

*На правах рукописи*



**Осинкин Денис Алексеевич**

**ОКИСЛЕНИЕ ВОДОРОДА И ДЕГРАДАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА  
ЭЛЕКТРОДАХ ТВЕРДООКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ  
УСТРОЙСТВ**

Специальность 02.00.05 – электрохимия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Екатеринбург  
2020

Работа выполнена в лаборатории твердооксидных топливных элементов ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

**Официальные оппоненты:** Собянин Владимир Александрович,  
доктор химических наук, профессор, главный  
научный сотрудник Института катализа СО  
РАН.

Пийр Ирина Вадимовна,  
доктор химических наук, главный научный  
сотрудник Института химии Коми научного  
центра УрО РАН.

Бурмистров Владимир Александрович,  
доктор физико-математических наук,  
профессор, декан химического факультета  
Челябинского государственного университета.

**Ведущая организация:** Институт проблем химической физики РАН,  
г. Черноголовка

Защита состоится 07 октября 2020 года в 13:00 на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, актовый зал.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, просим выслать по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, ИВТЭ УрО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне. e-mail: N.P.Kulik@ihite.uran.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте ИВТЭ УрО РАН:  
[http://www.ihite.uran.ru/?page\\_id=14447](http://www.ihite.uran.ru/?page_id=14447)

Автореферат разослан « \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Н.П. Кулик

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность

Экологически чистые и ресурсосберегающие способы получения, преобразования, хранения и транспортировки электроэнергии являются важными направлениями развития науки и технологии, о чем, например, может свидетельствовать утвержденная Указом Президента Российской Федерации 1 декабря 2016 года Стратегия научно-технологического развития Российской Федерации “Переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышение эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья, формирование новых источников, способов транспортировки и хранения энергии”.

Хорошо зарекомендовавшим себя направлением в альтернативной энергетике является разработка электрохимических генераторов электроэнергии - топливных элементов. На сегодняшний день одним из перспективных видов топливных элементов является твердооксидный топливный элемент с кислородпроводящим электролитом (ТОТЭ). В его основе лежит электрохимическая цепь типа

топливо, А /  $O^{2-}$  / К, окислитель ,

где А и К - анод и катод, соответственно,  $O^{2-}$  - твердый кислородпроводящий электролит.

Вырабатываемая ТОТЭ мощность в основном ограничена омическим сопротивлением кислородпроводящего электролита и поляризацией электродов. Если омическое сопротивление можно снизить уменьшением толщины электролита, то для снижения поляризационных потерь необходимы иные подходы, связанные с доскональным изучением механизмов реакций восстановления кислорода на катоде и окисления топлива на аноде ТОТЭ.

К настоящему времени процессы электроокисления топлива (водорода, монооксида углерода, углеводородов и др.) на анодах ТОТЭ исследованы недостаточно подробно. Даже для традиционных никель-керамических анодов ТОТЭ нет однозначного мнения о природе скоростьопределяющих стадий окисления водорода. Также не установлены причины, приводящие к деградации функциональных характеристик никель-керамических анодов во времени, особенно в атмосферах с высоким содержанием водяного пара. Неоднозначной и противоречивой является информация о механизмах электродных реакций и природе скоростьопределяющих стадий на оксидных анодных материалах, способных по своим характеристикам составить конкуренцию традиционным никель-керамическим анодам. Понимание природы электрохимических процессов в электродных системах позволит осознанно подойти к разработке новых

высокоэффективных электродных материалов или к модификации уже имеющихся с целью повышения их функциональных характеристик.

### **Цель и задачи работы**

Цель работы - выявление природы скоростьопределяющих стадий электродных реакций и деградиационных процессов в электродных системах с твердыми кислородпроводящими электролитами.

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

1. Разработан способ анализа спектров электрохимического импеданса на основе совместного использования метода распределения времен релаксаций и нелинейного метода наименьших квадратов.

2. Исследовано электрохимическое поведение никель-керамических электродов в контакте с кислородпроводящим электролитом на основе оксида циркония, определена природа скоростьопределяющих стадий электродных реакций окисления водорода, монооксида углерода и восстановления воды.

3. Проведены долговременные испытания никель-керамических анодов в контакте с кислородпроводящим электролитом, установлены зависимости между электрохимическими характеристиками электродов и парциальными давлениями воды и кислорода в газовой фазе, составом газового окружения и потенциалом электрода, определена природа процессов, обуславливающих изменение электрохимической активности никель-керамических электродов во времени.

4. Выполнены ресурсные испытания несущих никель-керамических электродов, определены закономерности изменения электрических и микроструктурных характеристик электродов в зависимости от температуры, парциального давления воды в смеси вода-водород, скорости потока газовой смеси и величины тока, протекающего через электрод. Установлена природа явлений, обуславливающих изменение электропроводности и микроструктуры никель-керамических электродов.

5. Изучено электрохимическое поведение  $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_3$  электрода в контакте с электролитом на основе  $\text{LaGaO}_3$ , предложены механизмы окисления водорода, монооксида углерода и восстановления кислорода, установлена природа скоростьопределяющих стадий электродных реакций.

6. Определены рабочие характеристики единичных топливных элементов с несущим никель-керамическим анодом, с несущим катодом на основе  $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ , с несущим кислородпроводящим электролитом на основе  $\text{LaGaO}_3$  и симметричными  $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_3$  электродами, установлена природа стадий электродных реакций, ограничивающих мощностные показатели топливных элементов.

7. На основе установленной природы скоростьопределяющих стадий электродных реакций продемонстрированы подходы к направленному воздействию на их скорости с целью увеличения электрохимической активности электродов и мощностных характеристик топливных элементов.

### **Научная новизна**

Все полученные результаты, представленные в диссертационной работе, на момент проведения исследований являлись новыми, трактовки полученных данных – оригинальными.

1. Выполнено сопоставление частотных зависимостей распределения времен релаксации никель-керамического и модифицированного оксидом церия никель-керамического электродов, что позволило уточнить роль оксида церия в механизме окисления водорода.

2. Показано, что скорость уменьшения электрохимической активности никель-керамического электрода, модифицированного оксидом церия, определяется как обратимыми, так и необратимыми процессами.

3. Установлены закономерности влияния парциального давления воды в смеси вода-водород, температуры и скорости потока газовой смеси на изменение электропроводности и микроструктуры несущих никель-керамических электродов.

4. Показано, что изменение электропроводности несущих никель-керамических электродов во времени обусловлено протеканием двух параллельных разнонаправленных процессов: спекание частиц никеля и испарение никеля.

5. Установлено, что одной из стадий электродной реакции окисления водорода и монооксида углерода на  $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_3$  электроде является межфазный обмен кислорода газовой фазы с кислородом электрода.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Способ анализа спектров электрохимического импеданса на основе совместного использования расчета распределения времен релаксаций и нелинейного метода наименьших квадратов.

2. Электрохимическое поведение никель-керамического электрода в контакте с электролитом на основе оксида циркония и скоростьопределяющие стадии электродной реакции окисления водорода.

3. Скоростьопределяющие стадии окисления водорода и монооксида углерода на никель-керамических электродах, модифицированных оксидом церия.

4. Природа процессов, приводящих к снижению электрохимической активности никель-керамических электродов, модифицированных оксидом церия, во времени.

5. Способы реактивации электрохимической активности никель-керамических электродов, модифицированных оксидом церия.

6. Природа явлений, приводящих к снижению электропроводности и изменению микроструктуры несущих никель-керамических электродов во времени.

7. Маршруты электродных реакций и скоростьопределяющие стадии окисления водорода, монооксида углерода и восстановления кислорода на  $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_3$  электроде в контакте с электролитом на основе галлата лантана.

8. Результаты испытаний единичных топливных элементов с несущим никель-керамическим анодом, несущим  $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$  катодом и с несущим электролитом на основе галлата лантана с симметричными  $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_3$  электродами.

### **Практическая значимость**

1. Реализован способ анализа спектров электрохимического импеданса на основе совместного использования метода распределения времен релаксации и нелинейного метода наименьших квадратов, что позволяет обоснованно подходить к выбору числа элементов и их параметров в электрических эквивалентных схемах.

2. Установлены закономерности влияния состава и коэффициента взаимной диффузии топливной газовой смеси на электрохимическую активность никель-керамических электродов, что позволяет прогнозировать изменение активности электрода в зависимости от состава газового окружения.

3. Установлена природа явлений, приводящих к уменьшению электропроводности и электрохимической активности никель-керамических электродов, что позволяет выбирать оптимальные режимы эксплуатации электрохимических устройств с никель-керамическими электродами.

4. Показан подход к увеличению электрохимической активности никель-керамических электродов при помощи катодной поляризации и/или термоциклирования, что позволяет снижать поляризационное сопротивление электрода после его эксплуатации в течение длительного времени.

5. Показана высокая стабильность электрохимической активности  $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_3$  анода к окислительно-восстановительному циклированию, что позволяет окислять углерод, образовавшийся на аноде при работе с углеводородным топливом.

6. На основе результатов исследования механизмов электродных реакций и идентификации природы скоростьопределяющих стадий показана возможность направленного изменения механизма электродной реакции и уменьшения сопротивления скоростьопределяющих стадий для повышения

электрохимической активности электродов и мощностных показателей топливных элементов.

### **Методы исследований**

Аттестацию фазового состава выполняли методом рентгенофазового анализа, для определения удельной поверхности порошков использовали метод БЭТ, для определения гранулометрического состава порошков - метод лазерного светорассеивания, элементный состав определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, убыль массы оксидов при нагреве определяли синхронным термическим анализом, для определения газопроницаемости образцов использовали метод натекания воздуха через образец в откаченное до форвакуума пространство, микроструктуру изучали с помощью растровой электронной микроскопии, омическое сопротивление регистрировали четырехзондовым методом на постоянном токе, исследование электродных процессов проводили методом импедансной спектроскопии, для исследований единичных топливных элементов использовали вольтамперометрию и метод прерывания тока. Для расчета функций распределения времен релаксации из спектров импеданса применено авторское программное обеспечение "DRTcalc", работающее в среде MATLAB.

### **Объекты исследований**

Пористые  $\text{Ni-Zr}_{0.84}\text{Sc}_{0.16}\text{O}_{1.92}$  электроды в контакте с  $\text{Zr}_{1.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$  электролитом, импрегнированные (модифицированные) оксидом церия никель-керамические электроды в контакте с  $\text{Zr}_{1.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$  электролитом, пористые  $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$  электроды в контакте с  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_3$  электролитом, несущие пористые никель-керамические электроды, единичные топливные элементы планарной геометрии с несущим никель-керамическим анодом, несущим катодом на основе манганита лантана-стронция, несущим  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_3$  электролитом с симметричными электродами на основе  $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ .

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность полученных научных результатов обеспечена использованием комплекса научных методов с применением современного сертифицированного и аттестованного оборудования, воспроизводимостью полученных результатов, независимой экспертизой результатов при рецензировании опубликованных статей.

### **Личный вклад автора**

Постановка задач и выбор объектов исследований, проведение большинства электрохимических экспериментов, анализ всех результатов импеданс-спектроскопических исследований, проведение всех долговременных испытаний, разработка подхода к анализу спектров импеданса на основе комбинирования метода распределения времен релаксаций и нелинейного метода наименьших квадратов, обобщение и интерпретация большинства полученных данных.

Исследования частично выполнены с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» (<http://www.ckp-rf.ru/ckp/3294>).

### **Апробация**

Результаты работы представлены на следующих российских и международных конференциях и симпозиумах: “Проблемы теоретической и экспериментальной химии”, Екатеринбург, 2006 г.; “Физические проблемы водородной энергетики”, Санкт-Петербург, 2006, 2007 гг.; 16<sup>th</sup> International conference on solid state ionics, Shanghai, China, 2007 г.; “Проблемы теоретической и экспериментальной химии”, Екатеринбург, 2008, 2009, 2014 гг.; “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”, Черноголовка, 2008, 2010, 2012, 2014, 2016, 2018 гг.; 8<sup>th</sup> European solid oxide fuel cell forum, Lucerne, Switzerland, 2008 г.; “Физические проблемы водородной энергетики”, Санкт-Петербург, 2009 г.; 3-й международный симпозиум по водородной энергетике, Москва, 2009 г.; “Твердооксидные топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черноголовка, 2010 г.; “Физическая химия и электрохимия расплавленных электролитов”, Нальчик, 2010 г.; 18<sup>th</sup> International conference on solid state ionics, Warsaw, Poland, 2011 г.; “Химия твердого тела и функциональные материалы”, Екатеринбург, 2012 г.; 10<sup>th</sup> International symposium on system with fast ionic transport”, Chernogolovka, Russia, 2012 г.; “Техническая химия. От теории к практике”, Пермь, 2012 г.; 19<sup>th</sup> International conference on solid state ionics, Kyoto, Japan, 2013 г.; “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черноголовка, 2013, 2015, 2019 гг.; “Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов”, Екатеринбург, 2013 г.; International conference on nanotechnology, nanomaterials & thin films for energy applications, London, UK, 2014 г.; 11<sup>th</sup> International symposium on system with fast ionic transport, Gdansk-Sobieszewo, Poland, 2014 г.; 11<sup>th</sup> European SOFC & SOE forum, Lucerne, Switzerland, 2014 г.; “Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики”, Черноголовка, 2014 г.; 20<sup>th</sup> International conference on solid state ionics, Keystone, Colorado, USA, 2015 г.; “Термодинамика и материаловедение”, Санкт-Петербург, 2015 г.; “Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики”, Санкт-Петербург, 2015, 2017 гг.; 12<sup>th</sup> International symposium on systems with fast ionic



transport, Kaunas, Lithuania, 2016 г.; XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 2016 г.; 21<sup>th</sup> International conference on solid state ionics, Padua, Italy, 2017 г.; “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Суздаль, 2017 г.; Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике, Екатеринбург, 2017 г.; E-MRS spring meeting, symposium R, Solid state ionics: advanced functional materials for solid state devices, Strasbourg, France, 2018 г.; 13<sup>th</sup> International symposium on systems with fast ionic transport, Minsk, Belarus, 2018 г.

### **Публикации по теме диссертации**

Основные результаты диссертации отражены более чем в 80 публикациях. В их числе: 27 статей в отечественных и зарубежных журналах, рекомендуемых ВАК, 2 патента, 1 авторское свидетельство на программу для ЭВМ и более 50 тезисов докладов на отечественных и зарубежных конференциях и симпозиумах.

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, девяти глав, выводов и списка литературы. Текст изложен на 303 страницах, содержит 18 таблиц и 149 рисунков. Список цитируемой литературы включает 420 источников.

### **Финансовая поддержка исследований**

Под руководством диссертанта: № 12-И-3-2048, президиум УрО РАН; № 14-3-НП-75, президиум УрО РАН; № 14-08-31030, РФФИ; № СП-1922.2015.1, стипендия президента РФ; № 17-08-00161А, РФФИ; № 17-79-10207, РФФИ.

При участии диссертанта: № 256885, РФФИ; № 13-08-00363А, РФФИ; № 16-03-00434, РФФИ.

### **Благодарности**

Автор выражает благодарность д.х.н. Бронину Д.И., д.х.н. Ананьеву М.В. и д.х.н. Курумчину Э.Х. за обсуждение результатов диссертационной работы.

Особую благодарность автор выражает к.х.н. Кузину Борису Леонидовичу, оказавшего большое влияние на формирование автора как исследователя.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ**

Во **введении** приведено обоснование актуальности темы диссертационной работы; обозначены цель и задачи работы; приведены объекты и методы исследования; указаны научная новизна и практическая значимость результатов проведенных исследований; показан личный вклад автора в работу; дана информация об апробации работы; сформулированы положения, выносимые на

защиту; показана структура диссертационной работы; сказано о финансовой поддержке исследований; объявлены благодарности от автора.

В первой главе приведен обзор литературных данных об электрохимических устройствах на твердых кислородпроводящих электролитах. Кратко описаны основные функциональные свойства электролитных, катодных и анодных материалов. Подробно рассмотрены имеющиеся в литературе трактовки механизмов электродных реакций восстановления кислорода, окисления водорода и монооксида углерода на металлических, никель-керамических и оксидных электродах. Приведены литературные данные о деградиационных явлениях в никель-керамических электродах.

В завершение литературного обзора делается заключение о том, что к настоящему времени достигнуты определенные успехи в области исследования механизмов электродных реакций окисления водорода и монооксида углерода на никелевом и никель-керамическом анодах. Электродные реакции на анодах из оксидов с высоким уровнем смешанной проводимости исследованы в меньшей степени, что может быть обусловлено низкой стабильностью большинства известных оксидов в сильно восстановительных атмосферах. В то же время анализ литературы показывает большое разнообразие предлагаемых интерпретаций электродных реакций. Это обусловлено тем, что природа скоростьопределяющих стадий зависит не только от химического состава электродного материала, но и от его микроструктуры, природы электролита, качества границы электрод/электролит, условий формирования электрода, его предыстории и от внешних условий. В связи с этим изучение электродных процессов даже для традиционных никель-керамических электродов не теряет своей актуальности. Важными являются исследования анодов, проявляющих высокую электрохимическую активность, например, никель-керамических анодов, модифицированных оксидом церия, и оксидных электродов, устойчивых в восстановительных средах, например, на основе феррито-молибдатов стронция. Чрезвычайно актуально изучение деградиационных явлений на никель-керамических анодах, особенно в атмосферах с высоким парциальным давлением водяного пара, т.к. природа процессов, приводящих к ухудшению электрических и электрохимических характеристик электродов во времени однозначно не установлена.

Во второй главе рассмотрены методики эксперимента и способы аттестации материалов, показаны методы синтеза материалов и способы изготовления объектов для исследований, указано использованное оборудование.

В третьей главе приведены результаты численных экспериментов при расчетах функций распределения времен релаксации (DRT) из модельных

спектров электрохимического импеданса, а также комбинирование метода DRT с нелинейным методом наименьших квадратов.

Спектроскопия электрохимического импеданса является одним из основных методов исследования электродных процессов, в том числе и в системах с кислородпроводящими электролитами. Основная сложность данного метода заключается в анализе полученных данных, а именно в разделении спектра импеданса на парциальные составляющие. В настоящее время для анализа спектров импеданса используется нелинейный метод наименьших квадратов (НМНК). Недостатком данного метода является необходимость использования эквивалентной электрической схемы (ЭЭС) вид и тип которой неизвестен.

Метод расчета функции распределения времен релаксации (DRT) не требует выбора ЭЭС, более того, метод DRT обладает большей разрешающей способностью к определению числа релаксационных процессов и большей устойчивостью решения к шумам, присутствующим на спектрах импеданса, по сравнению с НМНК. Однако несмотря на достоинства метода DRT, данную методику нельзя рассматривать как самодостаточную. Это обусловлено неоднозначностью выбора коэффициента регуляризации (к.р.) - числового параметра, отвечающего за разрешающую способность функции DRT. При слишком большом значении к.р. функция DRT получается излишне сглаженной и теряется информация о числе релаксационных процессов, а при низких значениях к.р. возможно появление ложных пиков (рисунок 1А). Строгих математических критериев выбора оптимального значения к.р. не существует. Тем не менее анализ функции DRT позволяет определить количество релаксационных процессов и их основные параметры (частота релаксации и сопротивление) на основе которых можно выполнять реконструкцию (симуляцию) спектра. На основе последовательности действий: экспериментальный спектр  $\rightarrow$  DRT  $\rightarrow$  симулированный спектр, нами был успешно реализован алгоритм анализа спектров импеданса совместным использованием метода DRT и НМНК, который можно записать как:

1. Расчет функции DRT из экспериментального спектра импеданса при определенном значении коэффициента регуляризации.

2. Анализ функции DRT для определения числа релаксационных процессов, их частот релаксации и сопротивлений.

3. Фитинг экспериментального спектра импеданса нелинейным методом наименьших квадратов по эквивалентной схеме, число (RQ) элементов в которой соответствует числу релаксационных процессов в функции DRT, а частота релаксации для каждого (RQ) элемента соответствует частоте, определенной в пункте 2.

4. Симуляция спектра импеданса из результатов фитинга и расчет функции DRT симулированного спектра.

5. Сопоставление функций DRT из пунктов 1 и 4. В случае их близости, с определенной уверенностью можно говорить о правильности выбранного коэффициента регуляризации. В случае их расхождения, изменение коэффициента регуляризации в пункте 1 и повтор пунктов 1–5.

6. Симуляция парциальных поляризационных сопротивлений и расчет их функции DRT, сопоставление функции DRT экспериментального спектра с точки зрения суперпозиции функции DRT всех рассчитанных парциальных спектров. В случае корректного выбора коэффициента регуляризации, функция DRT, полученная из экспериментального спектра импеданса, должна быть хорошо описана функциями DRT парциальных спектров.

Использование такого алгоритма позволяет добиваться высокой точности при анализе спектров импеданса. Так, например, на рисунке 1Б приведены две функции DRT, одна из которых рассчитана из экспериментального спектра импеданса Ni-YSZ/CeO<sub>2</sub> анода, речь о котором будет идти в пятой главе, а вторая - из спектра импеданса, полученного в результате симуляции с использованием параметров полученных при фитинге экспериментального спектра. Как видно, функции DRT совпадают.

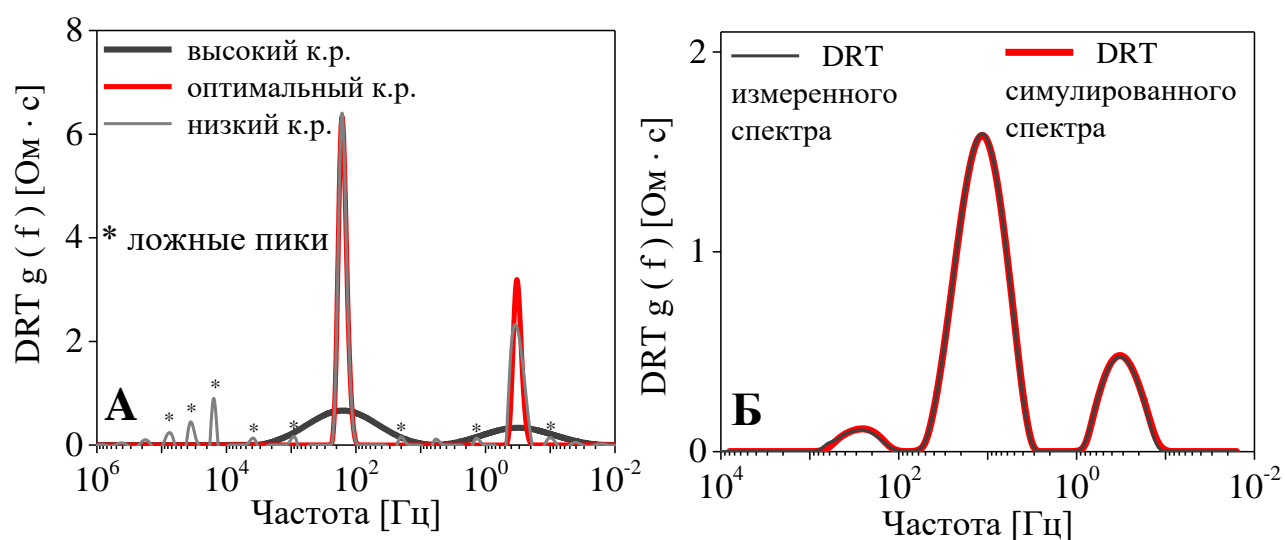


Рисунок 1. А - пример влияния величины коэффициента регуляризации (к.р.) на вид функции DRT. Б - функции DRT измеренного и симулированного спектров импеданса Ni-YSZ/CeO<sub>2</sub> анода.

В четвертой главе рассмотрено электрохимическое поведение никель-керамического Ni-Zr<sub>0.84</sub>Sc<sub>0.16</sub>O<sub>1.92</sub> (далее Ni-SSZ) электрода в контакте с кислородпроводящим Zr<sub>0.84</sub>Y<sub>0.16</sub>O<sub>1.92</sub> (далее YSZ) электролитом в газовых смесях H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+Ar в диапазоне температур 700-900 °С при потенциале электрода вблизи

равновесного значения и при значительных удалениях от равновесия как в катодную, так и в анодную области. Предложена природа стадий, ограничивающих скорость окисления водорода и восстановления воды.

При анализе поляризационных кривых Ni-SSZ электрода было обнаружено, что для атмосфер с высоким парциальным давлением воды в смеси вода-водород при катодной поляризации с увеличением плотности тока происходит отклонение от тафелевской зависимости. Подобное поведение ранее было обнаружено Кузиным [1]. Проанализировав данные, полученные Кузиным, было обнаружено, что они хорошо согласуются с полученными в настоящей работе. Это дало основание анализировать полученные результаты используя подход Кузина, который заключается в учете скачка потенциала в плотной части двойного электрического слоя при анализе поляризационных зависимостей. Несмотря на то, что учет скачка потенциала позволил качественно объяснить полученные экспериментальные зависимости, а именно изменение скоростей окисления водорода и восстановления воды в области потенциала нулевого заряда никелевого электрода, необходимо учитывать, что такой подход строго справедлив только в том случае, если скорость электродной реакции, в основном, ограничена стадией переноса заряда. Однако, как следует из литературных данных, реакция электроокисления водорода на никель-керамических электродах имеет более сложный, многостадийный характер. Для более детального понимания механизма окисления водорода был выполнен подробный анализ спектров импеданса.

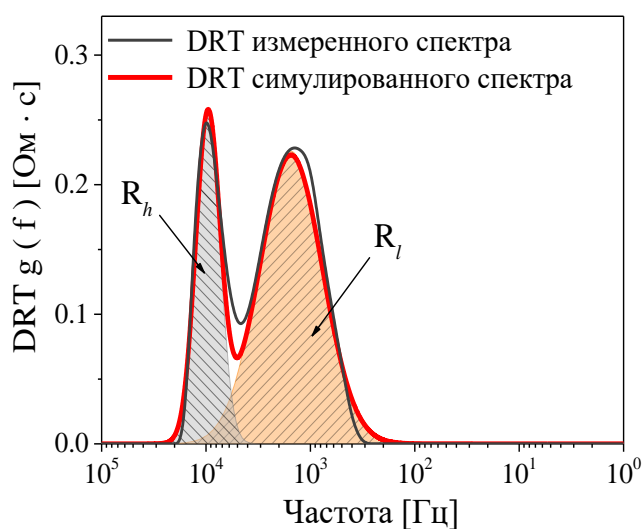


Рисунок 2. Функции DRT для измеренного и симулированного спектров, и функции DRT, рассчитанные для парциальных ( $R_h$  и  $R_l$ ) спектров. 5%  $H_2O$  + 94%  $H_2$  + 1%  $Ar$ , 900 °С.

Рассчитанная из спектра импеданса Ni-SSZ электрода функция DRT имеет два отчетливых пика (рисунок 2), которые соответствуют двум скорость-определяющим стадиям электродной реакции с характерными частотами релаксации (т.е. частотой в максимуме пика) около 10 и 1 кГц. Назовем эти стадии высоко- ( $R_h$ ) и низкочастотной ( $R_l$ ). Также на рисунке 2 показаны функции DRT для симулированных парциальных спектров и общего спектра. Видно, что функция DRT, рассчитанная из экспериментального спектра, хорошо описывается с точки зрения

суперпозиции функций DRT, рассчитанных для парциальных спектров.

При анализе функций DRT, рассчитанных из спектров импеданса, как при анодной, так и при катодной поляризациях было обнаружено, что частоты максимумов обеих стадий практически не зависят от величины напряжения (рисунок 3), что может свидетельствовать о неизменности природы этих стадий в исследованном диапазоне электродных потенциалов.

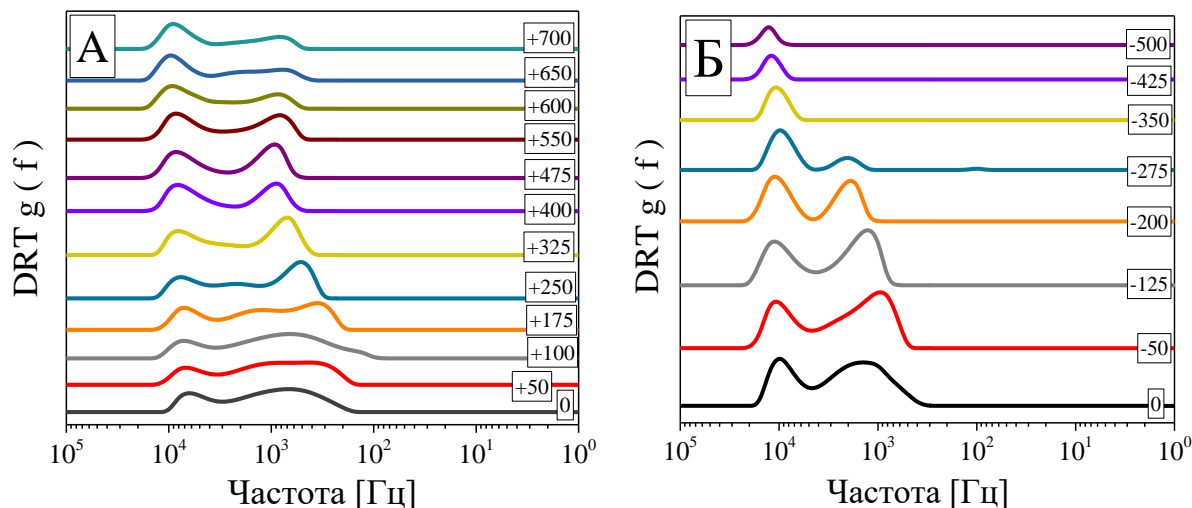
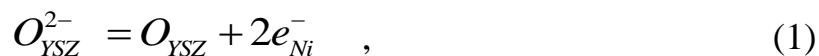


Рисунок 3. Функции DRT, рассчитанные из спектров импеданса при анодной (А) и катодной (Б) поляризациях. 5% H<sub>2</sub>O + 94% H<sub>2</sub> + 1% Ar, 900 °С.

При анализе влияния состава газовой фазы на поведение парциальных поляризационных сопротивлений Ni-SSZ электрода (рисунок 4) была обнаружена слабая зависимость сопротивления высокочастотной стадии от парциального давления водорода и воды. Такое поведение нашло свое объяснение в предположении, что высокочастотная стадия электродной реакции обусловлена медленной скоростью разряда иона кислорода вблизи трехфазной границы электрод/электролит/газ по реакции 1



где  $O^{2-}$  - ион кислорода в поверхностном слое электролита,  $O$  - атомом кислорода на поверхности электролита.

Также было обнаружено слабое влияние парциального давления водорода на сопротивление низкочастотной стадии электродной реакции (рисунок 4). С другой стороны, зависимость низкочастотного сопротивления от парциального давления воды имеет порядок реакции около -0.5. При постоянном соотношении  $p_{H_2} / p_{H_2O}$  полученный порядок реакции для низкочастотной стадии также составил около -0.5, что хорошо согласуется с представлениями о влиянии состава газовой фазы на скорость электродных реакций [2]. Более детальное исследование низкочастотной стадии электродной реакции позволило определить,

что она локализована вблизи трехфазной границы электрод/электролит/газ и связана с образованием воды на поверхности электролита вблизи трехфазной границы с быстрой ее десорбцией в газовую фазу.

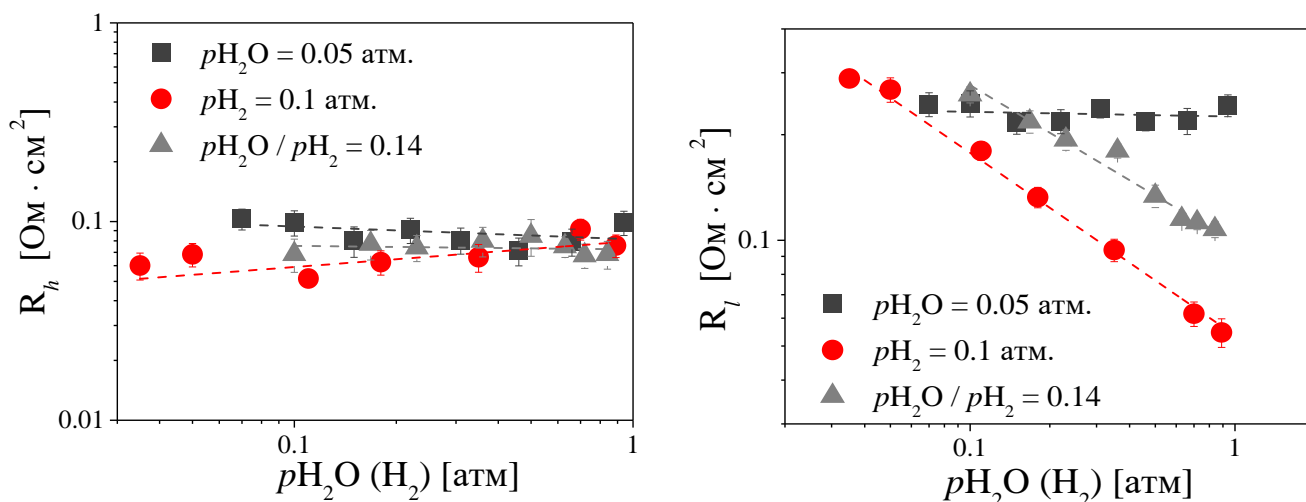


Рисунок 4. Концентрационные зависимости высокочастотного (слева) и низкочастотного (справа) парциальных поляризационных сопротивлений Ni-SSZ электрода при 900 °С в газовых средах H<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>+Ar при равновесном потенциале электрода.

В пятой главе приведены результаты исследований скоростьопределяющих стадий окисления водорода и монооксида углерода на никель-керамических электродах с введенным в них при помощи метода растворного импрегнирования оксида церия, обладающего высоким уровнем смешанной проводимости в восстановительных газовых средах.

Введение смешанного проводника в никель-керамический электрод приводит к существенному понижению поляризационного сопротивления электрода, примерно в 20 раз при 700 °С и примерно в пять раз при 900 °С (рисунок 5А), причиной которого является появление быстрого параллельного маршрута окисления водорода, скорость которого ограничена тремя стадиями: высоко-, средне- и низкочастотной (рисунок 5Б).

При анализе поведения сопротивления высокочастотной стадии электродной реакции было обнаружено, что оно не зависит от природы и парциального давления потенциалопределяющих компонентов в газовой фазе и от дисперсности порошков, из которых изготовлен электрод. Такое поведение было объяснено низкой скоростью диффузии иона кислорода в частицах оксида церия.

С другой стороны, было обнаружено, что сопротивление среднечастотной стадии электродной реакции довольно чувствительно как к микроструктуре электрода, так и к составу газового окружения. Для сопротивления среднечастотной стадии характерно необратимое изменение величины

(гистерезис) в случае варьирования парциального давления воды в газовой среде в широком диапазоне, от 0.03 до 0.9 атм. Замена водородсодержащих компонентов газовой фазы ( $H_2$ ,  $H_2O$ ) на углеродсодержащие ( $CO$ ,  $CO_2$ ) приводит к значительному увеличению вклада данной стадии в полное поляризационное сопротивление электрода. Значение эффективной энергии активации среднечастотной стадии зависит от условий эксперимента и варьируется в диапазоне значений от 1.2 эВ до величин, близких к нулю. По всей видимости ключевую роль в рассматриваемой стадии играют реакции на поверхности электрода между адсорбированными формами потенциалопределяющих частиц. В пользу предположений относительно ключевой роли поверхности электрода также свидетельствуют результаты экспериментов на электродах, приготовленных из порошков с различной дисперсностью. В случае электродов, приготовленных из высокодисперсных порошков, в силу развитой поверхности электрода вклад среднечастотного сопротивления заметно меньше. Уменьшение эффективной энергии активации на данных электродах до практически нулевого значения можно объяснить низкой скоростью газодиффузионных процессов в порах электрода.

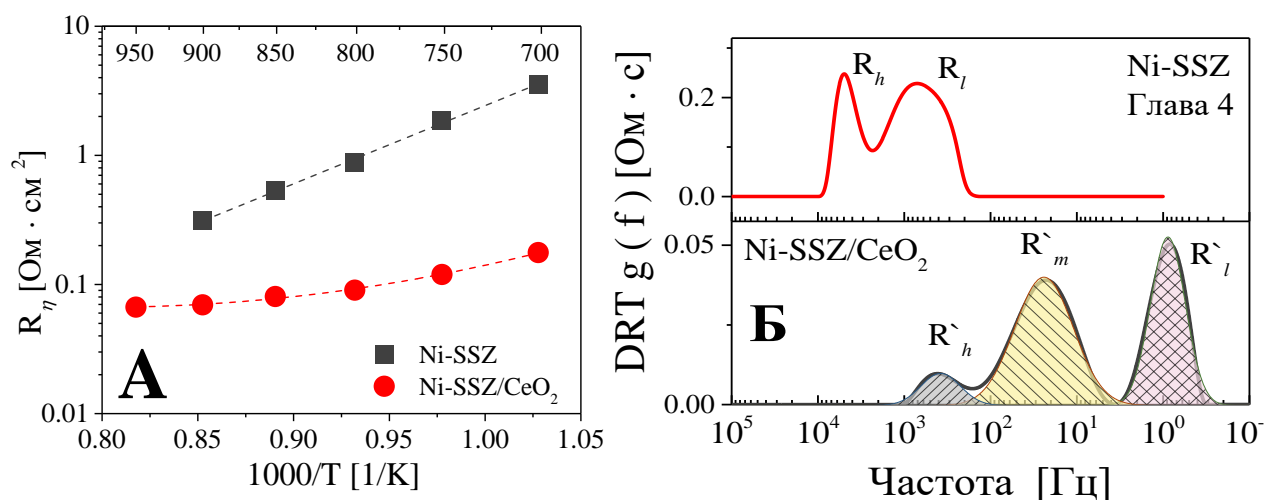


Рисунок 5. А - температурные зависимости поляризационного сопротивления Ni-SSZ электрода до и после введения оксида церия. Б - функции DRT, рассчитанные из спектров импеданса Ni-SSZ электродов до и после введения оксида церия. Влажный (3 об.%  $H_2O$ ) водород, 900 °С.

На импрегнированных оксидом церия электродах отличительными особенностями низкочастотной стадии электродной реакции с частотой максимума около 1 Гц и ниже являются высокие значения емкости, около  $1 \text{ Ф}/\text{см}^2$ , и не характерное для термоактивационных процессов поведение, а именно увеличение сопротивления с ростом температуры, что в качестве примера для двух газовых смесей показано на рисунке 6.



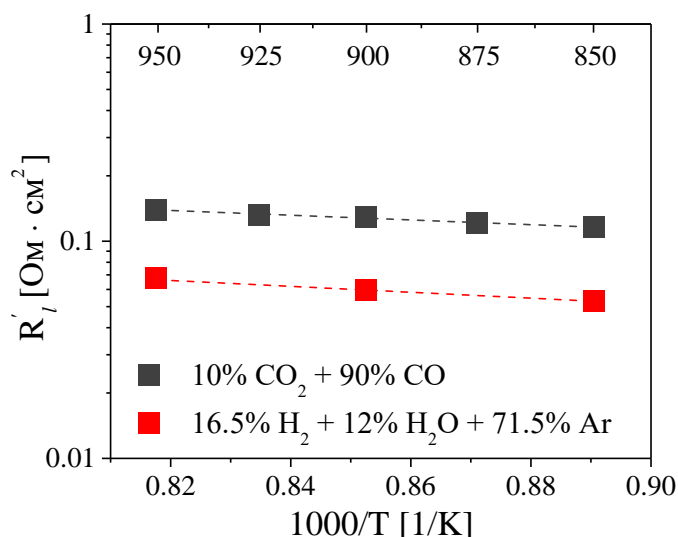


Рисунок 6. Температурные зависимости низкочастотного поляризационного сопротивления Ni-YSZ/CeO<sub>2</sub> электрода в различных газовых средах.

Согласно [3], значение коэффициента взаимной диффузии двухкомпонентной газовой смеси ( $D_{AB}$ ) может быть рассчитано, как

$$D_{AB} = 1.858 \cdot 10^4 \cdot T^{3/2} \cdot \frac{[(M_A + M_B) / M_A \cdot M_B]^{1/2}}{P \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_D}, \quad (2)$$

где  $M_A$  и  $M_B$  - молекулярные массы молекул А и В, соответственно,  $T$  - абсолютная температура,  $P$  - давление,  $\sigma$  - характеристическое расстояние,  $\Omega_D$  - интеграл столкновений.

Таблица 1. Рассчитанные по уравнению 2 коэффициенты взаимной диффузии

газовая смесь	$D_{AB}$ [см <sup>2</sup> /с]		
	700 °C	900 °C	1100
H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	6.50	8.95	11.69
H <sub>2</sub> +Ar	5.67	7.73	10.03
H <sub>2</sub> O+Ar	1.84	2.54	3.33
H <sub>2</sub> +He	11.47	15.63	20.29
H <sub>2</sub> O+He	6.40	8.74	11.34
CO+CO <sub>2</sub>	1.19	1.63	2.12
CO+Ar	1.44	1.97	2.56
CO <sub>2</sub> +Ar	1.12	1.53	1.99
CO+He	5.01	6.83	8.86
CO <sub>2</sub> +He	4.26	5.81	7.54

например, CO+CO<sub>2</sub>, к ней необходимо добавить наиболее “подвижный” газ (He и/или H<sub>2</sub>).

Подобное поведение поляризационного сопротивления от температуры возможно только в том случае, если диффузия потенциал-определяющих молекул в газовой фазе будет оказывать существенное влияние на скорость рассматриваемой стадии. Т.к. значения коэффициента взаимной диффузии газовых смесей зависят от природы молекул, входящих в состав смеси, то должны наблюдаться заметные отличия в значениях низкочастотного сопротивления в газовых смесях с молекулами различной массы.

В таблице 1 приведены рассчитанные по уравнению 2 значения коэффициента взаимной диффузии ряда смесей. Видно, что для смесей в которых присутствуют молекулы с малой массой (H<sub>2</sub> или He), рассчитанные значения в несколько раз выше по сравнению с остальными смесями. Также на основе данных, приведенных в таблице 1, можно предположить, что для увеличения значения коэффициента взаимной диффузии “медленной” газовой смеси,

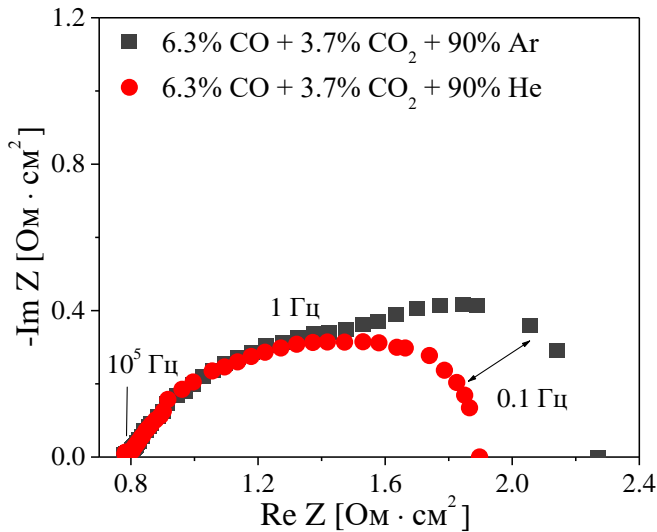


Рисунок 7. Спектры импеданса ячейки с Ni-YSZ/CeO<sub>2</sub> электродами при 900 °С.

На рисунке 7 показаны спектры электрохимического импеданса ячейки с Ni-YSZ/CeO<sub>2</sub> электродами в смесях 6.3% CO + 3.7% CO<sub>2</sub> + 90% Ar и 6.3% CO + 3.7% CO<sub>2</sub> + 90% He. Видно, что при замене аргона на гелий общее поляризационное сопротивление электрода снижается за счет уменьшения сопротивления низкочастотной части спектра импеданса.

Транспортные затруднения в газовой фазе по доставке реагентов к электроду (отводу продуктов реакции от электрода) обуславливают изменение парциальных давлений газов при прохождении через электрод тока. Возникающее при этом перенапряжение на электроде можно записать как

$$\eta_D = \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{C_{red} C_{ox}^o}{C_{ox} C_{red}^o} \right), \quad (3)$$

где  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $T$  - абсолютная температура,  $F$  - число Фарадея,  $C_{ox}^o$  и  $C_{red}^o$  ( $C_{ox}$  и  $C_{red}$ ) - концентрации компонентов газовой фазы в равновесном состоянии (при поляризации электрода).

При транспортных затруднениях в газовой фазе протекающий через электрод ток пропорционален градиенту концентрации потенциалопределяющего вещества

$$I = 2FD\Delta / l, \quad (4)$$

где  $D$  - коэффициент диффузии,  $\Delta$  - градиент концентрации потенциалопределяющего вещества,  $l$  - толщина газодиффузионного слоя.

При условии, что  $\Delta \ll C$ , можно получить выражение для поляризационного сопротивления газовой диффузии

$$R_g = \eta / I = \left( \frac{RT}{2F} \right)^2 \frac{l}{PD} \left( \frac{1}{X_{red}} + \frac{1}{X_{ox}} \right), \quad (5)$$

где  $P$  - давление,  $X$  - мольная доля компонента газовой фазы. Из уравнения 5 следует, что между поляризационным сопротивлением газодиффузионной стадии электродной реакции и обратным парциальным давлением потенциалопределяющего вещества в газовой фазе должна существовать

линейная зависимость, которая и была нами получена при построении экспериментальных данных в указанных координатах (рисунок 8).

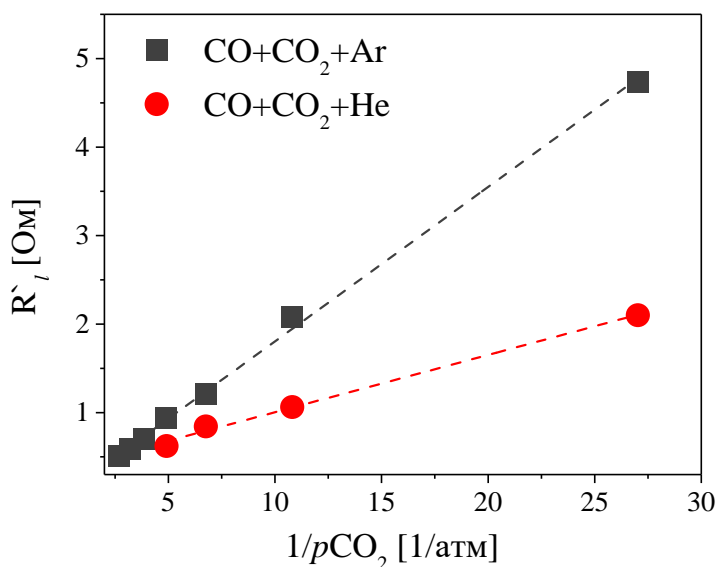


Рисунок 8. Зависимости поляризационного сопротивления низкочастотной стадии электродной реакций Ni-YSZ/CeO<sub>2</sub> электрода от обратного давления CO<sub>2</sub> в газовой фазе при 900 °C.

анализе экспериментальных данных с расчетными значениями, могут быть обусловлены более сложной зависимостью значений  $D_{AB}$  от температуры, чем в уравнении 2 и влиянием соотношения компонентов газовой смеси A/B на значение коэффициента взаимной диффузии.

В **шестой главе** приведены результаты долговременных испытаний никель-керамических электродов, модифицированных оксидом церия в газовых смесях H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O, CO+CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+CO+CO<sub>2</sub> различного состава. Показано влияние состава газового окружения на изменение электрохимической активности электродов во времени. Показана возможность реактивации электродов после долговременных испытаний при помощи катодной поляризации и/или термоциклирования.

При проведении долговременных испытаний никель-керамических анодов, модифицированных оксидом церия, было обнаружено, что в газовых смесях вода-водород с увеличением парциального давления воды наблюдается существенное увеличение скорости деградации электрохимической активности электродов (рисунок 9А). Дополнительно проведенные исследования в газовых смесях 90%H<sub>2</sub>O+10%H<sub>2</sub> и 90%CO<sub>2</sub>+10%CO, в которых активности кислорода имеют близкие значения, однозначно показали, что темп уменьшения активности электрода в смеси 90%H<sub>2</sub>O+10%H<sub>2</sub> намного выше, чем в смеси 90%CO<sub>2</sub>+10%CO

Согласно уравнению 5, отношение тангенсов наклонов прямых на рисунке 8 должно равняться отношению коэффициентов взаимной диффузии в смесях CO+CO<sub>2</sub>+Ar и CO+CO<sub>2</sub>+He. Из данных, приведенных на рисунке 8, при 900 °C это отношение равно 2.7, тогда как из расчетов, на основе данных, приведенных в таблице 1, оно составляет 3.5 и 3.8 для  $D_{CO-He}/D_{CO-Ar}$  и  $D_{CO_2-He}/D_{CO_2-Ar}$ , соответственно. Наблюдаемые различия между отношением коэффициентов взаимной диффузии в смесях CO+CO<sub>2</sub>+Ar и CO+CO<sub>2</sub>+He, полученных при

(рисунок 9Б). Для многокомпонентных газовых сред (таблица 2) также наблюдалась высокая скорость деградации активности электродов даже в случае относительно невысокого парциального давления воды в газовой фазе, но при условии, что суммарное парциальное давление окисленных компонентов газовой фазы было высоко.

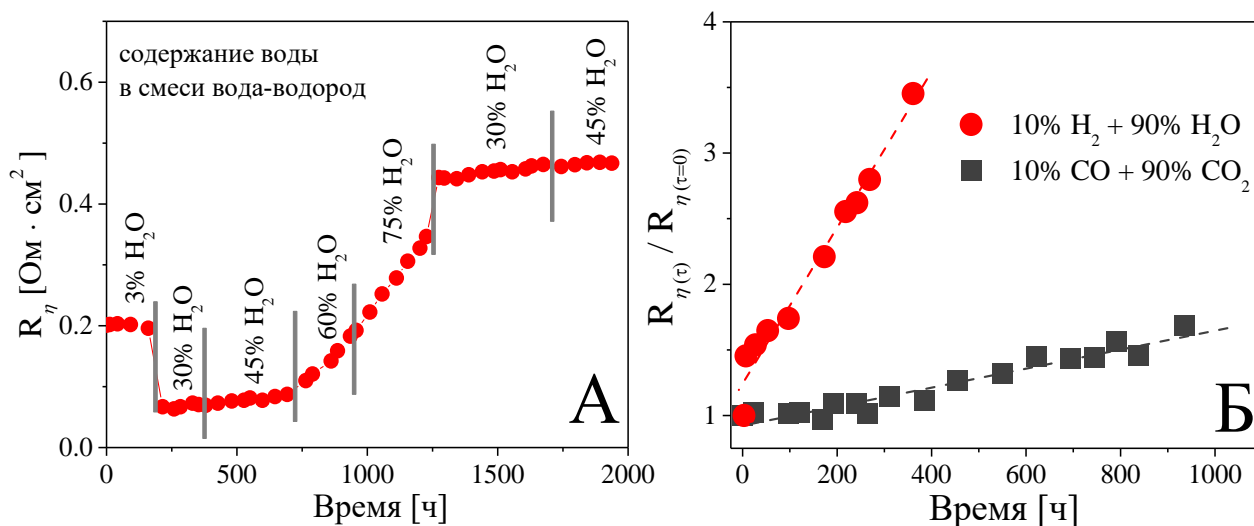


Рисунок 9. Зависимости поляризационного сопротивления Ni-YSZ/CeO<sub>2</sub> электрода от времени при 900 °С в различных атмосферах.

Таблица 2  
Составы газовых смесей  
и соответствующие им значения равновесных потенциалов при 900 °С.

№ газовой смеси	Состав газовой смеси	Равновесный потенциал электрода [мВ]
1	5% H <sub>2</sub> +16.5% CO <sub>2</sub> +23.5% H <sub>2</sub> O+5% CO+50% Ar	-832
2	16.5% H <sub>2</sub> +8% CO <sub>2</sub> +12% H <sub>2</sub> O+13.5% CO+50% Ar	-922
3	25.5% H <sub>2</sub> +2% CO <sub>2</sub> +3% H <sub>2</sub> O+19.5% CO+50% Ar	-1014

При исследованиях электрохимического поведения никель-керамических электродов от  $p_{\text{H}_2}$  и  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  авторы [4,5] отмечают, что концентрационные зависимости поляризационного сопротивления изменяют свой наклон при определенной активности кислорода в газовой фазе. Проанализировав эти данные, мы обнаружили, что они хорошо согласуются с активностями кислорода в газовой фазе, соответствующими потенциалу нулевого заряда никелевого электрода и с минимумом емкости двойного электрического слоя никелевого электрода [2]. На основе этих данных была рассчитана зависимость парциального давления воды в газовой смеси H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O от температуры, соответствующая потенциалу нулевого заряда никелевого электрода (рисунок 10), выше которой электрод будет иметь положительный заряд, ниже - отрицательный. Тогда можно предположить, что в

газовых атмосферах, в которых электрод приобретает положительный заряд, будет происходить блокирование реакционных центров анода отрицательно заряженными адсорбционными формами воды, например,  $\text{OH}^-$  ионами (о наличии которых на поверхности анода было сказано в главе 4), что и является причиной уменьшения электрохимической активности Ni-YSZ/CeO<sub>2</sub> электрода во времени.

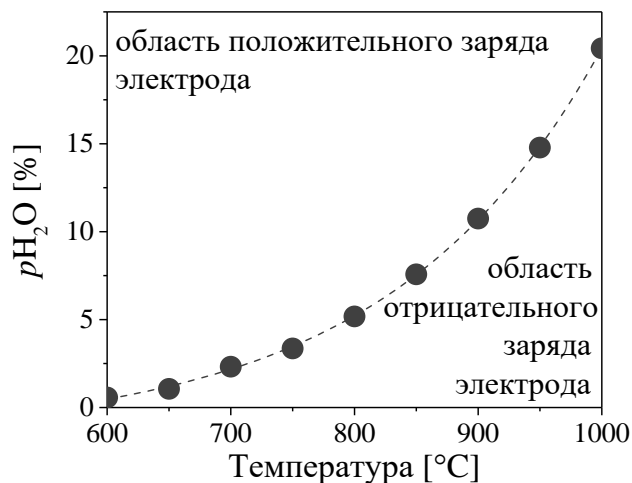


Рисунок 10. Температурная зависимость парциального давления воды в газовой смеси  $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$  при которой происходит смена знака заряда электрода.

измерениями в каждой газовой среде не превышало одного часа. Появление данного гистерезиса как раз может быть обусловлено блокировкой реакционных центров прочносвязанными адсорбционными формами воды при положительном заряде электрода.

Выявленная причина уменьшения электрохимической активности никель-керамических электродов позволила нам сформулировать подход к реактивации электродов после их длительной работы в атмосферах с высоким содержанием воды. Идея данного подхода заключается в переводе электрода в область потенциалов, в которой электрод имеет отрицательный заряд, что должно привести к десорбции гидроксид-ионов и освобождению активных центров электрода. Для реактивации анодов нами были исследованы два способа: катодная поляризация и термоциклирование, которые привели к ожидаемому увеличению электрохимической активности электродов.

В седьмой главе рассмотрены подходы к варьированию технологических параметров (способ синтеза композитного порошка, использование порообразователя, варьирование температур спекания и т.д.) при изготовлении несущих никель-керамических электродов с целью оптимизации их функциональных свойств (электропроводность, газопроницаемость и пористость),

а также приведены результаты долговременных, до 3000 часов, испытаний несущих никель-керамических электродов, изготовленных в исследовательском центре г. Юлих (Германия).

В качестве методов синтеза никель-керамических порошков состава 56% NiO + 44% YSZ были использованы классический твердофазный метод и метод сжигания нитратов с использованием глицина в качестве топлива. Получение порошков методом сжигания проводили тремя способами:

- сжигание смеси, содержащей все компоненты электрода в виде азотнокислых солей в стехиометрическом соотношении (сгм);
- предварительный синтез методом сжигания порошка YSZ электролита и его смешивание с раствором нитрата никеля и глицина с последующим иницированием реакции горения, в результате которой на поверхности частиц YSZ происходило формирование частиц оксида никеля (YSZ c.s.);
- предварительный синтез методом сжигания композитного порошка вдвое обедненного по содержанию оксида никеля с последующим его смешиванием с раствором нитрата никеля и глицина, содержащим недостающее до 56% количество оксида никеля, с последующим иницированием реакции горения, в результате которой поверхность обедненного порошка покрывалась частицами оксида никеля (1/2 NiO c.s.).

Определение пористости образцов в сыром состоянии, т.е. после прессования, показало, что ее величина существенно зависит от способа получения NiO-YSZ порошков и составляет, примерно, 45% в случае использования твердофазного синтеза и 57-62% для образцов, приготовленных из порошков, полученных методами сжигания.

Результаты расчета относительного изменения пористости NiO-YSZ образцов после восстановления от исходной пористости показали, что независимо от способа изготовления порошков и количества порообразователя расчетные значения хорошо согласуются с экспериментальными (рисунок 11), что говорит о полном восстановлении оксида никеля до металла даже в образцах с наименьшей пористостью в окисленном состоянии.

Величина пористости несущего анода влияет на одну из его основных функциональных характеристик – газопроницаемость. Измеренные коэффициенты газопроницаемости позволили нам рассчитать значения предельного диффузионного тока по уравнению 6

$$I_{diff} = \frac{2 \cdot F \cdot K \cdot P_i}{\eta \cdot h \cdot V} \quad (6)$$

где  $F$  - постоянная Фарадея,  $K$  - коэффициент газопроницаемости,  $P_i$  - парциальное давление газа,  $\eta$  - вязкость газовой среды,  $h$  - толщина образца,  $V$  - молярный объем.

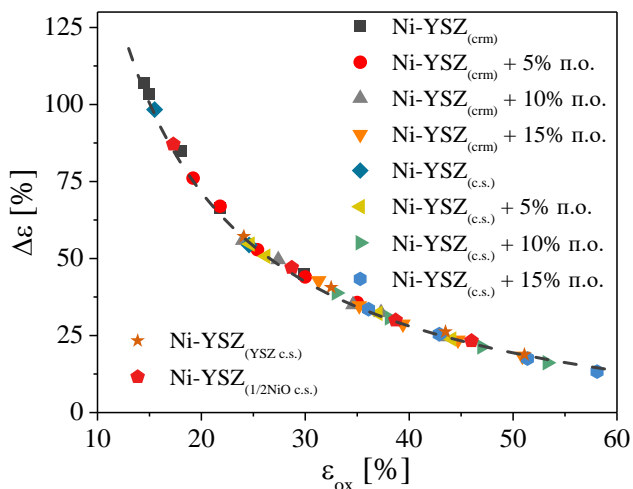


Рисунок 11. Относительное изменение пористости NiO-YSZ образцов после восстановления от исходной пористости.

Пунктирная линия - рассчитанная зависимость, п.о. - массовая доля порообразователя (графита) в электроде.

При исследовании поведения электропроводности несущих никель-керамических анодов во времени была обнаружена невысокая глубина деградации их омического сопротивления даже в газовых смесях с содержанием воды 80%, около 23% за 3000 часов испытаний при 800 °С (рисунок 12). С другой стороны, примерно те же величины относительного изменения сопротивления были зафиксированы и для атмосферы влажного водорода (рисунок 12). Это может говорить о том, что процессы, приводящие к изменению омического сопротивления никель-керамических электродов во времени, имеют другую природу по сравнению с процессами, обуславливающими изменение поляризационного сопротивления никель-керамических анодов, модифицированных оксидом церия (глава 6).

Из характера временных зависимостей, приведенных на рисунке 12, видно, что они имеют вид затухающих экспонент. Однако в большинстве случаев использование уравнения затухающей экспоненты первого порядка не позволило описать экспериментальные данные. Уравнение затухающей экспоненты второго порядка (уравнение 7) во всех случаях показывает намного более точный результат при фитинге экспериментальных данных.

Результаты расчетов показали, что при пористости несущих анодов 40-50% величина предельного диффузионного тока находится в диапазоне от 1.7 до 7.6 А/см<sup>2</sup>. При пористости ниже 38% рассчитанный предельный диффузионный ток составляет менее 1 А/см<sup>2</sup>. Поскольку ТОТЭ работают при токах, далеких от предельных значений, то при пористости несущего анода менее 40% мощностные характеристики топливного элемента могут быть ограничены диффузионными процессами в порах анода, что будет показано в девятой главе.

$$\frac{R_{\tau}}{R_{\tau=0}} = R_{\tau \rightarrow \infty} - A \cdot e^{(-\tau/\tau_1)} - B \cdot e^{(-\tau/\tau_2)}, \quad (7)$$

где  $R_{\tau \rightarrow \infty}$  - сопротивление, которое образец будет иметь при полном завершении деградационных процессов, А и В - предэкспоненциальные множители, равные парциальным значениям изменения сопротивления во времени за счет 1-го и 2-го деградационных процессов, соответственно, а  $\tau_1$  и  $\tau_2$  - характерные времена 1-го и 2-го деградационных процессов, соответственно.

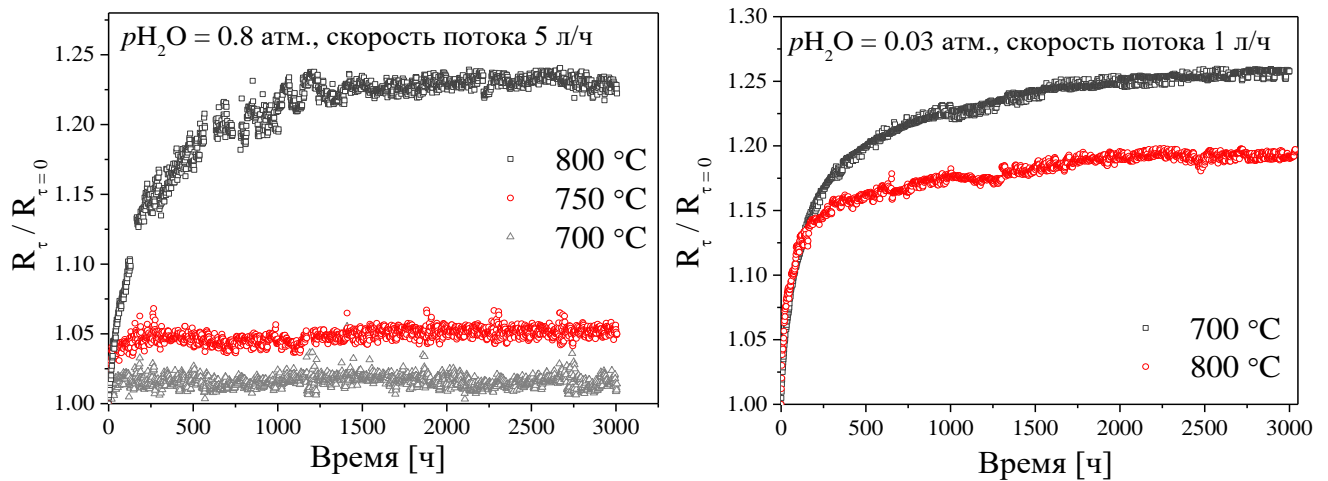


Рисунок 12. Временные зависимости относительного сопротивления несущего Ni-YSZ электрода при различных условиях эксперимента в смеси вода-водород.

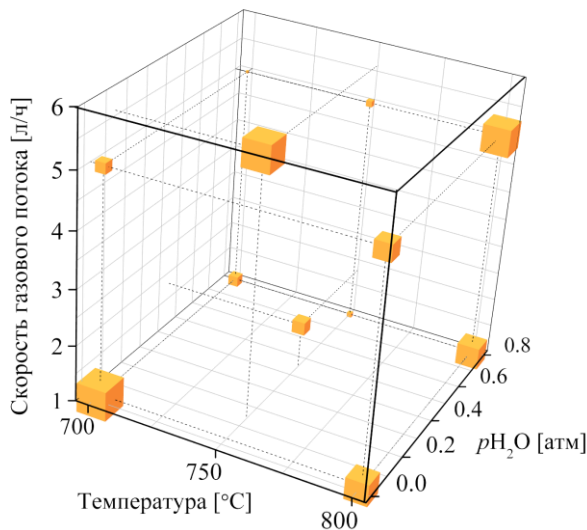


Рисунок 13. Графическое представление изменения относительного сопротивления никель-керамического анода от условий эксперимента. Размер точки на графике пропорционален значению  $R_{\tau \rightarrow \infty}$ .

Полученные при фитинге экспериментальных зависимостей значения  $R_{\tau \rightarrow \infty}$  показаны на рисунке 13. В представленном графическом виде, размер точки на графике пропорциональным значению  $R_{\tau \rightarrow \infty}$ . Как видно, каких-либо отчетливых тенденций в изменении сопротивления от внешних условий не наблюдается. Такое поведение, а также возможность описания зависимостей уравнением 7, с высокой долей вероятности говорит о том, что изменение сопротивления никель-керамических электродов во времени связано с одновременным протеканием нескольких, минимум двух, процессов.



Поскольку проводимость никель-керамических анодов полностью определяется микроструктурными особенностями фазы никеля в электроде, ответ на вопрос о природе процессов, приводящих к деградации электропроводности, был получен из анализа микрофотографий. На рисунке 14 приведены примеры микрофотографий образцов до испытаний и после 3000 часов эксперимента в различных условиях. Отчетливо видно различное изменение микроструктуры в зависимости от условий эксперимента.

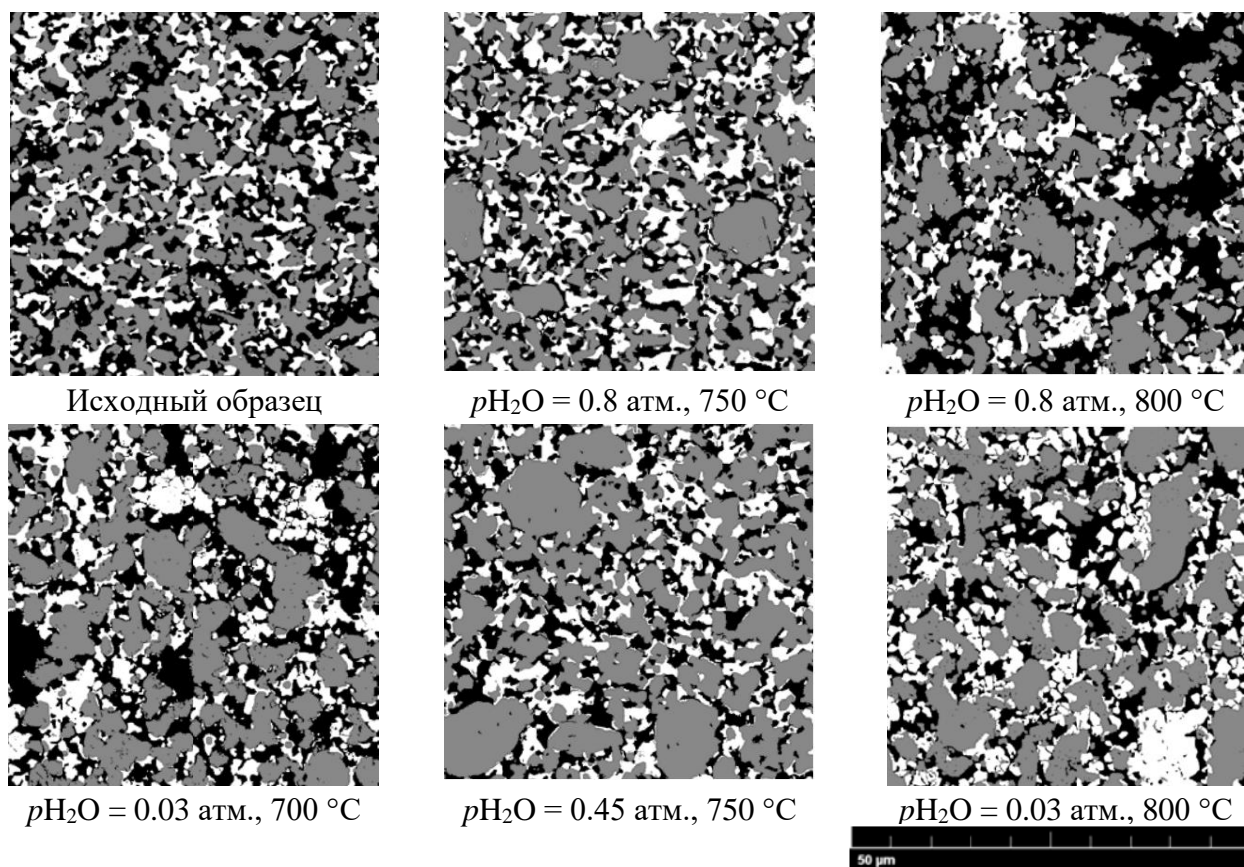


Рисунок 14. Микрофотографии никель-керамических образцов до и после 3000 часов испытаний в различных условиях.

Подробный анализ микроизображений электродов показал тенденции к росту пористости и к увеличению размера частиц никеля. С другой стороны, средний диаметр частиц электролита не претерпел значительных изменений. Оценка содержания никеля в электроде, выполненная двумя независимыми методами: анализ микрофотографий, полученных с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ), и рентгенофлуоресцентный анализ (РФСА), показала, что в ходе длительных испытаний содержание никеля в никель-керамическом электроде уменьшается (рисунок 15). Уменьшение содержания никеля в электроде происходит через образование летучих оксидных и/или гидроксидных фаз:  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NiOOH}$  [6]. Следовательно, уменьшение электропроводности никель-керамического электрода во времени обусловлено

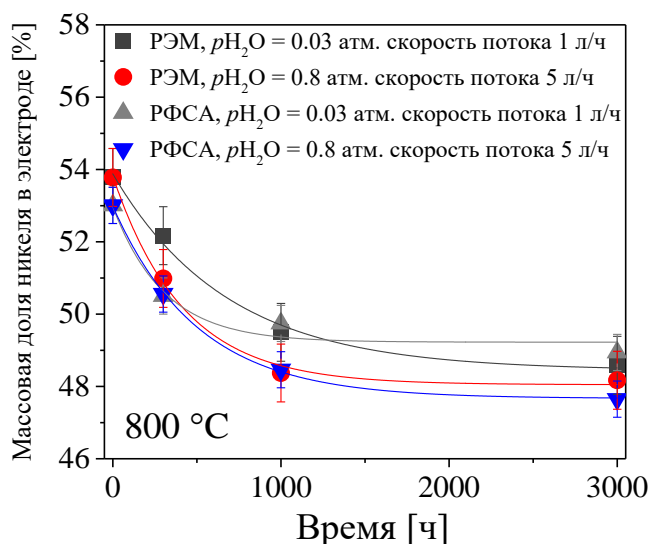


Рисунок 15. Содержание никеля в никель-керамическом электроде в зависимости от времени испытаний в различных условиях, установленное на основе обработки микроизображений (РЭМ) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФСА).

фазной границы (ТФГ), расчет которой показал значения:  $0.58 \pm 0.02$  и  $0.41 \pm 0.02$   $\mu\text{м}^2$  до и после 3000 часов испытаний, соответственно. Из полученных значений видно, что за 3000 часов испытаний протяженность ТФГ уменьшилась на 28%. Эта информация представляет большую значимость, поскольку, как нами было показано в четвертой главе, скоростьопределяющие стадии окисления водорода и восстановления воды на Ni-SSZ электроде локализованы вблизи трехфазной границы. Следовательно, явления, приводящие к деградации электропроводности никель-керамического электрода, будут влиять и на деградацию электрохимической активности Ni-SSZ электрода.

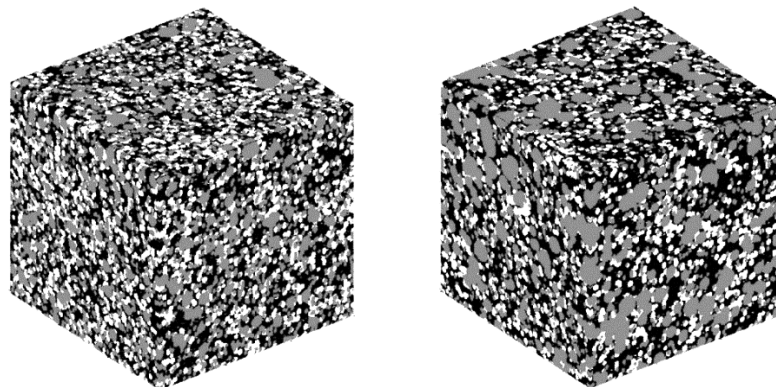


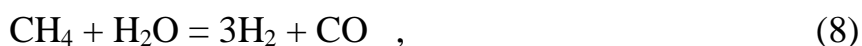
Рисунок 16. Пример 3D реконструкции микроструктуры никель-керамического электрода до (слева) и после 3000 часов испытаний в смеси вода-водород с парциальным давлением воды 0.8 атм. при 800 °C (справа).

двумя разнонаправленными процессами: спекание частиц никеля, которое приводит к увеличению пористости и электропроводности, и уменьшение содержания никеля в электроде, приводящее к уменьшению электропроводности.

На основе полученных микрофотографий, д.х.н. Ананьевым М.В. была выполнена реконструкция 3D микроструктуры несущих Ni-YSZ электродов, до и после 3000 часов испытаний (рисунок 16). Реконструированные трехмерные модели дают возможность рассчитать параметры микроструктуры, определение которых может быть дано только в трехмерном пространстве, в частности, протяженность трех-

В восьмой главе приведены результаты исследований электрохимического поведения  $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$  (далее SFM) электрода в контакте с электролитом на основе галлата лантана как в сильно восстановительных ( $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{Ar}$ ,  $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}+\text{CO}_2$ ) атмосферах, так и в атмосфере воздуха. Показано, что природа скоростьопределяющих стадий электродной реакции окисления водорода на рассматриваемом электроде принципиально отличается от природы стадий, ограничивающих скорость электродной реакции на никель-керамическом аноде (глава 4), и никель-керамическом аноде, модифицированном оксидом церия (глава 5). Установлена природа скоростьопределяющих стадий электродных реакций окисления водорода, монооксида углерода и восстановления кислорода.

При анализе концентрационных зависимостей поляризационного сопротивления SFM электрода в двухкомпонентных смесях  $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$  при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  было установлено, что в газовом окружении  $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$  с увеличением парциального давления воды поляризационное сопротивление электрода увеличивается. Такое поведение SFM электрода может быть объяснено как минимум двумя причинами: молекулы воды блокируют активные центры адсорбции водорода на SFM электроде и/или низкой активностью SFM электрода к дегидрированию воды. В газовых смесях  $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$  наблюдается противоположное поведение поляризационного сопротивления, а именно, его уменьшение с увеличением парциального давления воды. Вплоть до того, что в смеси  $50\% \text{CH}_4 + 50\% \text{H}_2\text{O}$  (в данных смесях указанный состав соответствует соотношению компонентов, подаваемых в реактор, а не равновесному составу газовой смеси) активность SFM электрода становится выше чем в  $50\% \text{H}_2 + 50\% \text{H}_2\text{O}$ . Такое поведение можно объяснить на основе реакции паровой конверсии метана по уравнению 8



из которого видно, что с увеличением парциального давления воды увеличивается концентрация водорода и монооксида углерода, при этом из одной молекулы воды и метана образуется четыре молекулы, способных к электроокислению.

При подробном исследовании механизма окисления водорода на SFM электроде было обнаружено, что он принципиально отличен от рассмотренных выше механизмов для никель-керамического и модифицированного оксидом церия никель-керамического анодов. Это проявляется в доминирующем вкладе стадии электродной реакции релаксирующей в области низких частот и в незначительном вкладе высокочастотных процессов, что видно из функций DRT (рисунок 17).

Несмотря на относительно простой вид функции DRT, при анализе спектров импеданса было обнаружено, что анализ с высокой точностью не может быть

выполнен в рамках традиционных представлений с использованием последовательно соединенных (RQ) элементов.

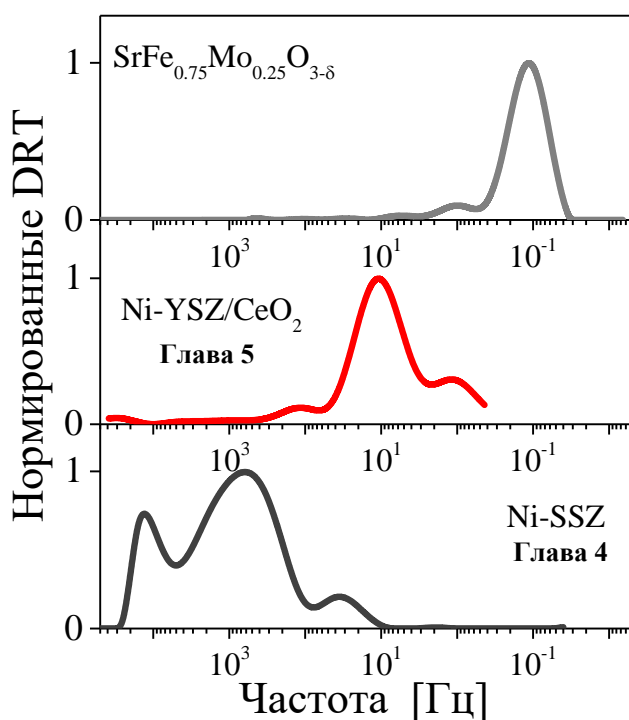


Рисунок 17. Нормированные на интенсивность максимального пика функции DRT, рассчитанные из спектров импеданса (влажный водород, 800 °С).

газовых смесей  $H_2+H_2O$  и  $CO+CO_2$ , которые показали свое схожее поведение в различных газовых средах. С другой стороны, было обнаружено различное влияние состава и природы газового окружения на низкочастотное сопротивление ( $R_l$ ), а именно сильная зависимость  $R_l$  от  $p_{CO}$  в смеси  $CO+CO_2+Ar$  с порядком реакции около единицы и от  $p_{H_2}$  в смеси  $H_2+H_2O+Ar$  с порядком реакции около 0.5. Такое поведение  $R_l$  нашло объяснение в предположении, что низкочастотная стадия в случае газовых смесей вода-водород обусловлена медленной скоростью диссоциации водорода на поверхности SFM, а в смесях  $CO-CO_2$  - адсорбции молекул  $CO$  на поверхности SFM.

Подтверждением предположения о низкой скорости диссоциации водорода на поверхности SFM являются результаты исследований SFM электрода, в который методом растворного импрегнирования был введен нитрат никеля с последующим его термолизом и восстановлением. Такой подход обусловлен тем, что никель обладает высокой каталитической активностью к окислению водорода [8], а также высокой скоростью межфазного обмена водородом с газовой фазой [9]. Принимая это во внимание, можно ожидать уменьшение сопротивления низкочастотной стадии реакции окисления водорода. Действительно, как

Как известно из [7], SFM обладает невысокой скоростью межфазного обмена кислородом с газовой фазой в восстановительных атмосферах, что дало нам основание использовать импеданс Геришера в составе эквивалентной схемы при анализе спектров импеданса. Использование импеданса Геришера в составе эквивалентной схемы типа  $R_s-G-(R_l/Q_l)$  позволило с высокой точностью выполнить анализ экспериментальных данных для атмосфер  $H_2O+H_2$  и  $CO+CO_2$ .

Из анализа экспериментальных данных были получены температурные зависимости параметров импеданса Геришера ( $Y_0$  и  $K_G$ ) и рассчитанные из них величины химического сопротивления для

показали результаты испытаний (рисунок 18А), поляризационное сопротивление SFM электрода после его модификации никелем снижается с 1.24 до 0.22 Ом см<sup>2</sup> (700 °С) за счет уменьшения низкочастотного сопротивления. Также необходимо отметить, что такая модификация электрода никак не повлияла на сопротивление высокочастотных процессов, описанных импедансом Геришера. Сравнение функций DRT (рисунок 18Б) SFM электродов до и после введения никеля показало отсутствие стадии электродной реакции, связанной с медленной диссоциацией водорода на поверхности электрода после введения никеля в электрод.

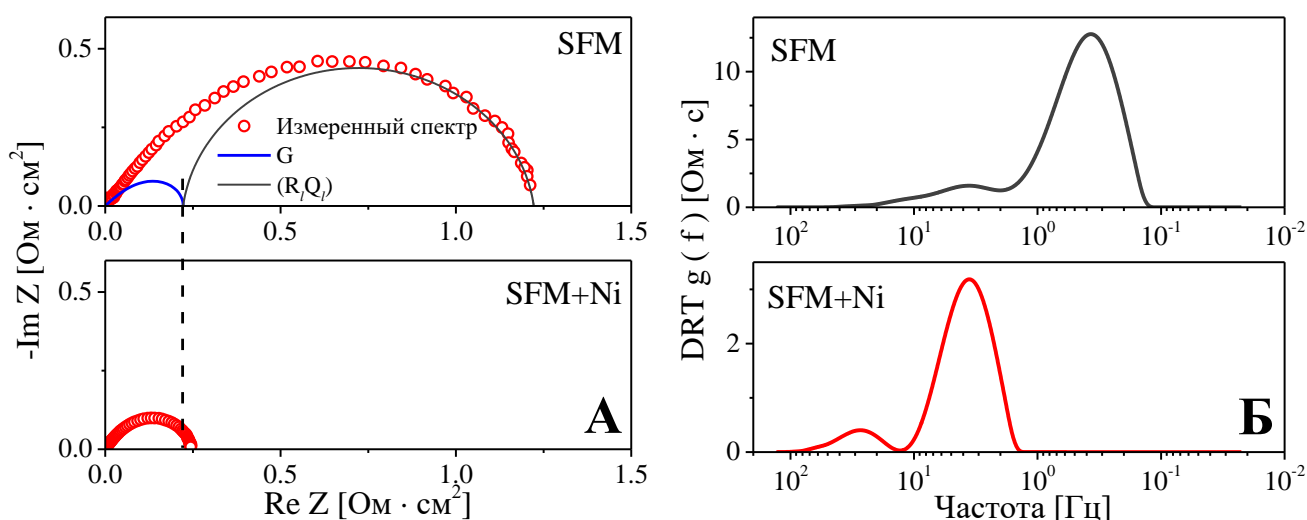


Рисунок 18. А - спектры импеданса и парциальные спектры для SFM и модифицированного никелем SFM электродов при 700 °С.

Б - рассчитанные из спектров функции DRT.

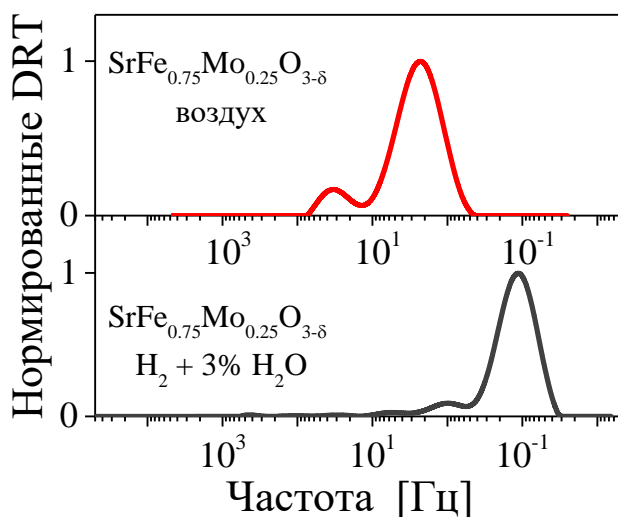


Рисунок 19. Нормированные на интенсивность максимального пика функции DRT, 800 °С.

При сравнении функций DRT SFM электрода, полученных для атмосферы воздуха и влажного водорода (рисунок 19) было обнаружено, что для окислительной атмосферы низкочастотная стадия, связанная с диссоциацией водорода, больше не регистрируется на спектрах импеданса. Тогда можно предположить, что скорость восстановления кислорода на SFM электроде ограничена скоростями процессов, описанных для восстановительных атмосфер

импедансом Геришера, в частности скоростью межфазного обмена кислорода.

Подтверждением этого являются результаты исследований SFM до и после введения в них оксида празеодима. Такой подход обусловлен тем, что оксид празеодима относится к числу наиболее активных простых оксидов в отношении к реакции обмена кислородом с кислородом воздуха. Сравнение функций DRT показало, что введение оксида празеодима приводит к исчезновению релаксационного процесса, связанного с медленной скоростью обмена кислорода электрода с кислородом газовой фазы. Помимо этого, результаты, полученные методом изотопного обмена, также показали, что именно скорость межфазного обмена ограничивает активность SFM электрода. Более подробный анализ результатов изотопных исследований позволил сделать вывод, что лимитирующей стадией межфазного обмена является низкая скорость инкорпорирования кислорода в кристаллическую решетку SFM электрода [10].

В девятой главе приведены результаты испытаний единичных твердооксидных топливных элементов, различающихся по типу используемых материалов и по типу несущего слоя. Показана взаимосвязь пористости несущего никель-керамического анода с газодиффузионным сопротивлением и мощностью, вырабатываемой элементом. Показаны результаты испытаний высокомошных единичных топливных элементов с несущим никель-керамическим анодом с вырабатываемой мощностью более  $2 \text{ Вт/см}^2$  при  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , с несущим катодом на основе манганита лантана-стронция и генерируемой элементом мощностью более  $1.6 \text{ Вт/см}^2$  при  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ .

С целью определения влияния толщины несущего никель-керамического анода на характеристики топливных элементов были проведены исследования элементов с анодами различной толщины, от 0.4 до 1.3 мм при их одинаковой пористости, около 40% в восстановленном состоянии, с пленочным  $(\text{Sc,Zr})\text{O}_2$  электролитом толщиной около 30 мкм и с модельным  $\text{Pt+Pr}_6\text{O}_{11}$  катодом. В температурном интервале  $650\text{--}850 \text{ }^\circ\text{C}$  при напряжении между электродами 0.7 В удельная мощность составила от 0.23 до  $1.17 \text{ Вт/см}^2$ . Также было обнаружено линейное уменьшение мощности, генерируемой элементом с увеличением толщины несущего анода (рисунок 20).

При исследованиях топливного элемента с несущим Ni-YSZ анодом относительно небольшой толщины, около 0.4 мм, но с низкой пористостью, около 25% в восстановленном состоянии, с двухслойным  $(\text{Sc,Zr})\text{O}_2 / (\text{Ce,Gd})\text{O}_2$  электролитом толщиной около 10 мкм и  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  катодом была зафиксирована заметно меньшая величина мощности (около  $0.8 \text{ Вт/см}^2$  при  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $U = 0.8 \text{ В}$ ) по сравнению с результатами, показанными на рисунке 20, даже несмотря на меньшую толщину кислородпроводящей мембраны. Модификация катода оксидом празеодима и анода оксидом церия позволила увеличить мощность элемента примерно в шесть раз, но только при низких температурах ( $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ), при

900 °С прибавка мощности от модификации электродов была менее чем в два раза. На основе анализа функций DRT, рассчитанных из спектров импеданса топливных элементов было обнаружено, что такое поведение связано с доминирующим влиянием газодиффузионного сопротивления в несущем аноде из-за его низкой пористости.

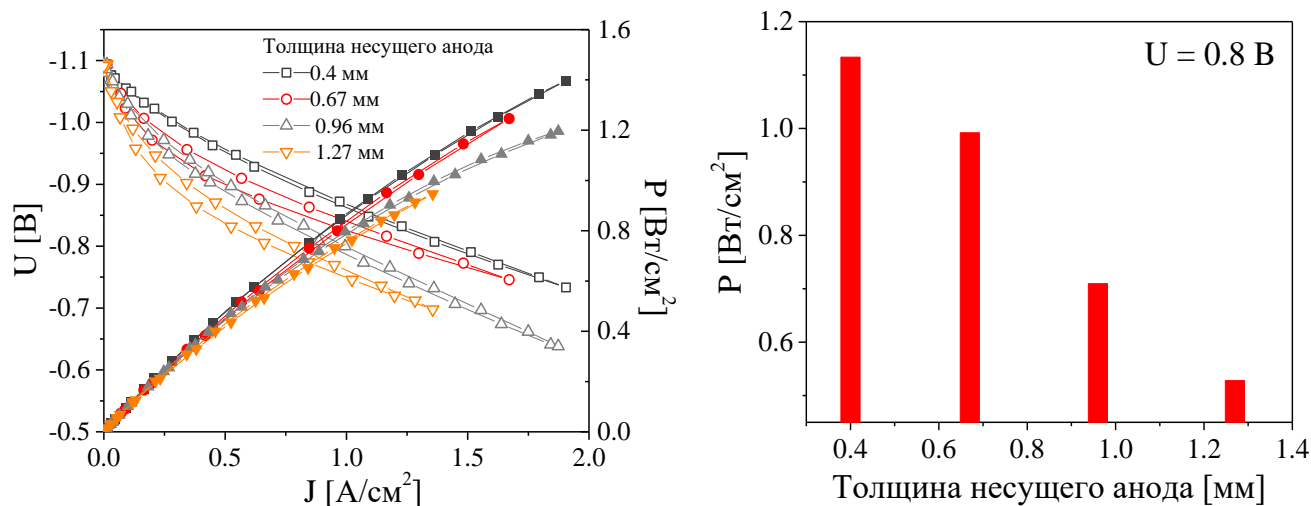


Рисунок 20. Вольтамперные и мощностные характеристики единичных топливных элементов и генерируемая топливным элементом мощность при разности потенциалов 0.8 В в зависимости от толщины несущего Ni-YSZ анода при 850 °С.

При исследованиях топливного элемента с несущим Ni-YSZ анодом толщиной около 1 мм и пористостью около 50% в восстановленном состоянии, (Sc,Zr)O<sub>2</sub> электролитом толщиной около 30 мкм и модельным Pt+Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> катодом, с целью определения вкладов электродов в общее перенапряжение, был проведен цикл экспериментов, заключающийся в варьировании парциальных давлений потенциалопределяющих компонентов газовой фазы на катоде и аноде (таблица 3) с проведением импеданс-спектроскопических измерений и с последующим расчетом и сопоставлением функций распределения времен релаксации.

Таблица 3.

Составы газовых смесей на катоде и аноде ТОТЭ.

	Смесь, подаваемая на анод	Смесь, подаваемая на катод
1	3% H <sub>2</sub> O + 97% H <sub>2</sub>	Воздух (21% O <sub>2</sub> )
2	3% H <sub>2</sub> O + 48% H <sub>2</sub> + 49% Ar	Воздух (21% O <sub>2</sub> )
3	3% H <sub>2</sub> O + 11% H <sub>2</sub> + 86% Ar	Воздух (21% O <sub>2</sub> )
4	3% H <sub>2</sub> O + 97% H <sub>2</sub>	Воздух + Ar (11% O <sub>2</sub> )
5	3% H <sub>2</sub> O + 97% H <sub>2</sub>	Воздух + Ar (6% O <sub>2</sub> )

На рисунке 21 показаны функции DRT рассчитанные из спектров импеданса топливного элемента, которые были измерены в режиме разомкнутой цепи при 900 °С. Из полученных функций DRT видно, что в случае поддержания постоянного состава газовой смеси на аноде и при варьировании парциального давления кислорода на катоде только один релаксационный процесс, регистрируемый в области 1 кГц, изменяет свою интенсивность. При постоянном парциальном давлении кислорода на катоде и при уменьшении парциального давления водорода на аноде происходит увеличение интенсивности релаксационных процессов исключительно в низкочастотной области. Из этого следует, что или только одна стадия катодной реакции регистрируется на спектрах импеданса, а все остальные стадии имеют большие скорости, или происходит наложение частот релаксации стадий катодной и анодной реакции. Последнее предположение можно подтвердить, сравнив полученные функции DRT с данными полученными для симметричной Ni-SSZ/YSZ/Ni-SSZ ячейки (см. рисунок 2).

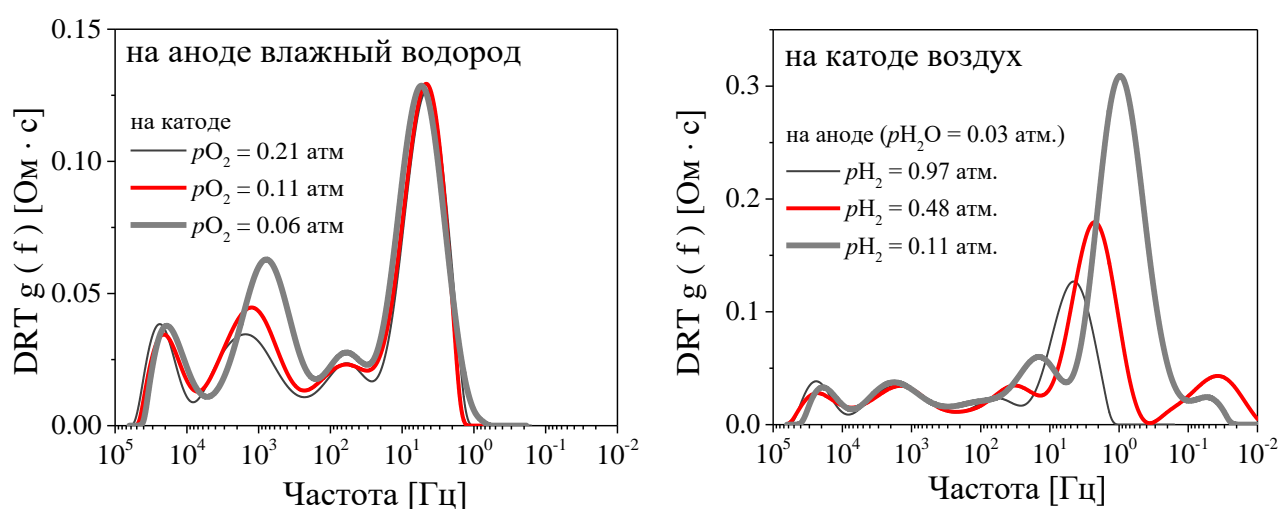


Рисунок 21. Функции DRT единичного топливного элемента при различных составах газовых смесей на катоде и аноде (таблица 3) при 900 °С.

Введение оксида церия в несущий анод с пористостью около 50% позволило увеличить мощность элемента с 1.2 до 2 Вт/см<sup>2</sup> при 900 °С (рисунок 22). Анализ функций DRT показал, что даже в случае высокопористого несущего анода газодиффузионный транспорт в порах анодах по-прежнему ограничивает мощностные характеристики элемента.

По аналогии с подходом, рассмотренным выше, для определения вкладов перенапряжения катода и анода в общее перенапряжение топливного элемента с несущим катодом на основе манганита лантана-стронция с пористостью около 40% и толщиной около 1 мм, пленочным YSZ электролитом толщиной 2 мкм и



модельным Pt анодом, были выполнены измерения при варьировании парциальных давлений потенциалопределяющих компонентов газовой фазы на катоде и аноде с последующим расчетом функций DRT из спектров электрохимического импеданса.

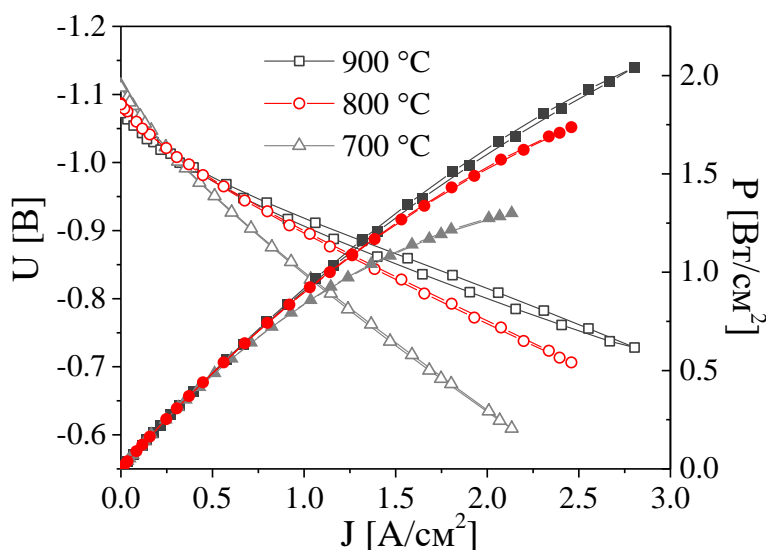


Рисунок 22. Вольтамперные и мощностные зависимости топливного элемента после введения оксида церия в анод.

электрохимической реакцией на катоде топливного элемента. При этом стоит отметить, что, в отличие от топливных элементов с несущим никель-керамическим анодом, в которых основной вклад в перенапряжение связан с газодиффузионным сопротивлением, в случае ТОТЭ с несущим катодом вклад низкочастотного сопротивления на аноде соизмерим с сопротивлением катодной реакции, а при низких парциальных давлениях кислорода на катоде сопротивление катодной реакции становится заметно выше анодной.

Рассчитанные функции DRT (рисунок 23) указывают на то, что низкочастотный электродный процесс связан с протеканием электрохимической реакции на аноде топливного элемента, т.к. при варьировании парциального давления водорода на аноде только данная стадия электродной реакции претерпевает заметные изменения. Стадия электродной реакции, регистрируемая в области частот 1-50 Гц связана с

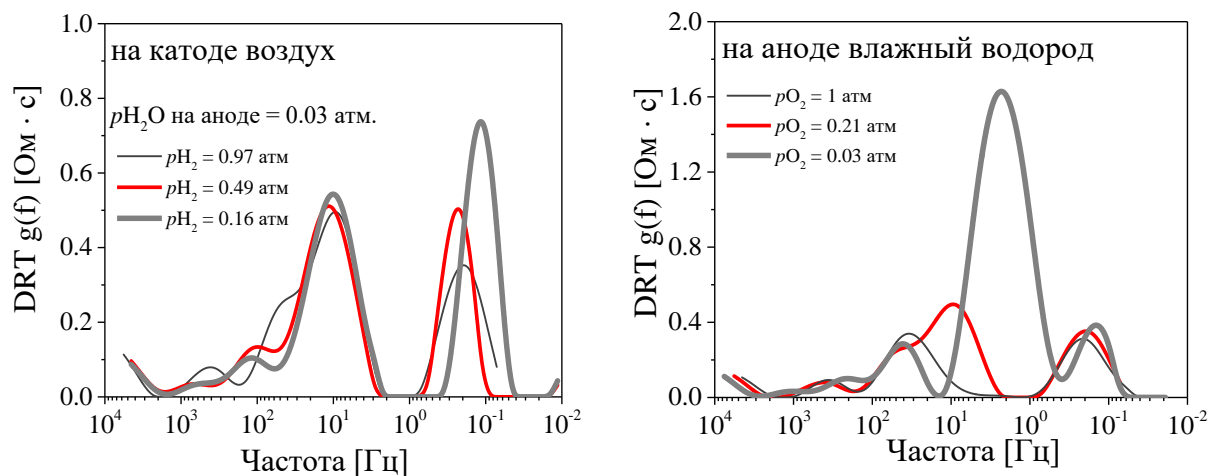


Рисунок 23. Функции DRT, рассчитанные из спектров электрохимического импеданса единичного топливного элемента с несущим катодом на основе манганита лантана-стронция для различных газовых смесей при 850 °С.

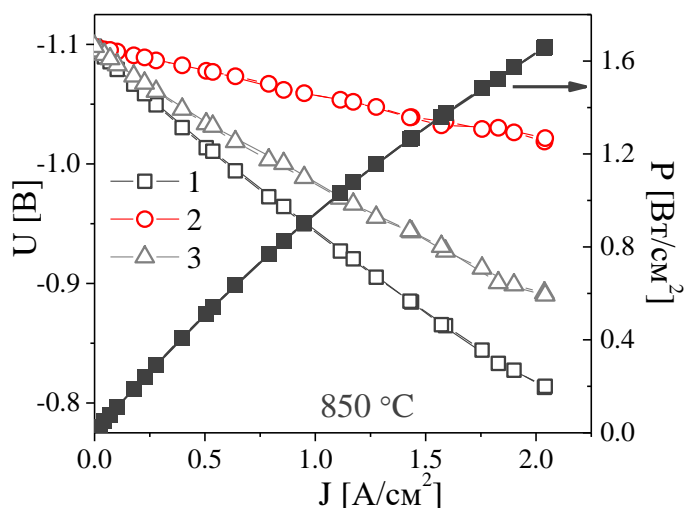


Рисунок 24. 1 - мощностная и вольт-амперные зависимости топливного элемента с  $(La,Sr)MnO_3+Pr_6O_{11}$  катодом, 2 - напряжение, соответствующее ЭДС элемента за вычетом омических потерь, 3 - напряжение, соответствующее ЭДС элемента за вычетом поляризационных потерь.

предположение о принадлежности низкочастотного релаксационного процесса к анодной реакции, т.к. интенсивность и положение низкочастотного процесса на функции DRT не изменились после введения оксида празеодима в катод. Принимая во внимание природу материала, из которого изготовлен катод элемента, можно сказать, что причины, ограничивающие мощность элемента обусловлены медленным ионным переносом кислорода в  $(La,Sr)MnO_3$  катоде и медленной скоростью межфазного обмена кислорода катода с кислородом газовой фазы.

В отличие от топливных элементов с несущим электродом, для топливных элементов с несущим электролитом проблема ограничения мощности элемента предельным диффузионным током из-за микроструктурных особенностей электродов не так критична в силу малой толщины последних. Особую актуальность ТОТЭ с несущим электролитом приобретают в случае использования высокопроводящих электролитов, например, на основе допированного галлата лантана. Однако традиционные никель-керамические анодные материалы взаимодействуют с данным типом твердых электролитов, что приводит к необходимости выбора новых материалов для анода ТОТЭ. На эту роль подходит допированный молибденом феррит стронция (SFM), подробно рассмотренный в восьмой главе. Помимо этого, данный электродный материал

Мощностная и вольт-амперная зависимости топливного элемента с импрегнированным оксидом празеодима катодом, приведены на рисунке 24. При  $850\text{ }^\circ\text{C}$  и напряжении  $0.8\text{ В}$  элементом генерируется электрический ток плотностью более  $2\text{ А/см}^2$ , что соответствует плотности электрической мощности  $1.6\text{ Вт/см}^2$ . При этом падение напряжения на элементе из-за омических потерь остается заметно ниже поляризационных,  $0.08$  и  $0.21\text{ В}$ , соответственно. Сравнение функций DRT, рассчитанных из спектров импеданса ТОТЭ до и после импрегнирования катода, дополнительно подтвердило наше

одновременно может быть использован и для формирования катода, что позволяет изготавливать топливные элементы с симметричными электродами. Данный тип ТОТЭ практически всегда будет уступать в мощностных показателях топливным элементам на несущем аноде. Однако основной интерес к ТОТЭ с симметричными электродами связан не с их мощностными показателями, а с колоссальным упрощением технологии изготовления ТОТЭ и с возможностью окислительно-восстановительного циклирования электродов.

При испытаниях единичного топливного элемента на несущем электролите на основе галлата лантана с симметричными электродами на основе  $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$  (SFM) были выполнены окислительно-восстановительные циклирования элементов без разделения газового пространства. В начале испытаний был проведен ряд быстрых окислительно-восстановительных циклирований (рисунок 25). Быстрое окислительно-восстановительное циклирование не приводит к существенному изменению активности SFM электрода, величина поляризационного сопротивления ( $R_{\eta}$ ) остается примерно на одном уровне, 0.15–0.2 Ом·см<sup>2</sup>. Функции DRT, рассчитанные из спектров импеданса при быстром окислительно-восстановительном циклировании также показаны на рисунке 25.

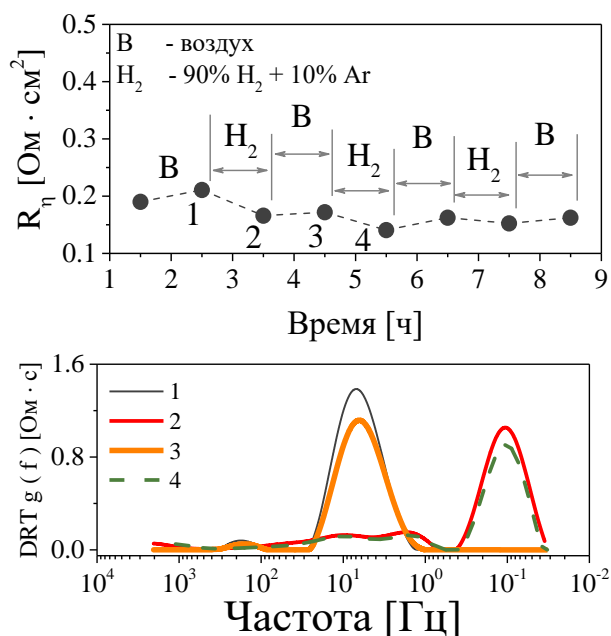


Рисунок 25. Зависимость поляризационного сопротивления SFM электрода при быстрых окислительно-восстановительных циклированиях при 800 °С и рассчитанные функции DRT.

Видно, что в зависимости от газового окружения вид функций существенно изменяется. Так, для смеси 90%  $\text{H}_2$  + 10% Ar (зависимости под номерами 2 и 4) вид функции DRT довольно близок к полученной для смеси  $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (рисунок 17). Для атмосферы воздуха на функции DRT перестает регистрироваться низко-частотный процесс в области частот 0.1 Гц, а максимальный пик появляется в области 10 Гц (зависимости 1 и 3), что нами также было отмечено в восьмой главе (рисунок 19). При быстрой смене воздуха на 90%  $\text{H}_2$  + 10% Ar и обратно две функции DRT для окислительной атмосферы практически идентичны между собой, также, как и две функции DRT для восстановительной атмосферы.

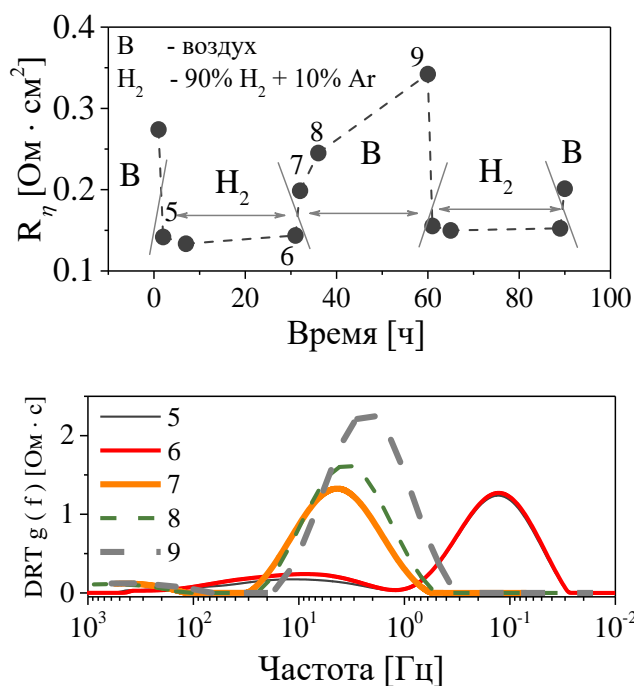


Рисунок 26. Зависимость поляризационного сопротивления SFM электрода при медленных окислительно-восстановительных циклированиях при 800 °С и рассчитанные функции DRT.

переходе из сильно восстановительной атмосферы в окислительную. В пользу такого предположения свидетельствует и постепенный рост поляризационного сопротивления ( $R_7$ ) SFM электрода в окислительной атмосфере из-за постепенного уменьшения нестехиометрии кислорода в решетке SFM, что ведет к снижению скорости межфазного обмена кислорода с газовой фазой.

Рассмотрим поведение единичного топливного элемента с несущим  $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Ga}, \text{Mg})\text{O}_3$  электролитом и с двухслойными симметричными электродами. Функциональный слой состава 50 мас.% SFM + 50 мас.%  $(\text{Ce}, \text{Sm})\text{O}_{2-8}$  имел толщину 15 мкм и пористость 30%, а коллекторный слой был изготовлен из SFM + 3 мас.% CuO, имел толщину 30 мкм и пористость около 40%. Особенностью данного эксперимента являлось циклирование газовых смесей с окислительной на восстановительную и обратно на обоих электродах элемента.

Поведение поляризационного сопротивления обоих электродов, измеренное методом электрохимического импеданса относительно электрода сравнения в режиме разомкнутой цепи при смене газа-окислителя на топливный газ на одном электроде и в обратную сторону на другом, оказалось довольно близко к результатам, показанным на рисунках 25 и 26.

Результаты медленного окислительно-восстановительного циклирования показали значительный рост во времени  $R_7$  после перехода к окислительной атмосфере и выдержке в ней (рисунок 26). При переходе от воздуха к атмосфере 90% H<sub>2</sub> + 10% Ar значение  $R_7$  существенно уменьшается в течение нескольких часов и при дальнейшей выдержке практически не изменяется. При длительных выдержках в атмосфере воздуха (зависимости 7-9 на рисунке 26) на функции DRT наблюдается увеличение интенсивности низкочастотного пика и его смещение в область низких частот. Такое поведение SFM электрода можно объяснить с точки зрения уменьшения скорости встраивания (инкорпорирования) кислорода в подрешетку кислорода SFM при

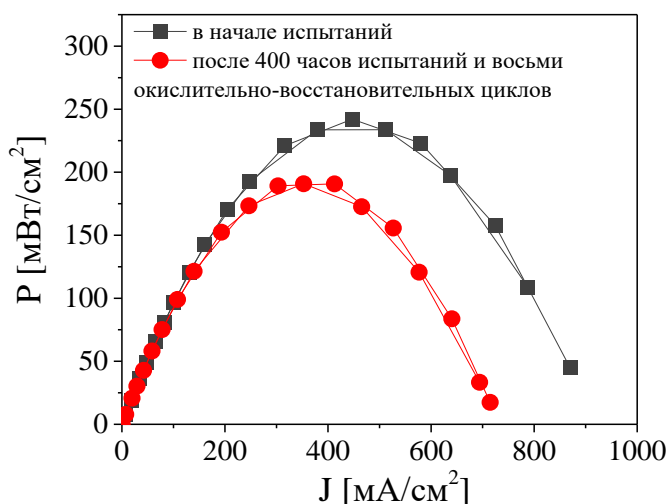


Рисунок 27. Мощностные зависимости единичного топливного элемента с симметричными SFM электродами до и после восьми циклов смены газового окружения.

Наиболее ценной информацией, полученной при данных испытаниях, является удовлетворительная стабильность мощностных показателей топливного элемента при многократном окислительно-восстановительном циклировании обоих электродов. Следует отметить, что подобные циклирования невозможно провести при использовании традиционных катодных и анодных материалов, т.к. в атмосфере воздуха происходит окисление никель-керамического электрода, а в сильно восстановительной - разрушение катодов на

основе манганита лантана-стронция или никелита лантана. Однако, склонность к старению SFM электродов при подобном циклировании нами была отмечена, что привело к падению мощности элемента примерно на 25% после восьми циклов (рисунок 27).

## ВЫВОДЫ

1. Разработан способ анализа спектров электрохимического импеданса, основанный на сопоставлении функций распределения времен релаксаций, вычисленных из экспериментальных спектров, и данных, рассчитанных нелинейным методом наименьших квадратов. Показано, что анализ функций распределения времен релаксаций, найденных из результатов импеданс-спектроскопических исследований топливного элемента, позволяет идентифицировать стадии электродных реакций, ограничивающие мощностные характеристики элемента.

2. Идентифицирована природа скоростьопределяющих стадий окисления водорода в электродной системе  $H_2+H_2O/Ni-SSZ/YSZ$ , а именно, разряд иона кислорода и образование воды на поверхности электролита вблизи трехфазной границы.

3. Установлено, что модификация никель-керамического электрода оксидом церия существенно увеличивает скорость окисления водорода за счет появления параллельного быстрого маршрута электродной реакции, скоростьопределяющими стадиями которого являются перенос ионов кислорода в

оксиде церия, реакции на поверхности электрода между адсорбированными формами потенциалопределяющих частиц и газодиффузионные процессы.

4. Определены граничные условия обратимых деградационных изменений электрохимической активности никель-керамических электродов, которые определяются температурой, парциальными давлениями воды и кислорода в газовой фазе. Установлено, что причиной обратимых деградационных изменений является адсорбция  $\text{OH}^-$  ионов на активных центрах электрода при условии, что его потенциал положительнее потенциала нулевого заряда никелевого электрода.

5. Установлено, что изменение сопротивления никель-керамических электродов во времени обусловлено протеканием двух параллельных разнонаправленных процессов: спекание частиц никеля, приводящее к увеличению связности фазы никеля и уменьшению сопротивления, и испарение никеля, приводящее к увеличению сопротивления.

6. Установлены закономерности в изменениях параметров микроструктуры несущих никель-керамических электродов, такие как увеличение пористости, увеличения размеров частиц никеля, уменьшение протяженности трехфазной границы никель/электролит/газ во времени. Установленные закономерности могут быть использованы при моделировании деградационных явлений и позволят подбирать условия эксплуатации электродов с целью минимизации деградационных процессов.

7. Предложены маршруты электродных реакций окисления водорода, монооксида углерода и восстановления кислорода на  $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_3$  электроде. Показано, что во всех случаях скорость электродных реакций зависит от скорости межфазного обмена кислорода электрода с кислородом газовой фазы. При этом наиболее медленными стадиями реакций окисления водорода и монооксида углерода являются диссоциация водорода и адсорбция монооксида углерода на поверхности  $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_3$  электрода.

8. Установлена природа стадий электродных реакций, ограничивающих мощностные характеристики единичных топливных элементов, в значительной мере отличающихся по типу несущего слоя и природе материалов. В случае топливного элемента с несущим никель-керамическим анодом - диффузия газа в порах анода, в случае несущего  $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$  катода - диффузия ионов кислорода в катоде и межфазный обмен кислорода катода с кислородом газовой фазы, в случае несущего  $(\text{La},\text{Sr})(\text{Ga},\text{Mg})\text{O}_3$  электролита и симметричных  $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_3$  электродов - межфазный обмен кислорода катода с кислородом газовой фазы.

9. Показано, что на основе результатов исследований механизмов электродных реакций и деградационных явлений можно целенаправленно влиять на природу и/или скорость стадий, ограничивающих электрохимическую активность электродов и снижать скорость деградационных процессов. Показано

на примерах: модификация никель-керамического электрода оксидом церия для изменения маршрута и увеличения скорости реакции окисления водорода; воздействие катодной поляризацией и термоциклированием на никель-керамический электрод, с целью десорбции OH- ионов с активных центров электрода; для увеличения скорости диссоциации водорода на Sr(Fe,Mo)O<sub>3</sub> электроде - модификация электрода никелем; модификация Sr(Fe,Mo)O<sub>3</sub> и (La,Sr)MnO<sub>3</sub> электродов оксидом празеодима с целью повышения скорости межфазного обмена кислорода электрода с кислородом газовой фазы; увеличение пористости и снижение толщины несущего никель-керамического анода с целью понижения газодиффузионного сопротивления.

### Список цитируемой литературы

1. Б.Л. Кузин. Исследование кинетики электродного процесса на никелевом электроде в контакте с твердым оксидным электролитом в атмосфере H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O: дисс. ... канд. хим. наук / Кузин Борис Леонидович. Свердловск, 1977. – 156 с.
2. Перфильев М.В. Высокотемпературный электролиз газов / М.В. Перфильев, А.К. Демин, Б.Л. Кузин, А.С. Липилин. Под. Ред. С.В. Карпачева. М.: Наука. 1988. – С. 41–43.
3. Рид Р. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Д. Праусниц, Т. Шервуд. – Л.: Химия. – 1982. – 592 с.
4. Jiang S.P. An electrode kinetics study of H<sub>2</sub> oxidation on Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> cermet electrode of the solid oxide fuel cell / S.P. Jiang, S.P.S. Badwal // Solid State Ionics. – 1999. – V. 123. – P. 209–224.
5. Kishimoto H. Reaction process in the Ni-ScSZ anode for hydrocarbon fueled SOFCs / H. Kishimoto, K. Yamaji, T. Horita, Y.-P. Xiong, N. Sakai, M.E. Brito, H. Yokokawa // Journal of the Electrochemical Society. – 2006. – V. 153. Is. 6. – A982–A988.
6. Gubner A. Investigations into the degradation of the cermet anode of a solid oxide fuel cell / A. Gubner, H. Landes, J. Metzger, H. Seeg, R. Stübner // in: Proceedings of the 5th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa and W. Lehnert, Eds.). – Proceedings of The Electrochemical Society. – 1997. – PV. 97–40. – P. 844–850.
7. Hu B. Measuring oxygen surface exchange kinetics on mixed-conducting composites by electrical conductivity relaxation / B. Hu, Y. Wang, Z. Zhu, C. Xi, H.J.M. Bouwmeester // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – V. 3. – P. 10296–10302.
8. Rossmesl J. Trends in catalytic activity for SOFC anode materials / J. Rossmesl, W.G. Bessler // Solid State Ionics. – 2008. – V. 178. – P. 1694–1700.
9. Shin H.H. Insights into hydrogen oxidation on SOFC anode materials by isotopic exchange / H.H. Shin, S. McIntosh // Journal of the Electrochemical Society. – 2013. – V. 2. – P. F88–F91.
10. Osinkin D.A. Rate-determining steps of oxygen surface exchange kinetics on Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub> / D.A. Osinkin, A.V. Khodimchuk, N.M. Porotnikova, N.M. Bogdanovich, A.V. Fetisov, M.V. Ananyev // Energies. – 2020. – V. 13. – P. 250.

### Публикации автора по теме диссертации

**Статьи в журналах, рекомендованных ВАК для опубликования основных научных результатов диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук:**

1. **Osinkin D.A.** Gas diffusion hindrances on Ni-cermet anode in contact with Zr<sub>0.84</sub>Y<sub>0.16</sub>O<sub>1.92</sub> solid electrolyte / **D.A. Osinkin**, B.L. Kuzin, N.M. Bogdanovich // Rus. J. Electrochem. – 2009. – V.45. – P.483–489. <https://doi.org/10.1134/S102319350904020X>

2. **Osinkin D.A.** Effect of oxygen activity and water partial pressure to degradation rate of Ni-cermet electrode contacting  $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$  electrolyte / **D.A. Osinkin**, B.L. Kuzin, N.M. Bogdanovich // Rus.J. Electrochem. – 2010. – V. 46. – P. 41–48. <https://doi.org/10.1134/S1023193510010052>
3. Kuzin B.L. Nickel–cermet electrodes for high–temperature electrochemical devices made using nanomaterials / B.L. Kuzin, S.M. Beresnev, **D.A. Osinkin**, N.M. Bogdanovich, Yu.A. Kotov, A.V. Bagazeev // Rus. J. Electrochem. – 2010. – V. 46. – P. 278–284. <https://doi.org/10.1134/S1023193510030043>
4. Kurteeva A.A. Single solid–oxide fuel cells with supporting Ni-cermet anode / A.A. Kurteeva, S.M. Beresnev, **D.A. Osinkin**, B.L. Kuzin, G.K. Vdovin, V.D. Zhuravlev, N.M. Bogdanovich, D.I. Bronin, A.A. Pankratov, I.Yu. Yaroslavtsev // Rus. J. Electrochem. – 2011. – V. 47. – P.1381–1388. <https://doi.org/10.1134/S102319351112007X>
5. Beresnev S.M. Single fuel cell with supported LSM cathode / S.M. Beresnev, O.F. Bobrenok, B.L. Kuzin, N.M. Bogdanovich, A.A. Kurteeva, **D.A. Osinkin**, G.K. Vdovin, D.I. Bronin // Rus. J. Electrochem. – 2012. – V. 48. – P. 969–975. <https://doi.org/10.1134/S1023193512100035>
6. **Osinkin D.A.** Time dependence of electrochemical characteristics of high performance  $CeO_2$  - modified Ni-cermet electrode in multicomponent gas mixtures  $H_2+H_2O+CO+CO_2$  / **D.A. Osinkin**, B.L. Kuzin, N.M. Bogdanovich // Solid State Ionics. – 2013. – V. 251. – P. 66–69. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.03.012>
7. **Osinkin D.A.** Thermal expansion, gas permeability, and conductivity of Ni-YSZ anodes produced by different techniques / **D.A. Osinkin**, D.I. Bronin, S.M. Beresnev, N.M. Bogdanovich, V.D. Zhuravlev, G.K. Vdovin, T.A. Demyanenko // J. Solid State Electrochem. – 2014. – V. 18. – P. 149–156. <https://doi.org/10.1007/s10008-013-2239-4>
8. Ananyev M.V. Characterization of Ni-cermet degradation phenomena I. Long-term resistivity monitoring, image processing and X- ray fluorescence analysis / M.V. Ananyev, D.I. Bronin, **D.A. Osinkin**, V.A. Eremin, R. Steinberger-Wilckens, L.G.J. de Haart, J. Mertens // J. Power Sources. – 2015. – V. 286. – P. 414–426. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.168>
9. **Osinkin D.A.** High-performance anode-supported solid oxide fuel cell with impregnated electrodes / **D.A. Osinkin**, N.M. Bogdanovich, S.M. Beresnev, V.D. Zhuravlev // J. Power Sources. – 2015. – V. 288. – P. 20–25. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.098>
10. **Osinkin D.A.** Rate determining steps of fuel oxidation over  $CeO_2$  impregnated Ni-YSZ in  $H_2+H_2O+CO+CO_2$  ambient / **D.A. Osinkin**, N.M. Bogdanovich, A.L. Gavriilyuk // Electrochimica Acta. – 2016. – V. 199. – P. 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.133>
11. **Osinkin D.A.** Evolution of Activity of Impregnated with  $CeO_2$  Ni-SSZ Anodes of Fuel Cells / **D.A. Osinkin**, N.M. Bogdanovich // Rus. J. Electrochem. – 2016. – V. 52. – P. 606–612. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.133>
12. **Osinkin D.A.** Long-term tests of Ni- $Zr_{0.9}Sc_{0.1}O_{1.95}$  anode impregnated with  $CeO_2$  in  $H_2+H_2O$  gas mixtures / **D.A. Osinkin** // Int. J. Hydrogen Energy. – 2016. – V. 41. – P. 17577–17584. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.136>
13. **Osinkin D.A.** Transport and electrochemical properties of  $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_6 + Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$  composite as promising anode for solid oxide fuel cells / **D.A. Osinkin**, N.I. Lobachevskaya, A.V. Kuz'min // Rus. J. Appl. Chem. – 2017. – V. 90. – P. 41–46. <https://doi.org/10.1134/S1070427217010074>
14. **Osinkin D.A.** The electrochemical behavior of the promising  $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta} + Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9-\delta}$  anode for the intermediate temperature solid oxide fuel cells / **D.A. Osinkin**, N.I.



Lobachevskaya, A.Yu. Suntsov // *J. Alloys and Comp.* – 2017. – V. 708. – P. 451–455.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.057>

15. Gavriilyuk A.L. The use of Tikhonov regularization method for calculating the distribution function of relaxation times in impedance spectroscopy / A.L. Gavriilyuk, **D.A. Osinkin**, D.I. Bronin // *Rus. J. Electrochem.* – 2017. – V. 53. – P. 575–588. <https://doi.org/10.1134/S1023193517060040>

16. **Osinkin D.A.** Symmetrical solid oxide fuel cell with strontium ferrite-molybdenum electrodes / **D.A. Osinkin**, S.M. Beresnev, N.I. Lobachevskaya // *Rus. J. Electrochem.* – 2017. – V. 53. – P. 665–669. <https://doi.org/10.1134/S1023193517060131>

17. **Osinkin D.A.** Effect of the copper oxide sintering additive on the electrical and electrochemical properties of anode materials based on  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  / **D.A. Osinkin**, N.I. Lobachevskaya, N.M. Bogdanovich // *Rus. J. Appl. Chem.* – 2017. – V. 90. – P. 1686–1692. <https://doi.org/10.1134/S1070427217100196>

18. **Osinkin D.A.** Degradation of Ni-Zr<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> anode in H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O at low temperature: Influence of nickel surface charge / **D.A. Osinkin** // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2018. – V. 43. – P. 943–950. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.071>

19. **Osinkin D.A.** Influence of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> on oxygen electroreduction kinetics and electrochemical performance of Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub> based cathode / **D.A. Osinkin**, S.M. Beresnev, N.M. Bogdanovich // *J. Power Sources.* – 2018. – V. 392. – P. 41–47. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.076>

20. Koval'chuk A.N. Single SOFC with supporting Ni-YSZ anode, bilayer YSZ/GDC film electrolyte, and La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> cathode / A.N. Koval'chuk, A.V. Kuz'min, **D.A. Osinkin**, A.S. Farlenkov, A.A. Solov'ev, A.V. Shipilova, I.V. Ionov, N.M. Bogdanovich, S.M. Beresnev // *Rus. J. Electrochem.* – 2018. – V. 54. – P. 541–546. <https://doi.org/10.1134/S1023193518060101>

21. **Osinkin D.A.** Hydrogen oxidation kinetics at Ni – Zr<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> anode: Influence of the difference of potential in the dense part of the double electric layer / **D.A. Osinkin**, B.L. Kuzin // *Electrochimica Acta.* – 2018. – V. 282. – P. 128–136. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.039>

22. **Osinkin D.A.** Reversible solid oxide fuel cell for power accumulation and generation / **D.A. Osinkin**, N.M. Bogdanovich, S.M. Beresnev, E.Yu. Pikalova, D.I. Bronin, Yu. P. Zaikov // *Rus. J. Electrochem.* – 2018. – V. 54. – P. 644–649. <https://doi.org/10.1134/S1023193518080050>

23. Antonova E.P. Electrochemical performance of Ln<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> (Ln – La, Nd, Pr) and Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub> oxide electrodes in contact with apatite-type La<sub>10</sub>(SiO<sub>6</sub>)<sub>4</sub>O<sub>3</sub> electrolyte / E.P. Antonova, **D.A. Osinkin**, N.M. Bogdanovich, M.Yu. Gorshkov, D.I. Bronin // *Solid State Ionics.* – 2019. – V. 329. – P. 82–89. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.11.019>

24. **Osinkin D.A.** Functional properties and electrochemical performance of Ca-doped Sr<sub>2-x</sub>Ca<sub>x</sub>Fe<sub>1.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub> as anode for solid oxide fuel cells / **D.A. Osinkin**, S.M. Beresnev, A.V. Khodimchuk, I.V. Korzun, N.I. Lobachevskaya, A.Yu Suntsov // *J. Solid State Electrochem.* – 2019. – V. 23. – P. 627–634. <https://doi.org/10.1007/s10008-018-04169-2>

25. **Osinkin D.A.** Kinetics of CO oxidation and redox cycling of Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub> electrode for symmetrical solid state electrochemical devices / **D.A. Osinkin** // *J. Power Sources.* – 2019. – V. 418. – P. 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.02.026>

26. **Osinkin D.A.** Nickel–ceramic electrodes with high nickel content for solid electrolyte electrochemical devices / **D.A. Osinkin**, V.D. Zhuravlev // *Rus. J. Appl. Chem.* – 2020. – V. 93. – P. 299–304. <https://doi.org/10.1134/S1070427220020202>

27. **Osinkin D.A.** Complementary effect of ceria on the hydrogen oxidation kinetics on Ni - Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> anode / **D.A. Osinkin** // *Electrochimica Acta.* – 2020. – V. 330. – P. 135257. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135257>

### **Патенты:**

1. Пат. RU 2522188 С1. Российская Федерация, МПК H01M 8/10. Способ получения двухслойного несущего катода для твердооксидных топливных элементов / Богданович Н.М., Береснев С.М. Кузин Б.Л., **Осинкин Д.А.**, Бронин Д.И.: заявитель и патентообладатель ИВТЭ УрО РАН. – № 2013113623/07; заявл. 26.03.2013; дата начала отсчета срока действия патента: 26.03.2013; опубл. 10.07.2014, Бюл. № 19 – 8 с. [https://yandex.ru/patents/doc/RU2522188C1\\_20140710](https://yandex.ru/patents/doc/RU2522188C1_20140710)

2. Пат. RU 2523693 С1. Российская Федерация, МПК H01M 8/02, H01M 8/10. Способ получения твердооксидного топливного элемента с двухслойным несущим катодом / Богданович Н.М., Береснев С.М. Кузин Б.Л., **Осинкин Д.А.**, Бронин Д.И.: заявитель и патентообладатель ИВТЭ УрО РАН. – № 2013125264/07; заявл. 30.05.2013; дата начала отсчета срока действия патента: 30.05.2013; опубл. 20.07.2014, Бюл. № 20 – 2 с. [https://yandex.ru/patents/doc/RU2523693C1\\_20140720](https://yandex.ru/patents/doc/RU2523693C1_20140720)

### **Авторское свидетельство:**

Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2018666840, “DRTcalc” / Гаврилюк А.Л., **Осинкин Д.А.**, Бронин Д.И., РФ; Патентообладатель(и): Учреждение Российской академии наук Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (РФ) – заявка №2018661688; дата поступления 23.10.2018; дата государственной регистрации в реестре программ для ЭВМ 21.12.2018.