °C. В результате взаимодействия формируются следующие непроводящие фазы:  $La_2Zr_2O_7$ ,  $SrZrO_3$ .

В работе [131] проводились исследования формирования фаз взаимодействия методами СЭМ и ЭДРС. Было показано, что вторичные фазы формируются после 120 часов при отжиге на температуре 1200 °C и уже после 1 часа на 1350 °C.

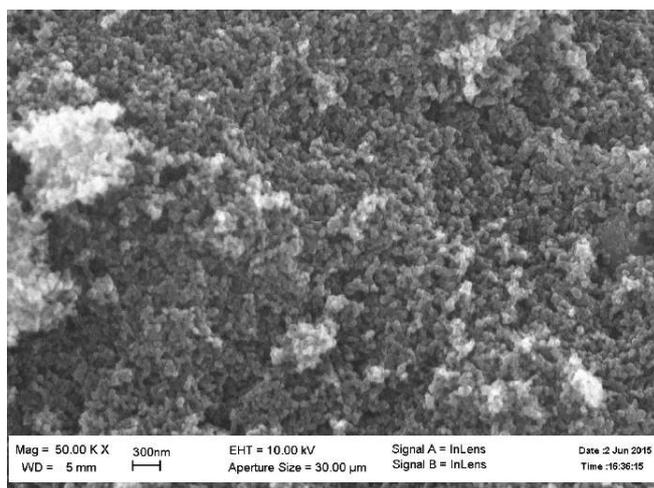
По этой причине анионный проводник в функциональном катодном подслое был заменен на оксид церия, допированный оксидом гадолиния (GDC, 80 мол.%  $CeO_2$  + 20 мол.%  $Gd_2O_3$ ). Из литературы не известно о фактах химического взаимодействия между LSM и GDC [132, 133].

Помимо этого изменения, непосредственно на мембрану анионного проводника до функционального катодного подслоя наносился дополнительный защитный подслой состава GDC для предотвращения взаимодействия катодного материала LSM и материала анионного проводника из мембраны.

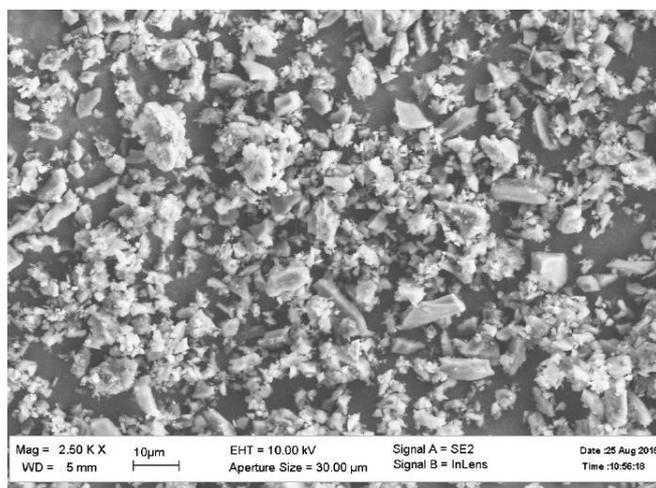
Для оптимизации микроструктуры функционального катодного слоя порообразователь канальная сажа была заменена на частицы активированного угля, имеющие существенно больший размер. Сравнение СЭМ-изображений частиц канальной сажи и активированного угля представлено на рисунке 4.37.

Из изображений видно, что частицы канальной сажи имеют размер около 100 нм, а частицы порошка активированного угля — около 3-5 мкм. Таким образом, частицы активированного угля лучше подходят для оптимизации микроструктуры катодного электрода, это становится особенно важно при финальной термообработке МЭБ при температуре 1350 °C.

Сравнение SEM-изображение катодного электрода, спеченного при температурах 1170 и 1350 °C показано на рисунке 4.38.

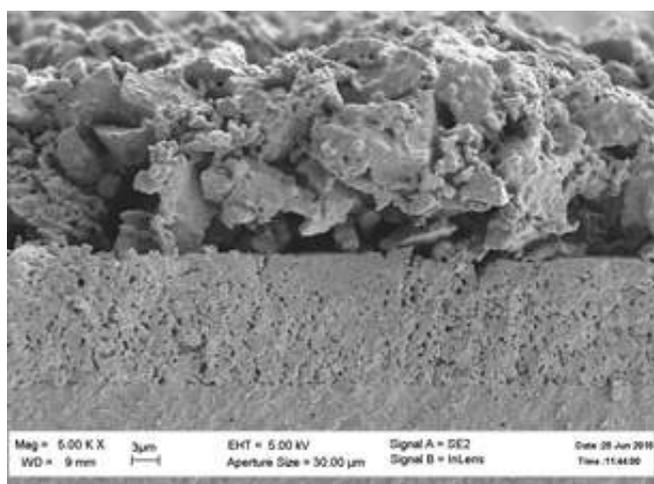


а)

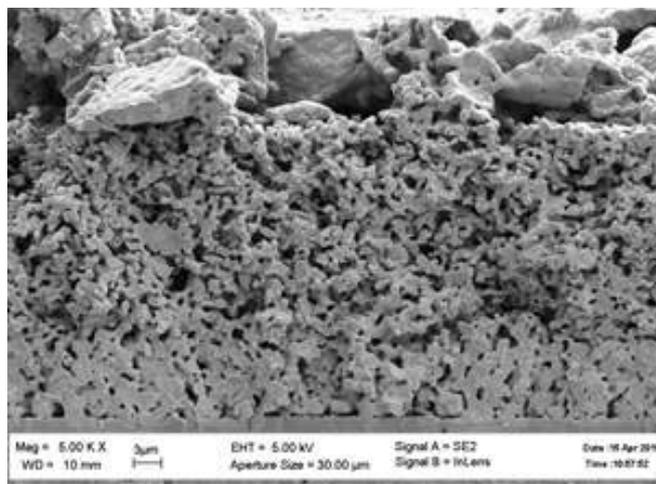


б)

Рис. 4.37: SEM-изображения частиц а) канальной сажи и б) активированного угля



а)



б)

Рис. 4.38: SEM-изображения катодного электрода МЭБ, прошедшего высокотемпературный отжиг при температурах а) 1170 °C и б) 1350 °C

Таким образом, общая конструкция слоев МЭБ, приготовленного методом совместного спекания электродов при оптимальной температуре представлена на рисунке 4.39.

#### 4.3.1.3 Оптимизация режима высокотемпературного отжига

Мембранно-электродные блоки проходили высокотемпературную обработку при температуре 1350 °C в течении 2 часов. После отжига проводилось охлаждение с выравнивающими отжигами при температурах 1200 и 1100 °C для

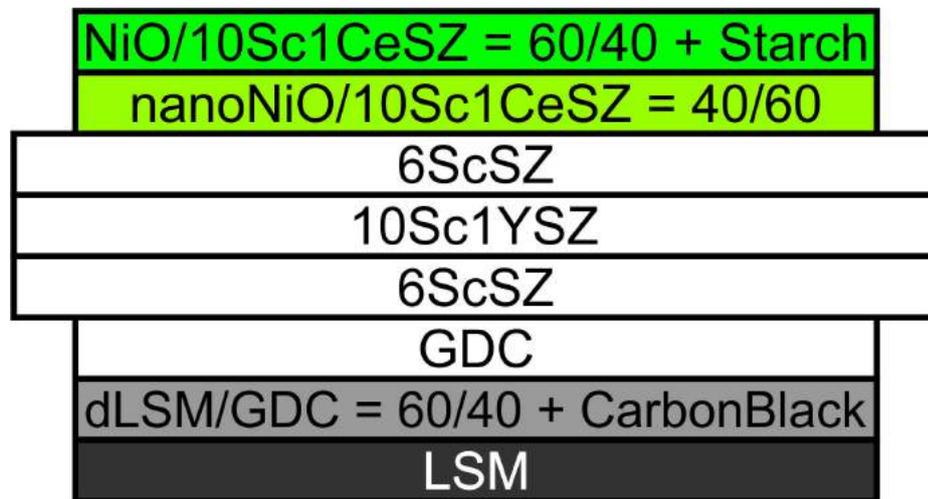


Рис. 4.39: Общая конструкция слоев МЭБ, приготовленного методом совместного спекания электродов при оптимальной температуре

снятия остаточных механических напряжений. Режим высокотемпературной обработки показан на рисунке 4.40.

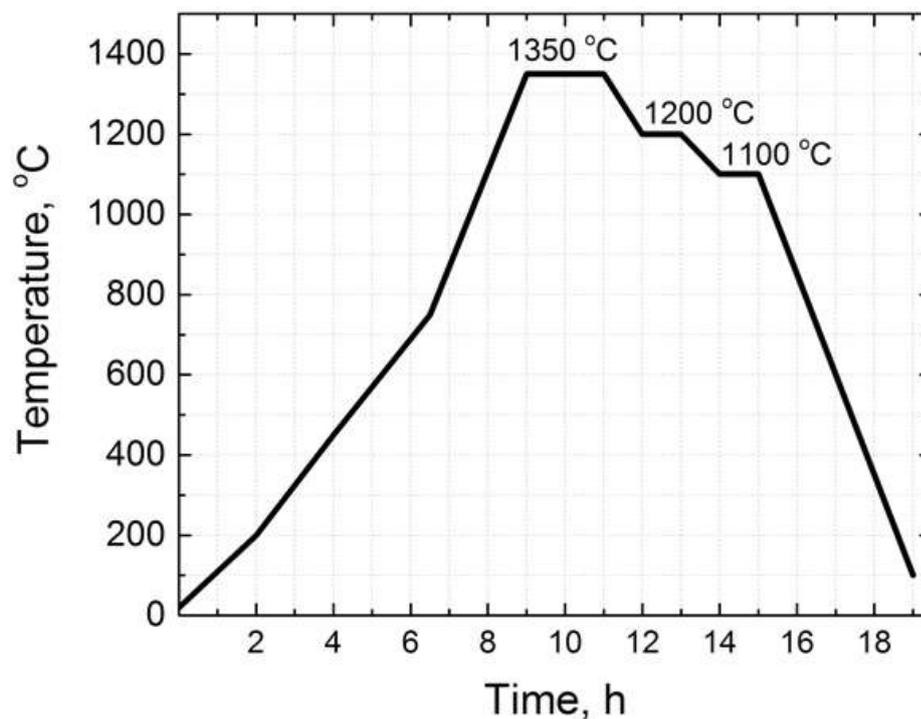


Рис. 4.40: Режим высокотемпературной обработки МЭБ

## 4.3.2 Электрохимические исследования

### 4.3.2.1 Исследование вольтамперных и мощностных характеристик

Вольтамперные и мощностные характеристики МЭБ показаны на рисунке 4.41. Исследования проводились при рабочей температуре  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В качестве окислителя использовался воздух, а в качестве топлива — смесь водорода и азота с равными парциальными давлениями. На рисунке показаны исходные характеристики, а также измерения после 100 часов работы МЭБ под токовой нагрузкой.

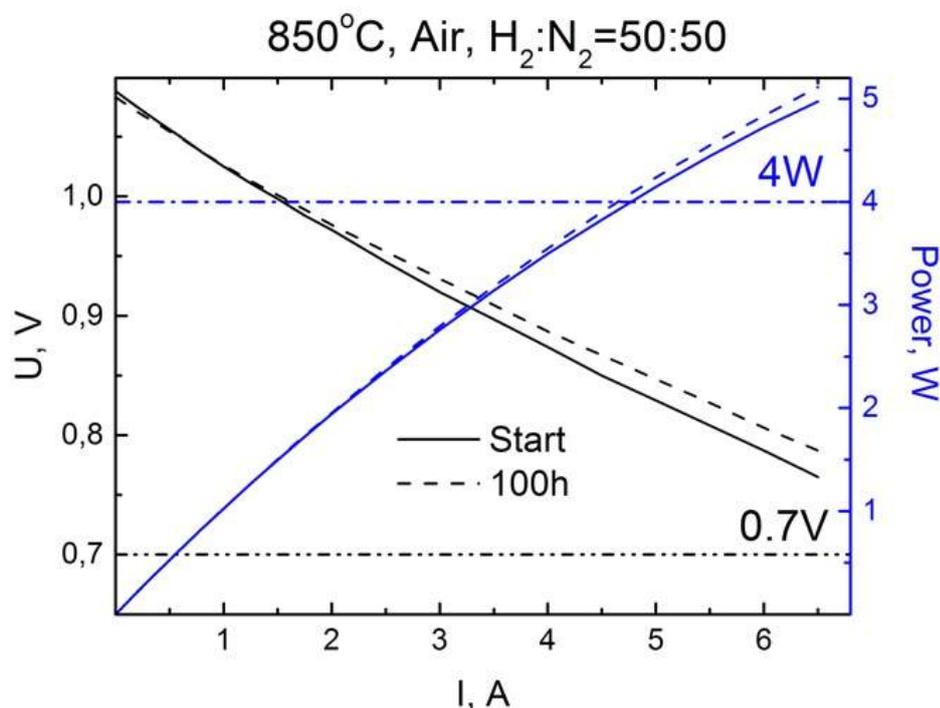


Рис. 4.41: Вольтамперные и мощностные характеристики МЭБ. Окислитель — воздух, топливо — смесь водорода и азота с равными парциальными давлениями, рабочая температура —  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$

Из характеристик видно, что плотность мощности при напряжении на элементе в  $0,78\text{ В}$  составляет  $320\text{ мВт/см}^2$ , аппроксимация до рабочего напряжения в  $0,7\text{ В}$  дает плотность снимаемой мощности в  $380\text{ мВт/см}^2$ .

Также мы можем наблюдать, что снимаемая с МЭБ мощность растет по истечении 100 часов — падает полное внутреннее сопротивление. Мы связываем этот результат со значительным снижением размера частиц оксида никеля в процессе работы МЭБ под токовой нагрузкой. В результате такого существенного снижения размера зерен существенно повышается плотность трехфазной

границы, что приводит к снижению поляризационного сопротивления анодного электрода.

Для проверки этого предположения были получены SEM-изображения поперечного сечения анодного электрода до и после работы в течении 100 часов. Соответствующие изображения показаны на рисунке 4.43.

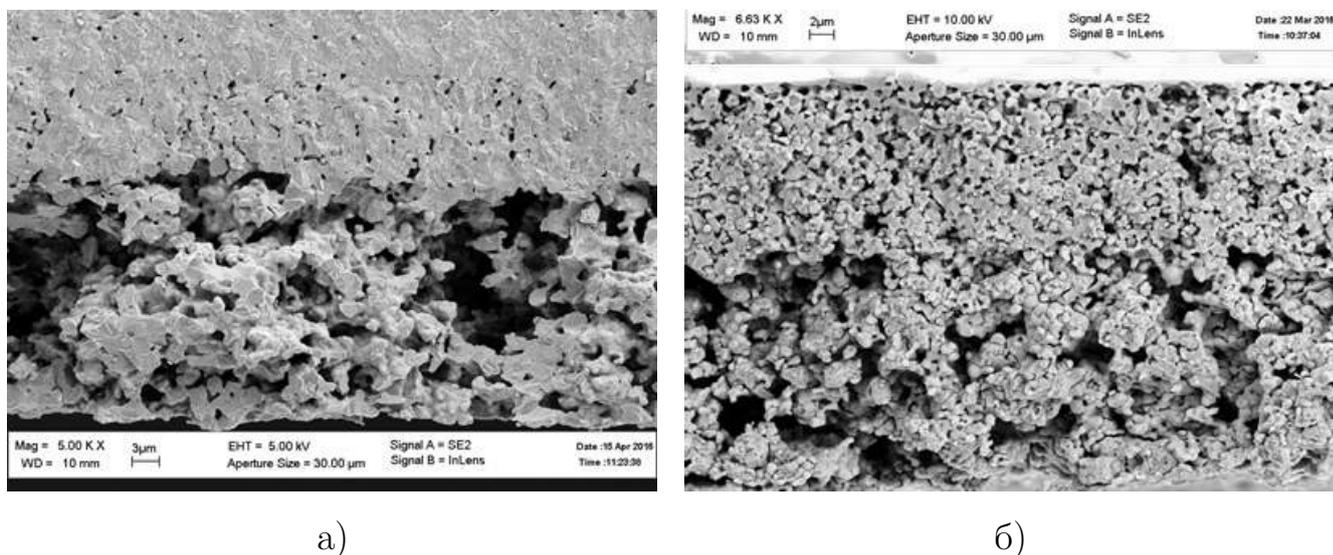


Рис. 4.42: SEM-изображения поперечного сечения анодного электрода до и после работы в течении 100 часов

Из рисунков видно, что размер частиц оксида никеля значительно уменьшился, что привело к существенному увеличению плотности трехфазной границы. Размер частиц стабилизированного диоксида циркония при этом остался постоянным.

Более подробное SEM-изображение поперечного сечения области на анодном электроде после краткосрочных ресурсных испытаний под токовой нагрузкой в течении 100 часов показано на рисунке 4.43.

#### 4.3.2.2 Исследование годографов импедансных спектров

С целью определения параметров для дальнейшей оптимизации полного внутреннего сопротивления МЭБ были измерены годографы импедансных спектров образца. Сравнение годографом импедансных спектров в начале краткосрочных ресурсных испытаний и после 100 часов работы под токовой нагрузкой показаны на рисунке 4.44.

Из приведенного сравнения годографов импедансных спектров видно, что

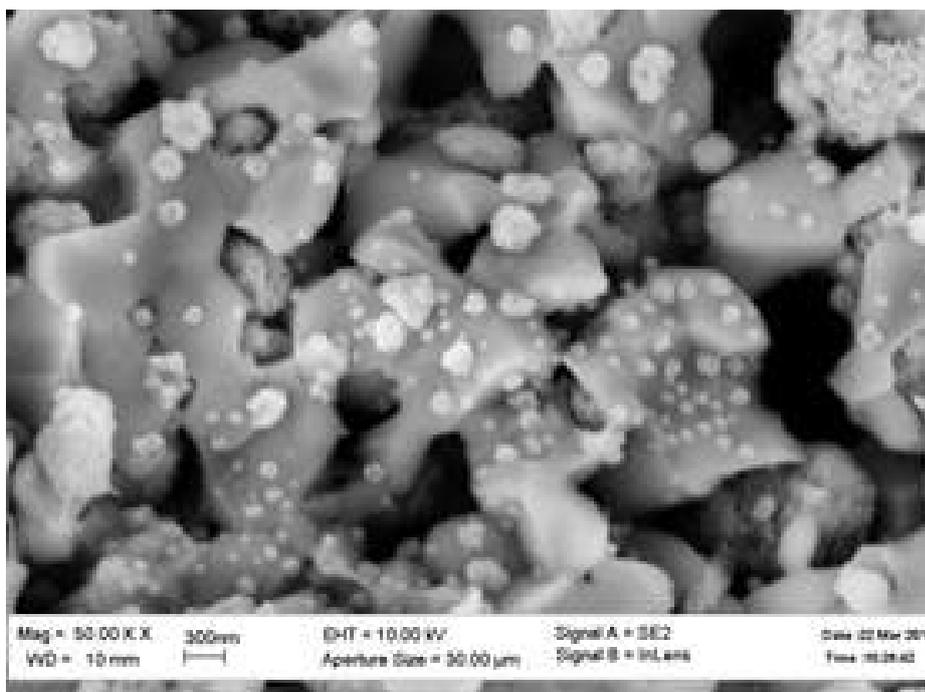


Рис. 4.43: Более подробное SEM-изображение поперечного сечения области на анодном электроде после краткосрочных ресурсных испытаний под токовой нагрузкой в течении 100 часов

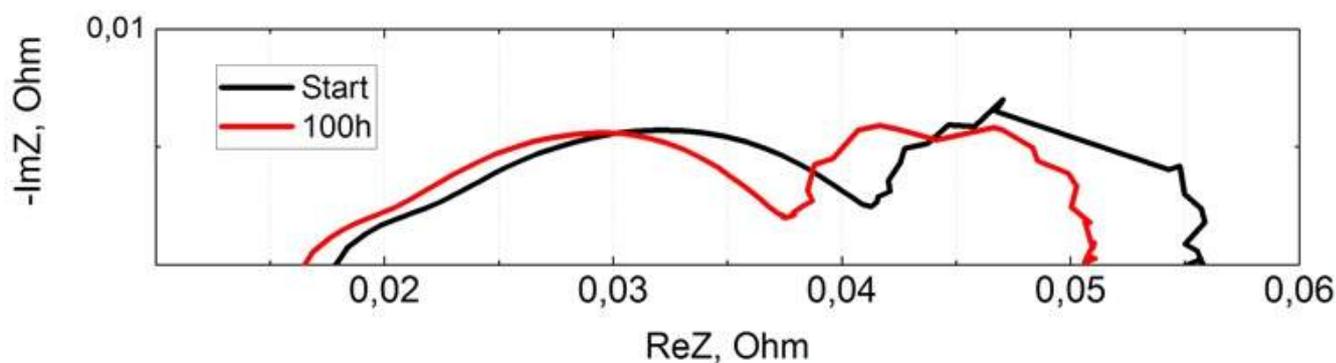


Рис. 4.44: Сравнение годографом импедансных спектров в начале краткосрочных ресурсных испытаний и после 100 часов работы под токовой нагрузкой

улучшение характеристик МЭБ после краткосрочных ресурсных испытаний произошло по двум основным причинам.

Во-первых, незначительно сократилась высокочастотная отсечка спектра — омическое сопротивление образца. Значение омического сопротивления сократилось от 0.018 Ом ( $0.288 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ ) до 0.017 Ом ( $0.264 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ ).

Во-вторых, заметно уменьшилось поляризационное сопротивление МЭБ, характеризующее работу электродов ГОТЭ. Поляризационное сопротивление из-

менилось от 0.037 Ом ( $0.592 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ ) до 0.033 Ом ( $0.528 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ ). Мы связываем указанное снижение с существенным снижением размера зерен оксида никеля в композиционном анодном электроде. В результате существенно растет плотность трехфазной границы и сокращается поляризационное сопротивление за счет уменьшения сопротивления реакции смены носителя заряда.

Для выявления параметров, требующих дальнейшей оптимизации, была исследована зависимость годографов импедансных спектров от состава топливной и окислительной газовых смесей. в таблице 4.1 представлены исследованные газовые смеси.

Таблица 4.1: Состав топливной и окислительной газовых смесей при исследовании годографов импедансных спектров

Окислитель	Топливо
Воздух ( $21\%O_2 + 79\% N_2$ )	Водород ( $100\%H_2$ )
$50\%O_2 + 50\% N_2$	Водород ( $100\%H_2$ )
$50\%O_2 + 50\% N_2$	$25\%H_2 + 75\% N_2$

Годографы импедансных спектров, измеренные в указанных в таблице газовых смесях показана на рисунке 4.45.

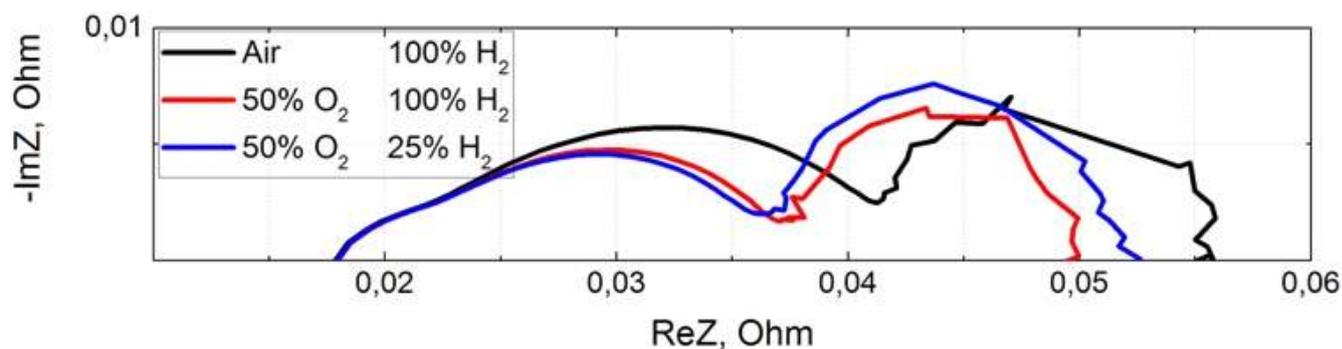


Рис. 4.45: Сравнение годографов импедансных спектров, измеренных с использованием разных окислительной и топливной газовых смесей

Легко видеть, что высокочастотная отсечка спектров — омическое сопротивление — не меняется при смене газовых смесей, поскольку их состав влияет только на поляризационную часть спектра.

Из спектров видно, что смена состава окислительной газовой смеси с воздуха на смесь кислорода с азотом с равными парциальными давлениями (переход от черной к красной кривой) приводит к существенному изменению поляризационной части спектра — от 0.038 Ом ( $0.602 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ ) до 0.035 Ом ( $0.554 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ ). Указанный результат свидетельствует о том, что катодный электрод требует дальнейшей оптимизации. Мы связываем данную особенность катодного электрода с неоптимальностью его микроструктуры, вызванной температурой термообработки, далекой от оптимальной для катода диапазона.

При этом легко видеть, что смена топливной газовой смеси с чистого водорода на смесь водорода и азота с парциальным давлением водорода 0.25 атм. (переход от красной к синей кривой) не приводит к существенному изменению годографа импеданса. Этот результат свидетельствует о том, что анодный электрод близок к оптимальному составу и микроструктуре.

## 4.4 Выводы

В данной главе представлены результаты изучения взаимосвязи состава, микроструктуры и режима высокотемпературного отжига и полного внутреннего сопротивления мембранно-электродных блоков твердооксидных топливных элементов с целью минимизации сопротивления при изготовлении МЭБов методами отдельного спекания электродов, совместного спекания электродов при пониженной температуре, а также совместного спекания при оптимальной температуре.

Метод отдельного спекания электродов был выбран как первый вариант, поскольку он позволяет провести независимую оптимизацию состава, микроструктуры и режима высокотемпературной обработки катодного и анодного электродов ТОТЭ. Была проведена независимая оптимизация и получены МЭБ размером 50x50 мм, изготовленные методом отдельного спекания электродов. Исследования методом СЭМ показали, что двухслойные электроды имеют оптимальную микроструктуру и удовлетворяют всем необходимым требованиям. При этом исследования электрохимических характеристик в металлическом модуле показали, что неплоскостность мембранно-электродных блоков не позволяет получить требуемую площадь контакта, равную площади электрода. Неплос-

кость вызвана разностью коэффициентов теплового расширения, приводящей к механической деформации по время высокотемпературной обработки МЭБ.

Для проверки качества многослойных электродов были проведены электрохимические исследования модельных образцов меньшей площади, менее подверженным механическим деформациям за счет меньших линейных размеров. Было показано, что образцы имеют низкую величину полного внутреннего сопротивления, что приводит к плотности снимаемой мощности при температуре  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  и напряжении на образце  $0.7\text{ В}$  на уровне  $330\text{ мВт/см}^2$ .

Основной метод снижения механических деформаций МЭБ и увеличения плоскостности — совместное спекание электродов. При этом требуется выбрать оптимальную температуру отжига, лежащую в диапазоне между температурами, оптимальными для катодного и анодного электродов.

Была проведена оптимизация состава, микроструктуры и температуры совместного отжига при пониженной температуре, близкой к оптимальной для катодного электрода. При этом были получены плоские образцы размером  $50\times 50\text{ мм}$ . Электрохимические исследования показали, что плотность снимаемой мощности при температуре  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  и напряжении на образце  $0.7\text{ В}$  составляет  $220\text{ мВт/см}^2$ . Более низкие характеристики объясняются тем, что и катодный, и анодный электроды находятся в не оптимальных условиях высокотемпературной обработки. Характеристики нестабильны на временах порядка нескольких суток по причине низкой температуры спекания анодного электрода.

Также была проведена оптимизация полного внутреннего сопротивления МЭБ при совместном спекании электродов при температуре, близкой к оптимальной температуре для анодного электрода. При этом были получены более высокие характеристики — плотность снимаемой мощности на уровне  $380\text{ мВт/см}^2$  при температуре  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  и напряжении на образце  $0.7\text{ В}$ . При этом электрохимические характеристики стабильны во времени.

Таким образом, была проведена оптимизация состава, микроструктуры и режима высокотемпературного отжига многослойных мембраны твердого электролита и электродов с целью получения низкого значения полного внутреннего сопротивления образца и стабильных характеристик.

# Заключение

В данной работе представлены результаты оптимизации полного внутреннего сопротивления мембранно-электродных блоков ТОТЭ: омической и поляризационной части.

В Главе 3 представлены результаты исследования кинетики восстановления оксида никеля в условиях топливной камеры твердооксидных топливных элементов.

Исследования проводились с помощью новой экспериментальной методики, позволяющей проводить одновременные исследования как с помощью традиционных электрохимических методов исследования, так и с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света. Для проведения исследований областей на интерфейсе "электрод | электролит" была разработана специальная геометрия образцов на базе монокристаллических мембран твердого электролита с противозлектродом специальной кольцевой формы.

С помощью применения новой методики и геометрии модельных образцов была исследована кинетика восстановления оксида никеля в композиционном аноде ТОТЭ в условиях топливной камеры. Было показано, что первое восстановление принципиально отличается от последующих за счет существенной перестройкой микроструктуры во время первых циклов восстановления.

Также было показано, что процесс восстановления оксида никеля в условиях топливной камеры ТОТЭ хорошо описывается моделью Авраами для твердофазных реакций. Основной параметр модели Авраами не претерпевает существенных изменений при изменении рабочей температуры. Этот результат свидетельствует о том, что характер процесса существенно не меняется.

В Главе 4 представлены результаты оптимизации полного внутреннего сопротивления мембранно-электродных блоков твердооксидных топливных элементов при изготовлении МЭБов методами отдельного спекания электродов,

совместного спекания электродов при пониженной температуре, а также совместного спекания при оптимальной температуре.

Для проверки качества многослойных электродов, изготовленных методом отдельного спекания электродов, были проведены электрохимические исследования модельных образцов меньшей площади, менее подверженным механическим деформациям за счет меньших линейных размеров. Было показано, что образцы имеют низкую величину сопротивления, что приводит к плотности снимаемой мощности при температуре 850 °C и напряжении на образце 0.7 В на уровне 330 мВт/см<sup>2</sup>.

Была проведена оптимизация состава, микроструктуры и температуры совместного (для компенсации механических напряжений) отжига при пониженной температуре, близкой к оптимальной для катодного электрода. Электрохимические исследования показали, что плотность снимаемой мощности при температуре 850 °C и напряжении на образце 0.7 В составляет 220 мВт/см<sup>2</sup>. Более низкие характеристики объясняются тем, что и катодный, и анодный электроды находятся в не оптимальных условиях высокотемпературной обработки. Характеристики нестабильны на временах порядка нескольких суток по причине низкой температуры спекания анодного электрода.

Также была проведена оптимизация полного внутреннего сопротивления МЭБ при совместном спекании электродов при температуре, близкой к оптимальной температуре для анодного электрода. При этом были получены более высокие характеристики - плотность снимаемой мощности на уровне 380 мВт/см<sup>2</sup> при температуре 850 °C и напряжении на образце 0.7 В. При этом электрохимические характеристики стабильны во времени.

Таким образом, была проведена оптимизация состава, микроструктуры и режима высокотемпературного отжига многослойных мембраны твердого электролита и электродов с целью получения низкого значения полного внутреннего сопротивления образца и стабильных характеристик.

# Литература

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. *Мурин, И. В.* Ионика твердого тела / И. В. Мурин, А. К. Иванов-Шиц. — Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2010. — V. 1.
7. *Мурин, И. В.* Ионика твердого тела / И. В. Мурин, А. К. Иванов-Шиц. — Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2010. — V. 2.

8. Hydrogen and fuel cells: towards a sustainable energy future / P. P. Edwards, V. L. Kuznetsov, W. I. F. David, N. P. Brandon // *Energy policy*. — 2008. — V. 36(12). — P. 4356–4362.
9. *Nehrir, H.* Fuel cells: promising devices for distributed generation / H. Nehrir, C. Wang, S. R. Shaw // *IEEE Power and Energy Magazine*. — 2006. — V. 4(1). — P. 47–53.
10. *Lemons, R. A.* Fuel cells for transportation / R. A. Lemons // *Journal of Power Sources*. — 1990. — V. 29(1-2). — P. 251–264.
11. *Ellis, M. W.* Fuel cell systems: efficient, flexible energy conversion for the 21st century / M. W. Ellis, M. R. Von Spakovsky, D. J. Nelson // *Proceedings of the IEEE*. — 2001. — V. 89(12). — P. 1808–1818.
12. *Цейтлин, З.* Биография М. Фарадея / З. Цейтлин. — Избранные работы по электричеству, 1939. — V. Классики естествознания.
13. *Wilson, J.* William Robert Grove: The Lawyer who Invented the Fuel Cell / J. Wilson, W. Wilson, J. M. Wilson. — Metolius Ltd, 2000.
14. *Grove, W. R.* On voltaic series and the combination of gases by platinum / W. R. Grove // *Philosophical Magazine (III)*. — 1839. — V. 14. — P. 127–130.
15. *Schoenbein, C. F.* On the voltaic polarization of certain solid and fluid substances / C. F. Schoenbein // *Philosophical Magazine (III)*. — 1839. — V. 14. — P. 43–45.
16. *Соловьев, Ю. И.* Вильгельм Оствальд / Ю. И. Соловьев, Н. И. Родный. — М.: Наука, 1969.
17. *Мошникова, В. А.* Основы водородной энергетики / В. А. Мошникова, Е. И. Терукова. — СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2010. — P. 288.
18. *Zalbowitz, M.* Fuel cells - green power / M. Zalbowitz, S. Thomas // *Los Alamos National Laboratory*. — 1999. — P. 1–24.

19. *Barbir, Frano*. PEM Fuel Cells / Frano Barbir ; ed. by Nigel Sammes. — London : Springer London, 2006. — P. 27–51.
20. *Mehta, Viral*. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing / Viral Mehta, Joyce Smith Cooper // *Journal of Power Sources*. — 2003. — V. 114. — P. 32–53.
21. *Litster, S*. PEM fuel cell electrodes / S. Litster, G. McLean // *Journal of Power Sources*. — 2004. — V. 130. — P. 61–76.
22. High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells / ed. by S. C. Singhal, K. Kendal. — Elsevier Science, 2003.
23. *Бурмистров, И. Н.* Особенности переноса заряда в материалах со смешанной электронно-ионной проводимостью : Канд. дисс. / ИФТТ РАН. — 2011.
24. *Ishihara, T*. Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells / T. Ishihara. — Springer, 2009.
25. *Tietz, F*. Ceramic-based anode materials for improved redox cycling of solid oxide fuel cells / F. Tietz, Q. X. Fu // *Fuel Cells*. — 2008. — V. 8(5). — P. 283–293.
26. Sulfur-tolerant anode materials for solid oxide fuel cell application / J. Trembly, C. Johnson, M. Gong, X. Liu // *Journal of Power Sources*. — 2007. — V. 168(2). — P. 289–298.
27. *Stimming, U*. Recent anode advances in solid oxide fuel cells / U. Stimming, C. Sun // *Journal of Power Sources*. — 2007. — V. 171(2). — P. 247–260.
28. *Kharton, V. V*. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. III. recent trends and selected methodological aspects / V. V. Kharton, E. V. Tsipis // *Journal of Solid State Electrochemistry*. — 2011. — V. 15(5). — P. 1007–1040.

29. *Kharton, V. V.* Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review / V. V. Kharton, E. V. Tsipis // *Journal of Solid State Electrochemistry*. — 2008. — V. 12(9). — P. 1367–1391.
30. Mixed conductivity and electrochemical behavior of  $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$  / I. P. Marozau, A. P. Viskup, J. R. Frade et al. // *Solid State Ionics*. — 2007. — V. 178(1-2). — P. 101–113.
31. Transport and electrode properties of perovskite-type  $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}Mn_{0.5}Cr_{0.5}Ti_xO_{3-\delta}$  (x=0-0.5) / A. L. Shaula, E. N. Naumovich, J. R. Frade et al. // *Journal of Solid State Electrochemistry*. — 2011. — V. 15(2). — P. 313–327.
32. *Stover, D.*  $La_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{1-x}Mn_xO_{3-d}$  perovskites as anode materials for solid oxide fuel cells / D. Stover, Q. X. Fu, F. Tietz // *Journal of Electrochemical Society*. — 2006. — V. 153(4). — P. 74–83.
33. Mn-substituted titanates as efficient anodes for direct methane SOFCs / J. Canales-Vazquez, D. Marrero-Lopez, A. Ovalle et al. // *Solid State Ionics*. — 2006. — V. 177(19-25). — P. 1997–2003.
34. Investigation of microstructural and Electrochemical properties of impregnated  $(La, Sr)(Ti, Mn)O_{3-\delta}$  as a potential anode material in hightemperature solid oxide fuel cells / J. H. Kim, D. Miller, H. Schlegl et al. // *Chemistry of Materials*. — 2011. — V. 23(17). — P. 3841–3847.
35. *Esquderoa, M. J.* Development of anode material based on La-substituted  $SrTiO_3$  perovskites doped with manganese and/or gallium for SOFC / M. J. Esquderoa, J. T. S. Irvine, L. Daza // *Journal of Power Sources*. — 2009. — V. 192(1). — P. 43–50.
36. A study of multilayer tape casting method for anode-supported planar type solid oxide fuel cells (SOFCs) / Z. Wang, J. Qian, J. Cao, S. Wang // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2007. — V. 437(1-2). — P. 264–268.

37. Simplified processing of anode-supported thin film planar solid oxide fuel cells / R. N. Basu, G. Blass, H. P. Buchkremer et al. // *Journal of the European Ceramic Society*. — 2005. — V. 25. — P. 463–471.
38. Processing of high-performance anode-supported planar solid oxide fuel cell / R. N. Basu, A. D. Sharma, A. Dutta, J. Mukhopadhyay // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2008. — V. 33(20). — P. 5748–5754.
39. Fabrication and performance evaluation of 3-cell SOFC stack based on planar 10 cm x 10 cm anode-supported cells / H. Y. Jung, S.-H. Choi, H. Kim et al. // *Journal of Power Sources*. — 2006. — V. 159. — P. 478–483.
40. High temperature electrolyte supported Ni-GDC/YSZ/LSM SOFC operation on two-stage Viking gasifier product gas / Ph. Hofmann, A. Schweiger, L. Fryda et al. // *Journal of Power Sources*. — 2007. — V. 173(1). — P. 357–366.
41. Solid oxide fuel cell operable at decreased temperature using LaGaO<sub>3</sub> perovskite oxide electrolyte / T. Ishihara, M. Honda, H. Nishiguchi, Y. Takita // *SOFC V. The Electrochemical Society*. — 1997. — V. 1. — P. 301–310.
42. Preparation of membrane-electrode assemblies of solid oxide fuel cells by co-sintering of electrodes / I. N. Burmistrov, D. A. Agarkov, F. M. Tsybrov, S. I. Bredikhin // *Russian Journal of Electrochemistry*. — 2016. — V. 52(7). — P. 669–677.
43. Изготовление мембранно-электродных блоков ТОТЭ методом совместного спекания электродов / И. Н. Бурмистров, Д. А. Агарков, Ф. М. Цыбров, С. И. Бредихин // *Электрохимия*. — 2016. — V. 52(7). — P. 749–758.
44. Multilayered Electrolyte-Supported SOFC Based on NEVZ-Ceramics Membrane / I. N. Burmistrov, D. A. Agarkov, S. I. Bredikhin et al. // *ECS Transactions*. — 2013. — V. 57(1). — P. 917–923.
45. Fabrication of cathode supported solid oxide fuel cell by multi-layer tape casting and co-firing method / S. Zhang, L. Bi, L. Zhang et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2009. — V. 34(18). — P. 7789–7794.

46. *Tsai, T.* Increased solid-oxide fuel cell power density using interfacial ceria layers / T. Tsai, S. A. Barnett // *Solid State Ionics*. — 1997. — V. 98(3-4). — P. 191–196.
47. High performance metal-supported solid oxide fuel cells fabricated by thermal spray / R. Hui, J. O. Berghaus, C. Déces-Petit et al. // *Journal of Power Sources*. — 2009. — V. 191(2). — P. 371–376.
48. High performance metal-supported solid oxide fuel cells fabricated by thermal spray / T. Klemenso, J. Nielsen, P. Blennow et al. // *Journal of Power Sources*. — 2011. — V. 196(22). — P. 9459–9466.
49. *Lee, C.* Fabrication and characterization of metal-supported solid oxide fuel cells / C. Lee, J. Bae // *Journal of Power Sources*. — 2008. — V. 176(1). — P. 62–69.
50. Methodology for Analysis of Solid Oxide Cells via Raman Spectroscopy / J. Manerova, A. V. Call, D. C. Sinclair, R. H. Elder // *ECS Transactions*. — 2015. — V. 68(1). — P. 2083.
51. Raman spectroscopy of solid oxide fuel cells: technique overview and application to carbon deposition analysis / R. C. Maher, V. Duboviks, G. J. Offer et al. // *Fuel Cells*. — 2013. — V. 13(4). — P. 455–469.
52. Aging and Raman scattering study of scandia and yttria doped zirconia / K. Nomura, Y. Mizutani, M. Kawaim et al. // *Solid State Ionics*. — 2000. — V. 132(3-4). — P. 235–239.
53. *Tompsett, G. A.* Ceria–Yttria-Stabilized Zirconia Composite Ceramic Systems for Applications as Low-Temperature Electrolytes / G. A. Tompsett, N. M. Sammes, O. Yamamoto // *Journal of American Ceramic Society*. — 1997. — V. 80(12). — P. 3181–3186.
54. Materials synthesis and characterization of 8YSZ nanomaterials for the fabrication of electrolyte membranes in solid oxide fuel cells / N. H. Menzler, D. Lavernat, F. Tietz et al. // *Ceramics International*. — 2008. — V. 29. — P. 3181–3186.

55. Carbon deposition map for nickel particles onto oxide substrates analyzed by micro-Raman spectroscopy / M. Yoshinaga, H. Kishimoto, M. E. Brito et al. // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. — 2011. — V. 119(1388). — P. 307–309.
56. Rapid phase transformation of zirconia in the Ni-ScSZ cermet anode under reducing condition / H. Kishimoto, N. Sakai, T. Horita et al. // *Solid State Ionics*. — 2008. — V. 179(35-36). — P. 2037–2041.
57. Designing a miniaturised heated stage for in situ optical measurements of solid oxide fuel cell electrode surfaces, and probing the oxidation of solid oxide fuel cell anodes using in situ Raman spectroscopy / E. Brightman, R. Maher, G. J. Offer et al. // *Review of Scientific Instruments*. — 2012. — V. 83. — P. 053707.
58. Monitoring Ag-Cr Interactions in SOFC Cathodes Using Raman Spectroscopy / H. W. Abernathy, E. Koep, C. Compson et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2008. — V. 112(34). — P. 13299–13303.
59. Preparation of dense and uniform  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d}$  (LSCF) films for fundamental studies of SOFC cathodes / J.-W. Lee, Z. Liu, H. Yang, L. Abernathy et al. // *Journal of Power Sources*. — 2009. — V. 190(2). — P. 307–310.
60. Efficient Electro-catalysis for enhancing surface activity and stability of SOFC cathodes / D. Ding, M. Liu, Z. Liu et al. // *Advances Energy Materials*. — 2013. — V. 3(9). — P. 1149–1154.
61. *Lu, K.* Study of an intermediate temperature solid oxide fuel cell sealing glass system / K. Lu, W Li // *Journal of Power Sources*. — 2014. — V. 245. — P. 752–757.
62. *Yadav, A. K.* A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy / A. K. Yadav, P. Singh // *RSC Advances*. — 2015. — V. 5(83). — P. 67583–67609.

63. Structure, phase formation, and wetting behavior of  $BaO\text{-}SiO_2\text{-}B_2O_3$  based glass-ceramics as sealants for solid oxide fuel cells / L. Rezazadeh, S. Baghshahi, A. N. Golikand, Z. Hamnabard // *Ionics*. — 2014. — V. 20. — P. 55–64.
64. The effects of temperature and oxygen pressure on the initial oxidation of stainless steel 441 / Z. Chen, L. Wang, F. Li et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2014. — V. 39(19). — P. 10303–10312.
65. Zeng, Z. Corrosion of metallic interconnects for SOFC in fuel gases / Z. Zeng, K. Natesan // *Solid State Ionics*. — 2004. — V. 167(1-2). — P. 9–16.
66. Pomfret, M. B. High-temperature Raman spectroscopy of solid oxide fuel cell materials and processes / M. B. Pomfret, J. C. Owrutsky, R. A. Walker // *Journal of Physical Chemistry B*. — 2006. — V. 110(35). — P. 17305–17308.
67. In Operando Optical Studies of SOFCs Operating with Butanol / J. D. Kirtley, D. A. Pomfret, M. B. Steinhurst, J. C. Owrutsky, R. A. Walker // *ECS Transactions*. — 2015. — V. 68(1). — P. 1091–1102.
68. In-Operando Raman Spectroscopy Study on Oxygen Chemical Potential Gradient in Ni-SDC Cermet Anode for SOFCs / T. Matsui, K. Eguchi, T. Furukawa et al. // *ECS Transactions*. — 2015. — V. 68(1). — P. 1083–1090.
69. Characterization of Polysilicon Films by Raman Spectroscopy and Transmission Electron Microscopy: a Comparative Study / D. R. Tallant, T. J. Headley, J. W. Medernach, F. Geyling // *MRS Proceedings*. — 1993. — V. 324. — P. 255–260.
70. Raman spectroscopy—A versatile tool for characterization of thin films and heterostructures of GaAs and  $Al_xGa_{1-x}As$  / G. Abstreiter, E. Bauser, A. Fischer, K. Ploog // *Applied physics*. — 1978. — V. 16(4). — P. 345–352.
71. Harima, H. Raman scattering characterization on SiC / H. Harima // *Micro-electronic Engineering*. — 2006. — V. 83(1). — P. 126–129.
72. Benton, A. F. The Reduction of Nickelous and Ferric Oxides by Hydrogen / A. F. Benton, P. H. Emmett // *Journal of the American Chemical Society*. — 1924. — V. 46(12). — P. 2728–2737.

73. Pease, R. N. The Reduction of Copper Oxide by Hydrogen / R. N. Pease, H. S. Taylor // *Journal of the American Chemical Society*. — 1921. — V. 43(10). — P. 2179–2188.
74. Langmuir, I. The mechanism of the catalytic action of platinum in the reactions  $2Co + O_2 = 2Co_2$  and  $2H_2 + O_2 = 2H_2O$  / I. Langmuir // *Transactions of the Faraday Society*. — 1922. — V. 17. — P. 621–654.
75. Langmuir, I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids / I. Langmuir // *Journal of the American Chemical Society*. — 1916. — V. 38(11). — P. 2221–2295.
76. Reduction of model steam reforming catalysts:  $NiO/\alpha-Al_2O_3$  / J. T. Richardson, M. Lei, B. Turk et al. // *Applied Catalysis A: General*. — 1994. — V. 110(2). — P. 217–237.
77. Richardson, J. T. X-ray Diffraction Study of Nickel Oxide Reduction by Hydrogen / J. T. Richardson, R. Scates, M. V. Rwigy // *Applied Catalysis A: General*. — 2003. — V. 246(1). — P. 137–150.
78. Hulbert, S. F. Models of solid-state reactions on powdered compacts: a review / S. F. Hulbert // *Journal of British Ceramic Society*. — 1969. — V. 6. — P. 11–20.
79. Avrami, M. Kinetics of Phase Change. I General Theory / M. Avrami // *Journal of Chemical Physics*. — 1939. — V. 7. — P. 1103–1112.
80. Avrami, M. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei / M. Avrami // *Journal of Chemical Physics*. — 1940. — V. 8. — P. 212–224.
81. Avrami, M. Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III / M. Avrami // *Journal of Chemical Physics*. — 1941. — V. 9. — P. 177–184.
82. Bamford, C. H. Reactions in the Solid State / C. H. Bamford, C. F. H. Tipper // *Comprehensive Chemical Kinetics*. — 1980. — V. 22. Reactions in the Solid State. — P. 78.

83. *Bamford, C. H.* Reactions in the Solid State / C. H. Bamford, C. F. H. Tipper // *Comprehensive Chemical Kinetics*. — 1980. — V. 22. Reactions in the Solid State. — P. 57.
84. Kinetics of the reduction of nickel oxide by hydrogen / J. Bandrowski, C. R. Bickling, K. H. Yang, O. A. Hougen // *Chemical Engineering Science*. — 1962. — V. 17(5). — P. 379–390.
85. *Агарков, Д. А.* — Исследование переноса заряда в композиционных материалах с ионно-электронной проводимостью и создание на их основе ТОТЭ планарной конструкции. — Дисс. маг., МФТИ, 2013.
86. Electrical, electrochemical, and thermomechanical properties of perovskite-type  $(La_{1-x}Sr_x)_{1-y}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$  / V. A. Kolotygin, E. V. Tsipis, A. I. Ivanov et al. // *Journal of Solid State Electrochemistry*. — 2012. — V. 16. — P. 2335.
87. Синтез и свойства анодов топливных элементов на основе  $(La_{0.5+x}Sr_{0.5-x})_{1-y}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$  (x=0-0.25, y=0-0.03) / А. И. Иванов, Д. А. Агарков, И. Н. Бурмистров et al. // *Электрохимия*. — 2014. — V. 50. — P. 814.
88. Synthesis and properties of fuel cell anodes based on  $(La_{0.5+x}Sr_{0.5-x})_{1-y}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$  (x=0-0.25, y=0-0.03) / А. И. Иванов, Д. А. Агарков, И. Н. Бурмистров et al. // *Russian Journal of Electrochemistry*. — 2014. — V. 50. — P. 730.
89. *Scherrer, P.* Bestimmung der gröösse und der inneren struktur von kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen / P. Scherrer // *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*. — 1918. — V. 2. — P. 98–100.
90. *Patterson, A. L.* The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination / A. L. Patterson // *Physical Review*. — 1939. — V. 56(10). — P. 978.
91. Заявка 060730, МПК Н01М 8/10 Н01М 8/12 Устройство для исследования электрохимических и оптических характеристик ТОТЭ / Агарков, Д. А.,

- Бурмистров, И. Н., Тартаковский, И. И. и др. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН). — № 2015139539 ; заявл. 17.09.2015. — 22 с.
92. WinX32 Automation 3.X for Visual Basic, 2004.
93. Заявка 161095, МПК H01M 8/10 H01M 8/12 Мембранно-электродный блок ТОТЭ / Агарков, Д. А., Бурмистров, И. Н., Цыбров, Ф. М. и др. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН). — №. — 18 с.
94. Partially stabilized zirconia single crystals: growth from the melt and investigation of the properties / M. A. Borik, E. E. Lomonova, V. V. Osiko et al. // *Journal of Crystal Growth*. — 2005. — V. 275(1-2). — P. e2173–e2179.
95. The formation of high-temperature materials by direct high-frequency fusion in a cold container / V. I. Aleksandrov, V.V. Osiko, A. M. Prokhorov, V. M. Tatarintsev // *Russian Chemical Review*. — 1978. — V. 47(3). — P. 213–237.
96. Получение высокотемпературных материалов методом прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере / В. И. Александров, В. В. Осико, А. М. Прохоров, В. М. Татаринцев // *Успехи химии*. — 1978. — V. 47(3). — P. 385–427.
97. Анализ электрических свойств монокристаллов  $ZrO_2 - Y_2O_3$  методами терагерцовой-ИК и импедансной спектроскопии / В. Г. Артемов, И. Е. Курицына, С. П. Лебедев et al. // *Электрохимия*. — 2014. — V. 50(7). — P. 768–773.
98. Analysis of electric properties of  $ZrO_2 - Y_2O_3$  single crystals using terahertz IR and impedance spectroscopy techniques / V. G. Artemov, I. E. Kuritsya, S. P. Lebedev et al. // *Russian Journal of Electrochemistry*. — 2014. — V. 50(7). — P. 690–693.

99.  $\beta$ -cubic phase transition of scandia-doped zirconia solid solution: Calorimetry, x-ray diffraction, and Raman scattering / H. Fujimori, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura // *Journal of Applied Physics*. — 2015. — V. 91. — P. 6493–6498.
100. Performance Optimization of Cermet SOFC Anodes: An Evaluation of Nanostructured Ni / I. N. Burmistrov, D. A. Agarkov, I. I. Tartakovskii et al. // *ECS Transactions*. — 2015. — V. 68(1). — P. 1265–1274.
101. Керамические мембраны на основе скандий-стабилизированного  $ZrO_2$ , полученные методом пленочного литья / О. В. Тиунова, О. Ю. Задорожная, Ю. К. Непочатов et al. // *Электрохимия*. — 2014. — V. 50(8). — P. 801–807.
102. Ceramic Membranes Based on Scandium-Stabilized  $ZrO_2$  Obtained by Tape Casting Technique / O. V. Tiunova, O. Yu. Zadorozhnaya, Yu. K. Nepochatov et al. // *Russian Journal of Electrochemistry*. — 2014. — V. 50(8). — P. 719–724.
103. Заявка 161024, МПК H01M 8/10 H01M 8/12 Мембрана твердого электролита / Агарков, Д. А., Бурмистров, И. Н., Курицына, И. Е. и др. ; заявитель и патентообладатель Некоммерческая организация Фонд поддержки научной, научно-технической и инновационной деятельности "Энергия без границ"(Фонд "Энергия без границ"). — №. — 20 с.
104. Влияние внутренней структуры и фазового состава на высокотемпературную электропроводность и механические свойства мембран твердого электролита на основе диоксида циркония / Д. А. Агарков, И. Н. Бурмистров, Е. В. Коровкин et al. // Сборник трудов 13-го совещания с международным участием "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела". — 2016.
105. 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.

106. *Lewis, F. B.* The thermal conductivity of NiO and CoO at the Neel temperature / F. B. Lewis, N. H. Saunders // *Journal of Physics C: Solid State Phys.* — 1973. — V. 6. — P. 2525–2532.
107. *Atkinson, A.* The diffusion of  $^{63}\text{Ni}$  along grain boundaries in nickel oxide / A. Atkinson, R. I. Taylor // *Philosophical Magazine A.* — 1981. — V. 43(4). — P. 919–998.
108. Kinetics of NiO reduction and morphological changes in composite anodes of solid oxide fuel cells: estimated using Raman scattering technique / D. A. Agarkov, I. N. Burmistrov, F. M. Tsybrov et al. // *Russian Journal of Electrochemistry.* — 2016. — V. 52(7). — P. 600–605.
109. Кинетика восстановления и морфологические изменения Ni в композиционных анодах ТОТЭ: оценка методом комбинационного рассеяния света / Д. А. Агарков, И. Н. Бурмистров, Ф. М. Цыбров et al. // *Электрохимия.* — 2016. — V. 52(7). — P. 673–679.
110. *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.
111. Microstructural effects on the electrical and mechanical properties of Ni-YSZ cermet for SOFC anode / J. H. Yu, G. W. Park, S. Lee, S. K. Woo // *Journal of Power Sources.* — 2007. — V. 163. — P. 926–932.
112. Microstructural and Electrochemical Study of Charge Transport and Reaction Mechanisms in Ni/YSZ Anode / I. S. Bredikhin, V. V. Sinitsyn, Kuritsyna I. E. Aronin, A. S., S. I. Bredikhin // *ECS Transactions.* — 2007. — V. 7(1). — P. 1533–1540.
113. *Bredikhin, I. S.* Optimization of the Charge Transfer Process in the Composite Ni-YSZ Cermet Anodes / I. S. Bredikhin, S. I. Bredikhin, V. V. Kveder // *ECS Transactions.* — 2009. — V. 25(2). — P. 1967–1974.

114. Steady state and transient thermal stress analysis in planar solid oxide fuel cells / A. Selimovic, M. Kemm, T. Torisson, M. Assadi // *Journal of Power Sources*. — 2005. — V. 145(2). — P. 463–469.
115. Modeling of thermal stresses and probability of survival of tubular SOFC / A. Nakajo, C. Stiller, G. Harkegard, O. Bolland // *Journal of Power Sources*. — 2006. — V. 158(2). — P. 287–294.
116. *Anam, K.* Thermal stress intensity factors of crack in solid oxide fuel cells / K. Anam, C. K. Lin // *Applied Mechanics and Materials*. — 2014. — V. 493. — P. 331–336.
117. Study of interface influence on crack growth: application to solid oxide fuel cell like materials design / L. Bouhala, S. Belouettar, A. Makradi, Y. Remond // *Materials and Design*. — 2010. — V. 31(3). — P. 1033–1041.
118. *Mueller, A. C.* Development of a multilayer anode for solid oxide fuel cells / A. C. Mueller, D. Herbstritt, E. Ivers-Tiffée // *Solid State Ionics*. — 2002. — V. 152-153. — P. 537–542.
119. Cofiring of Thin Zirconia Films During SOFC Manufacturing / R. Mücke, N. H. Menzler, H. P. Buchkremer, D. Stöver // *Journal of American Ceramic Society*. — 2008. — V. 92(S1). — P. S95–S102.
120. Electrochemical Characterization of  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$  Cathodes for Intermediate-Temperature SOFCs / A. Esquirol, N. P. Brandon, J. A. Kilner, M. Mogensen // *Journal of Electrochemical Society*. — 2004. — V. 151(11). — P. A1847–A1855.
121. Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells: Part I. Variation of composition / A. Mai, A. C. Haanappel, S. Uhlenbruck et al. // *Solid State Ionics*. — 2005. — V. 176(15-16). — P. 1341–1350.
122. Performance and stability of SOFC anode fabricated from NiO–YSZ composite particles / T. Fukui, S. Ohara, M. Naito, Nogim K. // *Journal of Power Sources*. — 2002. — V. 110(1). — P. 91–95.

123. High Performance Ni-SDC Cermet Anode for Solid Oxide Fuel Cells at Medium Operating Temperature / R. Maric, S. Ohara, T. Fukui et al. // *Electrochemical Solid-State Letters*. — 1998. — V. 1(5). — P. 201–203.
124. Three-dimensional microstructural changes in the Ni–YSZ solid oxide fuel cell anode during operation / G. J. Nelson, K. N. Grew, J. R. Jr. Izzo et al. // *Acta Materialia*. — 2012. — V. 60(8). — P. 3491–3500.
125. Triple-phase boundary and power density enhancement in thin solid oxide fuel cells by controlled etching of the nickel anode / R Ebrahim, M Yeleuov, A Issova et al. // *Nanoscale Research Letters*. — 2014. — V. 9(1). — P. 286.
126. Jørgensen, P. S. Triple phase boundary specific pathway analysis for quantitative characterization of solid oxide cell electrode microstructure / P. S. Jørgensen, S. L. Ebbenhøj, A. Hauch // *Journal of Power Sources*. — 2015. — V. 279. — P. 686–693.
127. Effect of nickel nano-particle sintering on methane reforming activity of Ni-CGO cermet anodes for internal steam reforming SOFCs / D. Hari Prasad, H-I. Ji, H-R. Kim et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2011. — V. 101(3). — P. 531–539.
128. Wachsman, E. D. Lowering the temperature of solid oxide fuel cells / E. D. Wachsman, K. T. Lee // *Science*. — 2011. — V. 334(6058). — P. 935–939.
129. Оптимизация системы магистральных пор в анодном электроде ТОТЭ / Д. В. Зайцева, Д. А. Агарков, И. Н. Бурмистров, С. И. Бредихин // Сборник тезисов Всероссийской конференции с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе". — 2015. — P. 128.
130. Reactions between Strontium-Substituted Lanthanum Manganite and Ytria-Stabilized Zirconia: I, Powder Samples / K. Wiik, C. R. Schmidt, S. Faaland et al. // *Journal of the American Ceramic Society*. — 1999.

131. Reactions between Strontium-Substituted Lanthanum Manganite and Yttria-Stabilized Zirconia: II, Diffusion Couples / K. Kleveland, M.-A. Einarsrud, C. R. Schmidt et al. // *Journal of the American Ceramic Society*. — 1999.
132. Development of novel LSM/GDC composite and electrochemical characterization of LSM/GDC based cathode-supported direct carbon fuel cells / B. Ahmed, S.-B. Lee, R.-H. Song et al. // *Journal of Solid State Electrochemistry*. — 2014.
133. Murray, E. P.  $(La, Sr)MnO_3 \delta (Ce, Gd)O_{2-x}$  composite cathodes for solid oxide fuel cells / E. P. Murray, S. A. Barnett // *Solid State Ionics*. — 2001. — V. 143(3-4). — P. 265–466.

# 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: estimeta 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  $(ZrO_2)_{0.91-x}(Sc_2O_3)_{0.09}(Y_2O_3)_x$  ( $x=0-0.02$ ). 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 Influence of yttria on the structure and properties of the crystals  $(ZrO_2)_{0.91-x}(Sc_2O_3)_{0.09}(Y_2O_3)_x$  ( $x=0-0.02$ ). 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. Bredihin 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 сокращений

- **ТОТЭ** - твердооксидный топливный элемент
- **МЭБ** - мембранно-электродный блок
- **ТФГ** - трехфазная граница
- **ТГА** - термогравиметрический анализ
- **ДТА** - дифференциальный термический анализ
- **СЭМ** - сканирующая электронная микроскопия
- **ЭДРС** - энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
- **РФА** - рентгенофазовый анализ
- **РСА** - рентгеноструктурный анализ
- **ПЭМ** - просвечивающая электронная микроскопия
- **ПЭМ ВР** - просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
- **КРС** - комбинационное рассеяния света
- **8YSZ** - материал анионного проводника состава 92 мол.  $ZrO_2$  + 8 мол.  $Y_2O_3$
- **ScSZ** - материал анионного проводника состава  $ZrO_2$  +  $Sc_2O_3$
- **6ScSZ** - материал анионного проводника состава 94 мол.  $ZrO_2$  + 6 мол.  $Sc_2O_3$

- **10Sc1YSZ** - материал анионного проводника состава 89 мол.  $ZrO_2$  + 10 мол.  $Sc_2O_3$  + 1 мол.  $Y_2O_3$
- **10Sc1CeSZ** - материал анионного проводника состава 89 мол.  $ZrO_2$  + 10 мол.  $Sc_2O_3$  + 1 мол.  $CeO_2$
- **GDC** - материал анионного проводника состава  $CeO_2 + Gd_2O_3$
- **LSGM** - материал анионного проводника состава  $(La, Sr)(Ga, Mg)O_{3-\delta}$
- **SDC** - материал анионного проводника состава  $(Sm, Ce)O_{2-\delta}$
- **LSM** - материал оксид манганита лантана-стронция,  $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO_3$
- **LSTM** - материал оксид,  $(La, Sr)(Ti, Mn)O_3$
- **SmSrCoO3** - материал оксид манганита лантана-стронция,  $(Sm, Sr)CoO_{3-\delta}$
- **SSCo** - материал оксид манганита лантана-стронция,  $(Sm, Sr)CoO_{3-\delta}$
- **ИФТТ РАН** - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук
- **ЛПК ИФТТ РАН** - Лаборатория профилированных кристаллов ИФТТ РАН
- **ОСОМ ИФТТ РАН** - Отдел специальной обработки материалов ИФТТ РАН
- **ИОФ РАН** - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук
- **ЛЗОС** - АО "Лыткаринский завод оптического стекла"

# Приложения

## Список работ, не вошедших в диссертацию

### Статьи

1 Kolotygin, V. A. Electrical, electrochemical, and thermomechanical properties of perovskite-type  $(La_{1-x}Sr_x)_{1-y}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$  / V.A.Kolotygin, E.V.Tsipis, A.I.Ivanov, Y.A.Fedotov, I.N.Burmistrov, D.A.Agarkov, V.V.Sinitsyn, S.I.Bredikhin, V.V.Kharton // Journal of Solid State Electrochemistry. - 2012. - V. 16. - No. 7. - P. 2335-2348.

2 Ivanov, A. I. Synthesis and properties of fuel cell anodes based on  $(La_{0.5+x}Sr_{0.5-x})_{1-y}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$  (x=0-0.25, y=0-0.03) / A.I.Ivanov, D.A.Agarkov, I.N.Burmistrov, E.A.Kudrenko, S.I.Bredikhin, V.V.Kharton // Russian Journal of Electrochemistry. - 2014. - V. 50. - No. 8. - P. 730-736.

Иванов, А. И. Синтез и свойства анодов топливных элементов на основе  $(La_{0.5+x}Sr_{0.5-x})_{1-y}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$  (x=0-0.25, y=0-0.03) / А.И.Иванов, Д.А.Агарков, И.Н.Бурмистров, Е.А.Кудренко, С.И.Бредихин, В.В.Хартон // Журнал Электрохимия. - 2014. - Т. 50. - № 8. - С. 814-820.

### Патенты

1 Катодные материалы для ТОТЭ на основе никельсодержащих слоистых перовскитоподобных оксидов: патент 2553460 Рос. Федерация / О. М. Каракулина, С. Я. Истомина, С. М. Казаков, М. Г. Розова, Д. А. Агарков, С. И. Бредихин, Е. В. Антипов ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего об-

разования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова" (МГУ). - № 2013150376/04 ; заявл. 13.11.2013 ; опубл. 20.06.2015, Бюл. № 17.

2 Батарея ТОТЭ планарной геометрии: патент 157575 Рос. Федерация / Д. А. Агарков, С. И. Бредихин, И. Н. Бурмистров, Н. В. Деменова, Д. В. Матвеев, Ю. С. Федотов, В. В. Хартон ; заявитель и патентообладатель Некоммерческая организация Фонд поддержки научной, научно-технической и инновационной деятельности "Энергия без границ" (Фонд "Энергия без границ"). - № 2015117098/07 ; заявл. 05.05.2015 ; опубл. 10.12.2015, Бюл. № 34.

## Список докладов на научных конференциях

- 1 D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, F.M. Tsybrov, I.I. Tartakovskii, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin «Analysis of electrode processes in Ni-cermet based SOFC anodes by in-situ Raman spectroscopy» 12th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (ISSFIT-12), Kaunas, Lithuania (2016)
- 2 D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, F.M. Tsybrov, I.I. Tartakovskii, V.V. Kharton, V.V. Kveder, S.I. Bredikhin «A new approach for in-situ Raman spectroscopy studies of the SOFC interfaces under operation conditions» 2016 Asian SOFC Symposium, Tokyo, Japan (2016)
- 3 D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, F.M. Tsybrov, I.I. Tartakovskii, V.V. Kharton, V.V. Kveder, S.I. Bredikhin «A new technique for in-situ studies of the SOFC interfaces employing Raman spectroscopy and transparent electrolyte membrane» 15th Asian Conference on Solid State Ionics, Patna, India (2016)
- 4 S.I. Bredikhin, D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, N.V. Demeneva, Yu.S. Fedotov, D.V. Matveev, V.V. Kharton «Solid Oxide Fuel Cell Development at ISSP RAS» 2016 Asian SOFC Symposium, Tokyo, Japan (2016)
- 5 Agarkov D.A., Borik M.A., Bredikhin S.I., Kulebyakin A.V., Kuritsyna I.E., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Osiko V.V., Ryabochkina P.A., Seryakov S.V., Tabachkova N.Yu. «(ZrO<sub>2</sub>)<sub>1-x-y</sub>(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>y</sub> solid solution crystals grown by skull melting technique: crystal structure and conductivity» 2016 Asian SOFC Symposium, Tokyo, Japan (2016)
- 6 И.Н. Бурмистров, Д.А. Агарков, Д.В. Яловенко, С.И. Бредихин «Изготовление мембранно-электродных блоков ТОТЭ методом совместного спекания электродов» 13-е совещание с международным участием "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела", Черногловка, Россия (2016)
- 7 Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, Ф.М. Цыбров, И.И. Тартаковский, В.В. Хартон, В.В. Кведер, С.И. Бредихин «Анализ электродных процессов в Ni-керметных анодах ТОТЭ методом in-situ спектроскопии комбинационного рассеяния света» 13-е совещание с международным участием "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела", Черногловка, Россия (2016)

- 8 Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, Е.В. Коровкин, И.Е. Курицына, Е.А. Степанова, С.И. Бредихин «Влияние внутренней структуры и фазового состава на высокотемпературную электропроводность и механические свойства мембран твердого электролита на основе диоксида циркония» 13-е совещание с международным участием "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела", Черногоровка, Россия (2016)
- 9 С.И. Бредихин, Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, Н.В. Деменева, Ю.С. Федотов, Д.В. Матвеев, В.В. Хартон «Твердооксидные топливные элементы планарной геометрии» 13-е совещание с международным участием "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела", Черногоровка, Россия (2016)
- 10 Ilya Burmistrov, Dmitrii Agarkov, Ilya Tartakovskii, Vladislav Kharton, Sergey Bredikhin «Performance Optimization of Cermet SOFC Anodes: An Evaluation of Nanostructured Ni» ECS Conference on Electrochemical Energy Conversion and Storage with SOFC-XIV (2015)
- 11 Dmitrii Agarkov, Ilya Burmistrov, Fedor Tsybrov, Ilya Tartakovskii, Vladislav Kharton, Sergey Bredikhin, Vitaly Kveder «Analysis of Interfacial Processes at the SOFC Electrodes By In-Situ Raman Spectroscopy» ECS Conference on Electrochemical Energy Conversion and Storage with SOFC-XIV (2015)
- 12 И.Н. Бурмистров, Д.А. Агарков, Ф.М. Цыбров, С.И. Бредихин «Изготовление мембранно-электродных блоков ТОТЭ методом совместного спекания электродов» Всероссийская конференция с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе" (2015)
- 13 И.Н. Бурмистров, Д.А. Агарков, И.И. Тартаковский, В.В. Хартон, С.И. Бредихин «Оптимизация характеристик композиционных анодов ТОТЭ: применение наноразмерного оксида никеля» Всероссийская конференция с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе" (2015)
- 14 Д.А. Агарков, Ф.М. Цыбров, И.Н. Бурмистров, И.И. Тартаковский, В.В. Хартон, С.И. Бредихин «In-situ спектроскопия комбинационного рассеяния света как метод исследования электрохимических процессов на гра-

- нице электрод-электролит ТОТЭ» Всероссийская конференция с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе" (2015)
- 15 Ю.С. Федотов, Д.Б. Смирнов, Д.А. Агарков, С.И. Бредихин «Моделирование распределения токов и температур в батарее планарных ТОТЭ с помощью представления эффективной среды и метода конечных элементов» Всероссийская конференция с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе" (2015)
- 16 Д.В. Зайцева, Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, С.И. Бредихин «Оптимизация системы магистральных пор в анодном электроде ТОТЭ» Всероссийская конференция с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе" (2015)
- 17 Д.А. Агарков «Экспериментальная установка для "in-situ" исследований особенностей химических превращений в композиционных электродах в процессе работы ТОТЭ с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния» 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" (2015)
- 18 Д.А. Агарков «Ознакомление с новой уникальной экспериментальной установкой для "in-situ" исследований особенностей химических превращений в композиционных электродах в процессе работы ТОТЭ» 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" (2015)
- 19 И.Н. Бурмистров, Д.А. Агарков, С.И. Бредихин «Твердооксидные топливные элементы: от принципа работы до энергоустановки» Международный научный форум молодых ученых "Наука будущего - наука молодых" (2015)

- 20 Д.А. Агарков, Ф.М. Цыбров, И.Н. Бурмистров, И.И. Тартаковский, В.В. Хартон, С.И. Бредихин «Исследование кинетики окислительно-восстановительных реакций на интерфейсе "анод - электролит" ТОТЭ методом in-situ спектроскопии комбинационного рассеяния света» 10я Российская конференция "Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики" (2015)
- 21 С.И. Бредихин, Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров «Разработка лабораторной масштабируемой технологии изготовления ТОТЭ планарной конструкции и концепции создания на их базе энергетических установок различного назначения и структуры» 10я Российская конференция "Физико-химические проблемы водородной энергетики" (2015) И.Н. Бурмистров, Д.А. Агарков, С.И. Бредихин «Изготовление полной электродной системы ТОТЭ на тонком несущем электролите в одном цикле температурной обработки» 10я Российская конференция "Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики" (2015)
- 22 С.И. Бредихин, Н.В. Деменева, Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, Ю.С. Федотов, Д.В. Матвеев, В.В. Хартон «Разработка элементной базы и изготовление опытных модулей твердооксидных топливных элементов планарной конструкции» Научно-практическая конференция "Перспективы использования инновационных материалов и технологий в промышленности" (2014)
- 23 С.И. Бредихин, И.Н. Бурмистров, Д.А. Агарков, Н.В. Деменева, Ю.С. Федотов, Д.В. Матвеев, В.В. Хартон «Разработка элементной базы и изготовление опытных модулей твердооксидных топливных элементов планарной конструкции» "Информационно-технологический и телекоммуникационный кластер наукограда Черногловка: продукция, партнерство и перспективы развития", Черногловка (2014)
- 24 Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, И.И. Тартаковский, В.В. Хартон, С.И. Бредихин «Перспективы использования комбинационного рассеяния света для изучения процессов переноса заряда и электрохимических реакций в композиционных электродах ТОТЭ» 10-я Международная конференция "Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики", Черногловка

(2014)

- 25 И.Н. Бурмистров, Д.А. Агарков, Ю.К. Непочатов, О.В. Тиунова, С.И. Бредихин «Изготовление мембранно-электродного блока электролит-поддерживающей конструкции методом совместного спекания» 10-я Международная конференция "Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики", Черногоровка (2014)
- 26 И.Н. Бурмистров, Д.А. Агарков, И.И. Тартаковский, С.И. Бредихин «Морфологическая оптимизация порошков оксида никеля для композиционных анодов ТОТЭ» 10-я Международная конференция "Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики", Черногоровка (2014)
- 27 И.Н. Бурмистров, Д.А. Агарков, Д.В. Матвеев, С.И. Бредихин «Подбор порообразователей для изготовления электродов мембранно-электродных блоков ТОТЭ» 10-я Международная конференция "Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики", Черногоровка (2014)
- 28 А.И. Иванов, В.А. Колотыгин, Е.В. Ципис, Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, С.И. Бредихин, В.В. Хартон «Функциональные свойства  $(La_{1-x}Sr_x)_{1-y}Ti_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-d}$  ( $x=0.15-0.75$ ,  $y=0-0.05$ ) в качестве анодных материалов ТОТЭ» 10-я Международная конференция "Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики", Черногоровка (2014)
- 29 Nataliya V. Demeneva, S.I. Bredikhin, V.V. Kharton, I.N. Burmistrov, D.V. Matveev, E.V. Korovkin, V. Kolotygin, I.E. Kuritsyna, A.I. Ivanov, Yu.S. Fedotov, D.A. Agarkov «Preserving high performances and stability of solid oxide fuel cells» International scientific conference "Science of the future", Saint-Petersburg, Russia (2014)
- 30 Ilya Burmistrov, Dmitrii Agarkov, Ilya Tartakovskii and Sergey Bredikhin «Morphological optimization of NiO powders for composite SOFC electrodes» 2014 Asian SOFC Symposium and Exhibition, Busan, Korea, (2014)  
Д.А.Агарков, С.И.Бредихин «Разработка мембранно-электродных блоков твердооксидных топливных элементов для высокоэффективных энерго-

- установок будущего» VI Международная конференция Российского химического общества имени Д.И. Менделеева (2014)
- 31 И.Н. Бурмистров, Д.А. Агарков, Ю.К. Непочатов, О.В. Тиунова, О.Ю. Задорожная, С.И. Бредихин «Мембранно-электродный блок электролит-поддерживающей конструкции на основе мембраны производства НЭВЗ-Керамикс.» Всероссийская конференция с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе" (2013)
- 32 Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, Ю.С. Федотов, С.И. Бредихин «Биполярные пластины для ТОТЭ планарной конструкции: конструкция, расчет и изготовление.» Всероссийская конференция с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе" (2013)
- 33 А.И. Иванов, Ю.А. Федотов, Е.А. Кудренко, Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, В.А. Колотыгин, Е.В. Ципис, В.В. Сеницын, С.И. Бредихин «Свойства перовскитоподобных  $(La_{0.5+x}Sr_{0.5-x})_{1-y}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-d}$  ( $x=0-0.35$ ,  $y=0-0.05$ ) для среднетемпературных ТОТЭ» Всероссийская конференция с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе" (2013)
- 34 I. Burmistrov, D. Agarkov, S. Bredikhin (Institute of Solid State Physics RAS, Russia), Yu. Nepochatov, O. Tiunova, O. «Multilayered Electrolyte-supported SOFC Based on NEVZ-Ceramics Membrane» 13th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XIII), Okinawa, Japan (2013)
- 35 С.И.Бредихин, И.Н.Бурмистров, Д.А.Агарков «Твердооксидные топливные элементы планарной конструкции» Девятая Российская конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (2013)
- 36 Y.Fedotov, A.Ivanov, E.Kudrenko, D.Agarkov, I.Burmistrov, V.Kolotygin, E.Tsipis, V.Sinitsin, S.Bredikhin, V.Kharton «Intermediate temperature SOFC anode components based on a-site deficient  $(La_{0.5+x}Sr_{0.5-x})_{1-y}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-d}$  ( $x=0-0.35$ )» 10 International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications, Dresden, Germany (2012)

- 37 Y.Fedotov, A.Ivanov, E.Kudrenko, D.Agarkov, I.Burmistrov, V.Kolotygin, E.Tsipis, V.Sinitsin, S.Bredikhin, V.Kharton «Intermediate temperature SOFC anode components based on a-site deficient  $(La_{0.5+x}Sr_{0.5-x})_{1-y}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-d}$  ( $x=0-0.35$ )» 10th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, Chernogolovka, Russia (2012)
- 38 Y.Fedotov, A.Ivanov, E.Kudrenko, D.Agarkov, I.Burmistrov, V.Kolotygin, E.Tsipis, V.Sinitsin, S.Bredikhin, V.Kharton «Intermediate temperature SOFC anode components based on a-site deficient  $(La_{0.5+x}Sr_{0.5-x})_{1-y}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-d}$  ( $x=0-0.35$ )» 18 International Conference on Solid State Ionics Warsaw, Poland (2011)
- 39 D.Agarkov, I.Burmistrov, S.Bredikhin «Instable SOFC voltage behaviour induced by mixed current flow» 18 International Conference on Solid State Ionics Warsaw, Poland (2011)
- 40 А.И. Иванов, Ю.А. Федотов, Е.А. Кудренко, Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, В.А. Колотыгин, Е.В. Тсипис, В.В. Сеницын, С.И. «Новые анодные материалы  $(La_{0.5+x}Sr_{0.5-x})_{1-y}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-d}$  ( $x=0-0.35$ ) для среднетемпературных ТОТЭ» VII Российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики» (2011)
- 41 Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, С.И. Бредихин «Электрохимические исследования ТОТЭ с композиционными электродами на основе  $Sr_{0.75}Y_{0.25}Co_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-y}/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ » VII Российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики» (2011)
- 42 Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, С.И. Бредихин «Электрохимические исследования ТОТЭ с композиционными электродами на основе  $Sr_{0.75}Y_{0.25}Co_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-y}/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ » 54 научная конференция МФТИ (2011)

## Награды по результатам диссертации

- 1 Диплом за лучший стендовый доклад на международной конференции ISSFIT-12, Каунас, Литва (2016)
- 2 Диплом Международной выставки "ЭкспоЭлектроника-2016" (2016)
- 3 Стипендия президента РФ (2016)
- 4 Диплом Международной специализированной выставки "Импортозамещение" (2015)
- 5 Золотая медаль на Международном форуме "Ехрорpriority'2015" (2015)
- 6 Стипендия Правительства Российской Федерации (2014)
- 7 Стипендия им. академика Ю.А. Осипьяна (2014)
- 8 Серебряная медаль на Международном форуме "Ехрорpriority'2012" (2012)
- 9 Премия Губернатора Московской области (2012)
- 10 Премия "УМНИК" (2011)
- 11 Премия "УМНИК" в номинации "УМНИК-Сколковец" (2011)

# Благодарности

Автор выражает благодарность **Сергею Ивановичу Бредихину** за неоценимый вклад в выполнение данной работы. Безусловно, работа не могла бы быть выполнена без условий и приборной базы, созданных в Лаборатории спектроскопии дефектных структур ИФТТ РАН под его руководством. Сергей Иванович задавал общее направление и корректировал ход исследований, принимал непосредственное участие в обсуждении результатов и их интерпретации.

Данная работа не была бы выполнена без участия **Ильи Николаевича Бурмистрова**. Илья Николаевич принимал непосредственное участие во всех этапах выполнения работы: в выборе общего направления исследований, создании новой исследовательской методики, разработке новой геометрии модельных образцов, исследовании электродных процессов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света, оптимизации полного внутреннего сопротивления мембранно-электродных блоков ТОТЭ.

Помимо этого автор выражает благодарность коллективам лабораторий ЛСДС и ЛМЭТ, без которых выполнить работу было также невозможно. Особенно хотелось бы поблагодарить **Наталью Владимировну Деменеву** за нанесение защитных покрытий на детали металлического модуля для тестирования электрохимических характеристик мембранно-электродных блоков, **Алексея Игоревича Иванова** за синтез исходных соединений электродных материалов, **Виталия Владимировича Кведера** за плодотворное обсуждение результатов исследований электродных процессов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света, **Владислава Андреевича Колотыгина** за синтез и исследование свойств новых электродных материалов, **Евгения Васильевича Коровкина** за непосредственное участие в проектировании и создании измерительных стендов и высокотемпературных вставок, а также измерении механических свойств материалов, **Ирину Евгеньевну Курицыну**

и **Екатерину Алексеевну Степанову** за разработку методики и непосредственное исследование высокотемпературной проводимости керамических и монокристаллических образцов анионного проводников, **Данилу Викторовича Матвеева** и **Евгению Юрьевну Постнову** за проведение исследований порошков исходных соединений и электродных слоев методом сканирующей электронной микроскопии, **Николая Георгиевича Мозжухина** и **Игоря Борисовича Кондрашина** за создание высокотемпературных вставок и исследовательских стендов, **Юрия Сергеевича Федотова** за расчет параметров протекания газов, распределения температур и токов в геометрии токовых коллекторов металлического модуля для тестирования электрохимических характеристик мембранно-электродных блоков, **Владислава Вадимовича Хартона** за плодотворное обсуждение результатов на всех этапах выполнения работы, **Федора Михайловича Цыброва** за непосредственное участие во всех работах, связанных с исследованиями методом спектроскопии комбинационного рассеяния света, **Эгиля Дмитриевича Шу** за разработку электронной составляющей исследовательских стендов, **Дмитрия Владимировича Яловенко** за непосредственное участие во всех работах, связанных с оптимизацией полного внутреннего сопротивления мембранно-электродных блоков.

Отдельно хотелось бы поблагодарить коллектив **ЗАО «НЭВЗ-Керамикс»** (особенно **Юрия Кондратьевича Непчатова**, **Ольгу Васильевну Тиуну** и **Ольгу Юрьевну Задорожную**) за разработку изготовления пластин анионного проводника, коллектив **ИОФ РАН** (особенно **Елену Евгеньевну Ломонову**) за оптимизацию режима изготовления и предоставление образцов монокристаллического стабилизированного диоксида циркония, коллектив **ОСОМ ИФТТ РАН** за обработку керамических и монокристаллических мембран, а также коллектив **ЛПК ИФТТ РАН** за рост конструкционных монокристаллов для исследовательских установок.