

Уральское отделение Российской академии наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокотемпературной электрохимии

На правах рукописи

Осинкин Денис Алексеевич

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

Специальность: 02.00.05 – электрохимия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Екатеринбург

2020

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	22
1.1. Электрохимические устройства на твердых кислородпроводящих электролитах	22
1.2. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ)	24
1.3. Материалы для твердооксидных топливных элементов	26
1.3.1. Твердые кислородпроводящие электролиты	29
1.3.2. Материалы для кислородных электродов	31
1.3.3. Материалы для топливных электродов	32
1.4. Представления об электродных процессах и скоростьопределяющих стадиях	37
1.4.1. Восстановления кислорода на катоде ТОТЭ	39
1.4.2. Окисление водорода на металлических (Pt, Ni) анодах ТОТЭ	43
1.4.2.1. Перескок водорода или hydrogen spillover	45
1.4.2.2. Перескок кислорода или oxygen spillover	49
1.4.3. Окисление монооксида углерода на металлических анодах	51
1.4.4. Окисление водорода и монооксида углерода на оксидных анодах на основе феррита и молибдата стронция	53
1.5. Деградационные явления в электродах ТОТЭ	56
1.5.1. Деградация никель-керамических электродов	56
1.6. Заключение по обзору литературы	59
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	61
2.1. Материалы и способы синтеза	61
2.2. Методы аттестации материалов	64
2.2.1. Рентгенофазовый анализ	64
2.2.2. Микроструктурный и элементный анализы	65
2.2.3. Измерение удельной поверхности	65
2.2.4. Измерение гранулометрического состава порошков	65
2.2.5. Рентгенофлуоресцентный спектральный анализ	66
2.3. Методы исследований	66
2.3.1. Измерение газопроницаемости	66
2.3.2. Синхронный термический анализ	66
2.3.3. Измерение электропроводности на постоянном токе	67

2.3.4. Импеданс спектроскопические исследования	67
2.3.5. Поляризационные измерения	68
2.3.6. Измерения характеристик топливных элементов	68
2.4. Подготовка образцов для электрохимических исследований	69
2.5. Организация высокотемпературных исследований	71
ГЛАВА 3. ПОДХОД К АНАЛИЗУ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА ЧЕРЕЗ РАСЧЕТ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ	76
3.1. Возможности метода распределения времен релаксации (DRT) при анализе спектров электрохимического импеданса	80
3.2. Комбинирование метода DRT и нелинейного метода наименьших квадратов	86
3.3. Заключение к главе 3	89
ГЛАВА 4. ОКИСЛЕНИЕ ВОДОРОДА И ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВОДЫ НА Ni-SSZ ЭЛЕКТРОДЕ В КОНТАКТЕ С YSZ ЭЛЕКТРОЛИТОМ	90
4.1. Поведение Ni-SSZ электрода под поляризацией	90
4.1.1. Скорости катодной и анодной реакций	92
4.1.2. Роль потенциала нулевого заряда в процессах окисления водорода и восстановления воды	97
4.2. Спектры импеданса и их анализ	100
4.3. Разряд иона кислорода как высокочастотная стадия окисления водорода на Ni-SSZ электроде	109
4.4. Участие воды в электрохимической реакции на Ni-SSZ электроде	111
4.5. Выводы по главе 4	114
ГЛАВА 5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ Ni-КЕРАМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ЦЕРИЯ	116
5.1. Поляризационное сопротивление и функции распределения времен релаксации	116
5.2. Высокочастотное поляризационное сопротивление	120
5.3. Среднечастотное поляризационное сопротивление	125
5.4. Низкочастотная стадия электродной реакции	133
5.5. Выводы по главе 5	143

ГЛАВА 6. ПОВЕДЕНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ Ni-КЕРАМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ЦЕРИЯ, ВО ВРЕМЕНИ	145
6.1. Временные зависимости поляризационного сопротивления	145
6.2. Поведение парциальных поляризационных сопротивлений во времени	149
6.3. Реактивация никель-керамического электрода	158
6.3.1. Роль катодной поляризации в реактивации никель-керамического электрода	158
6.3.2. Роль термоциклирования в реактивации никель-керамического электрода	161
6.4. Выводы по главе 6	165
ГЛАВА 7. НЕСУЩИЕ Ni-КЕРАМИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОДЫ: ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА, ДЕГРАДАЦИЯ СОПРОТИВЛЕНИЯ И МИКРОСТРУКТУРЫ ВО ВРЕМЕНИ	166
7.1. Влияние условий формирования несущих никель-керамических электродов на их функциональные характеристики	167
7.2. Долговременные испытания несущих никель-керамических электродов	177
7.2.1. Планирование эксперимента	177
7.2.2. Поведение сопротивления никель-керамических электродов во времени	179
7.2.3. Эволюция микроструктуры никель-керамического электрода при долговременных испытаниях	186
7.2.4. Результаты микроскопических исследований и рентгенофлуоресцентного спектрального анализа	192
7.3 Выводы по главе 7	199
ГЛАВА 8. СКОРОСТЬОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СТАДИИ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА И ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА SrFe_{0.75}Mo_{0.25}O_{3-δ} ЭЛЕКТРОДАХ	201
8.1. Электрохимическое поведение SrFe _{0.75} Mo _{0.25} O _{3-δ} электрода в восстановительных газовых средах	202
8.1.1. Поведение SrFe _{0.75} Mo _{0.25} O _{3-δ} электрода в водородсодержащих газовых смесях	204

8.1.2. Поведение $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ электрода в смесях $\text{CO}+\text{CO}_2$	213
8.2. Восстановление кислорода на $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ электроде	219
8.3. Выводы по главе 8	222
ГЛАВА 9. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ В ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ	225
9.1. Единичные твердооксидные топливные элементы с несущим никель- керамическим анодом	225
9.2. Твердооксидный топливный элемент с несущим катодом на основе манганита лантана стронция	241
9.3. Твердооксидные топливные элементы с симметричными $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ электродами	247
9.4. Выводы по главе 9	256
ВЫВОДЫ	258
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	261

ВВЕДЕНИЕ

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



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 деградационных 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 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 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.

Методология и методы исследований

Методология работы базируется на известных физических, электрохимических и математических положениях и моделях. Полученные в работе экспериментальные данные и установленные закономерности не противоречат фундаментальным научным принципам.

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 рентгено-флуоресцентного 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>).

Синтез материалов выполнен н.с. Богданович Н.М. и сотрудниками ИХТТ УрО РАН зав.лаб., к.х.н. Журавлевым В.Д. и с.н.с. Лобачевской Н.И. Образцы для исследований изготовлены н.с. Богданович Н.М. и ст. инж. Демьяненко Т.А. Рентгенофазовый анализ проведен с.н.с., к.х.н. Антоновым Б.Д. и н.с. Ходимчук А.В. Исследования с применением растровой электронной микроскопии выполнены н.с. Панкратовым А.А. и м.н.с. Фарленковым А.С. Гранулометрические исследования сделаны с.н.с., к.х.н. Поротниковой Н.М. Газопроницаемость несущих электродов измерена ст. лаб. Терехиным А.А. Рентгенофлуоресцентный анализ и подготовка образцов к микроскопическим исследованиям выполнены н.с., к.х.н. Ереминым В.А. Планирование последовательности долговременных испытаний электропроводности никель-керамических электродов, анализ их микроструктуры и определение микроструктурных параметров выполнены зав.лаб., д.х.н. Ананьевым М.В. Термогравиметрические исследования выполнены с.н.с., к.х.н. Корзун И.В. и сотрудником ИХТТ УрО РАН с.н.с., к.х.н. Сунцовым А.Ю. Испытания некоторых единичных топливных элементов проведены н.с. Бересневым С.М.

Программный пакет для анализа спектров импеданса методом расчета функций распределения времен релаксации написан сотрудником ИММ УрО РАН с.н.с., д.ф.-м.н. Гаврилюком А.Л.

Апробация

Результаты работы представлены на следующих российских и международных конференциях и симпозиумах: “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Екатеринбург, 2006 г.; “Проблемы теоретической и экспериментальной химии”, Екатеринбург, 2006 г.; “Физические проблемы водородной энергетики”, Санкт-Петербург, 2006, 2007 гг.; 16th 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”, Черногловка, 2008, 2010, 2012, 2014, 2016, 2018 гг.; 8th 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”, Черногловка, 2010 г.; “Физическая химия и электрохимия расплавленных электролитов”, Нальчик, 2010 г.; 18th International conference on solid state ionics, Warsaw, Poland, 2011 г.; “Химия твердого тела и функциональные материалы”, Екатеринбург, 2012 г.; 10th International symposium on system with fast ionic transport”, Chernogolovka, Russia, 2012 г.; “Техническая химия. От теории к практике”, Пермь, 2012 г.; 19th International conference on solid state ionics, Kyoto, Japan, 2013 г.; “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черногловка, 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.; 11th International symposium on system with fast ionic transport, Gdansk-Sobieszewo, Poland, 2014 г.; 11th European SOFC & SOE forum,

Lucerne, Switzerland, 2014 г.; “Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики”, Черногоровка, 2014 г.; 20th International conference on solid state ionics, Keystone, Colorado, USA, 2015 г.; “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черногоровка, 2015 г.; “Термодинамика и материаловедение”, Санкт-Петербург, 2015 г.; “Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики”, Санкт-Петербург, 2015, 2017 гг.; 12th International symposium on systems with fast ionic transport, Kaunas, Lithuania, 2016 г.; XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 2016 г.; 21th 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.; 13th International symposium on systems with fast ionic transport, Minsk, Belarus, 2018 г.; Шестая всероссийская конференция с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черногоровка, 2019 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.

– в журналах, рекомендованных ВАК для опубликования основных научных результатов диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук и входящих в базы цитирований WoS и Scopus:

1. **Osinkin D.A.** Gas diffusion hindrances on Ni-cermet anode in contact with $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$ solid electrolyte / **D.A. Osinkin**, B.L. Kuzin, N.M. Bogdanovich // Rus. J. Electrochem. – 2009. – V.45. – P.483–489.

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.
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.
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.
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.
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.
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.
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.

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.
10. **Osinkin D.A.** Rate determining steps of fuel oxidation over CeO₂ impregnated Ni-YSZ in H₂+H₂O+CO+CO₂ ambient / **D.A. Osinkin**, N.M. Bogdanovich, A.L. Gavriluyuk // Electrochimica Acta. – 2016. – V. 199. – P. 108–115.
11. **Osinkin D.A.** Evolution of Activity of Impregnated with CeO₂ Ni-SSZ Anodes of Fuel Cells / **D.A. Osinkin**, N.M. Bogdanovich // Rus. J. Electrochem. – 2016. – V. 52. – P. 606–612.
12. **Osinkin D.A.** Long-term tests of Ni-Zr_{0.9}Sc_{0.1}O_{1.95} anode impregnated with CeO₂ in H₂+H₂O gas mixtures / **D.A. Osinkin** // Int. J. Hydrogen Energy. – 2016. – V. 41. – P. 17577–17584.
13. **Osinkin D.A.** Transport and electrochemical properties of Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O₆ + 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.
14. **Osinkin D.A.** The electrochemical behavior of the promising Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} + Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9-δ} 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.
15. Gavriluyuk A.L. The use of Tikhonov regularization method for calculating the distribution function of relaxation times in impedance spectroscopy / A.L. Gavriluyuk, **D.A. Osinkin**, D.I. Bronin // Rus. J. Electrochem. – 2017. – V. 53. – P. 575–588.
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.
17. **Osinkin D.A.** Effect of the copper oxide sintering additive on the electrical and electrochemical properties of anode materials based on Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} / **D.A. Osinkin**, N.I. Lobachevskaya, N.M. Bogdanovich // Rus. J. Appl. Chem. – 2017. – V. 90. – P. 1686–1692.

18. **Osinkin D.A.** Degradation of Ni-Zr_{0.9}Sc_{0.1}O_{1.95} anode in H₂+H₂O at low temperature: Influence of nickel surface charge / **D.A. Osinkin** // Int. J. Hydrogen Energy. – 2018. – V. 43. – P. 943–950.
19. **Osinkin D.A.** Influence of Pr₆O₁₁ on oxygen electroreduction kinetics and electrochemical performance of Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} based cathode / **D.A. Osinkin**, S.M. Beresnev, N.M. Bogdanovich // J. Power Sources. – 2018. – V. 392. – P. 41–47.
20. Koval'chuk A.N. Single SOFC with supporting Ni-YSZ anode, bilayer YSZ/GDC film electrolyte, and La₂NiO_{4+δ} 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.
21. **Osinkin D.A.** Hydrogen oxidation kinetics at Ni – Zr_{0.9}Sc_{0.1}O_{1.95} 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.
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.
23. Antonova E.P. Electrochemical performance of Ln₂NiO_{4+δ} (Ln – La, Nd, Pr) and Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} oxide electrodes in contact with apatite-type La₁₀(SiO₆)₄O₃ 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.
24. **Osinkin D.A.** Functional properties and electrochemical performance of Ca-doped Sr_{2-x}Ca_xFe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} 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.

25. **Osinkin D.A.** Kinetics of CO oxidation and redox cycling of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ electrode for symmetrical solid state electrochemical devices / **D.A. Osinkin** // J. Power Sources. – 2019. – V. 418. – P. 17–23.
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.
27. **Osinkin D.A.** Complementary effect of ceria on the hydrogen oxidation kinetics on Ni - $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ anode / **D.A. Osinkin** // Electrochimica Acta. – 2020. – V. 330. – P. 135257.

– в патентах:

1. Пат. RU 2522188 С1. Российская Федерация, МПК Н01М 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.
2. Пат. RU 2523693 С1. Российская Федерация, МПК Н01М 8/02, Н01М 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.

– в авторском свидетельстве:

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.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, девяти глав, выводов и списка литературы. Первая глава представляет собой обзор литературных данных по теме диссертации. Во второй главе изложена методическая часть. В третьей главе приведена информация о методе расчета функций распределения времен релаксации, показаны его преимущества перед традиционным нелинейным методом наименьших квадратов и способ комбинирования этих методов. Четвертая и пятая главы посвящены исследованиям электродных реакций на никель-керамических электродах. В шестой и седьмой главах показаны результаты долговременных испытаний никель-керамических электродов. В восьмой главе приведены результаты исследований маршрутов электродных реакций на $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_3$ электроде. В девятой главе приведены результаты испытаний единичных твердооксидных топливных элементов. Объем диссертации составляет 303 страницы, включая 18 таблиц и 149 рисунков. Список цитируемой литературы состоит из 420 источников.

Финансовая поддержка исследований

Под руководством диссертанта: "Никель-керметные аноды для твердооксидных топливных элементов", Президиум УрО РАН, № 12-И-3-2048; "Определение поляризационного сопротивления несущего электрода твердооксидного топливного элемента методом распределения времен релаксации", Президиум УрО РАН, № 14-3-НП-75; "Природа лимитирующих стадий окисления водорода на Ni-керметных анодах твердооксидных топливных элементов в зависимости от керамической составляющей анода", РФФИ, № 14-08-31030; "Эволюция электрохимических свойств и микроструктуры активированных и реактивированных электродов устройств на твердых электролитах", Стипендия президента РФ, № СП-1922.2015.1; "Электродные материалы нового поколения на основе молибдата стронция для симметричных среднетемпературных твердооксидных

топливных элементов", РФФИ, № 17-08-00161А; "Фундаментальные основы создания новых анодных материалов на основе феррита стронция для электрохимических устройств на твердых электролитах для водородной и возобновляемой энергетики", РФФИ, № 17-79-10207.

При участии диссертанта: "SOFC-Life", 7-ая рамочная программа совместно с Евросоюзом, FCH-JU, project № 256885; "Деградационные явления в никель-керметных анодах твердооксидных топливных элементов", РФФИ, № 13-08-00363А; "Анализ сложных спектров электрохимического импеданса методом вычисления функции распределения времен релаксации: возможности метода и его применение к изучению твердотельных электрохимических систем", РФФИ, № 16-03-00434.

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.

ГЛАВА 1

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Электрохимические устройства на твердых кислородпроводящих электролитах

Впервые твердые оксиды в качестве компонентов электрохимических устройств были исследованы во второй половине позапрошлого века, при этом выбор исследуемых оксидов (оксиды меди, сурьмы и др.) носил скорее случайный характер. Первой работой, в которой строго научно были сформулированы минимальные требования, которым должен удовлетворять твердый оксид для его успешного применения в электрохимических устройствах, была работа Шотки [1]. Позже было обнаружено, что полученная еще за несколько десятилетий до работы Шотки так называемая масса Нернста 85% ZrO₂ + 15% Y₂O₃ (или 15% CaO) [2, 3] удовлетворяла этим минимальным требованиям, что и задало основополагающий вектор развития всех современных электрохимических устройств на твердых кислородпроводящих электролитах, а твердые электролиты на основе ZrO₂ до сих пор являются неотъемлемой частью большинства из них.

В основе работы устройств на твердых кислородпроводящих электролитах лежит относительно простой принцип, который можно записать в виде концентрационной цепи:



где O²⁻ - твердый газоплотный кислородпроводящий электролит, pO₂['] и pO₂^{''} - парциальные давления кислорода со стороны кислородного и топливного электродов, соответственно.

Значение электродвижущей силы (E) такой цепи описывается уравнением Нернста:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{pO_2^{\prime}}{pO_2^{\prime\prime}} \right), \quad (1.2)$$

где R - универсальная газовая постоянная, T - абсолютная температура, F - постоянная Фарадея. Из уравнения 1.2 следует, что обязательным условием работы концентрационной

цепи является различие в парциальных давлениях кислорода по разные стороны электролита, т.к. при их равенстве электродвижущая сила цепи будет равна нулю.

Для повышения скорости переноса иона кислорода в твердых электролитах необходим подвод энергии извне, в частности, в виде тепловой энергии, что определяет диапазон температур, при которых устройства на твердых кислородпроводящих электролитах будут эффективно функционировать, как правило, это 600-1000 °С, что отчасти накладывает ряд ограничений на использование таких устройств, а в ряде случаев является их неоспоримым преимуществом.

Рассмотрим основные типы электрохимических устройств на твердых кислородпроводящих электролитах.

Сенсоры состава газа (кислородные датчики) - устройства, основанные на принципе измерения ЭДС при условии, что одно из парциальных давлений кислорода в уравнение 1.2 известно. Такие устройства позволяют определять парциальные давления кислорода в простых и сложных газовых смесях, в расплавах металлов, в выхлопных газах и широко используются в химической, металлургической и машиностроительной промышленности [4–8].

Кислородные насосы - устройства, позволяющие при подведении электроэнергии от внешнего источника к электродам устройства получать чистый кислород из воздуха или воздушные смеси с пониженным содержанием кислорода вплоть до их полного обескислороживания [9–13].

Электролизеры - устройства, способные электрохимически разлагать простые газообразные оксиды и их смеси при подведении электроэнергии от внешнего источника к электродам, что позволяет получать, например, высокочистый водород и кислород при электролизе водяного пара [14–18].

Топливные элементы - устройства, являющиеся прямыми конверторами химической энергии топлива в электроэнергию без процессов горения. Как результат, высокая

эффективность преобразования топлива, т.к. нет ограничений, обусловленных циклом Карно. Топливных элементов существует несколько типов и подтипов и единой их классификации не существует. Но, как правило, их разделяют по природе электролита, что также определяет круг электродных материалов и диапазон рабочих температур [19–23].

1.2. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ)

Первые концепты твердооксидных топливных элементов были предложены Бауром с соав. в первой половине прошлого века [24, 25]. Данные работы не получили значимого развития, т.к. авторы не придерживались какой-либо обоснованной идеологии при выборе материалов для создания ТОТЭ. Более обоснованные подходы к выбору материалов для компонентов ТОТЭ стали появляться после работы Карла Вагнера, в которой была показана взаимосвязь электропроводности твердого электролита с концентрацией кислородных вакансий [26].

Начиная с 60-х годов прошлого века исследования в области ТОТЭ начали активно развиваться во многих странах. Одним из пионеров в данном направлении можно считать компанию Westinghouse Electric и работу Вейссбарта и Рука [27], в которой был продемонстрирован пример работы ТОТЭ с электролитом на основе допированного оксида циркония и с электродами из платины. Примерно в это же время исследования в области кислородпроводящих материалов для ТОТЭ начали проводиться в Институте электрохимии, г. Свердловска [28] (ныне Институт высокотемпературной электрохимии, г. Екатеринбург), а в 1989 году авторским коллективом из представителей данного института, был изготовлен ТОТЭ мощностью 1 кВт [29], который при работе с метаном имел коэффициент использования топлива около 90%.

В дополнение к высокой эффективности использования топлива, ТОТЭ имеют ряд существенных преимуществ. В первую очередь ТОТЭ позволяют использовать различные

виды топлива: водород [30, 31], монооксид углерода [32, 33], углеводороды [34, 35] и даже спирты [36, 37] и аммиак [38]. Во-вторых, ТОТЭ генерирует значительное количество тепла, что позволяет включать их в состав гибридных энергоустановок, КПД которых, например, по данным [39], может достигать 70%. Неоспоримыми плюсами ТОТЭ также являются отсутствие вредных выбросов, шума, вибрации и относительная простота масштабирования энергоустановок, что позволяет варьировать мощностные показатели последних от нескольких ватт до сотен киловатт за счет подключения дополнительных модулей.

Конструкционно ТОТЭ, как правило, состоит из газоплотного кислородпроводящего электролита и двух электродов, сформированных на противоположных сторонах электролита. На один из электродов (анод) подается топливный газ, например, водород, на другой (катод) - окислитель, содержащий молекулярный кислород, в подавляющем большинстве случаев это воздух (рисунок 1.1).

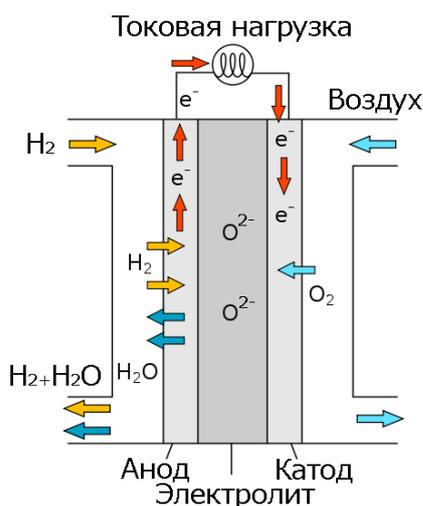
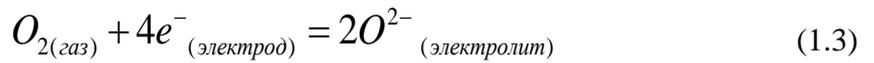


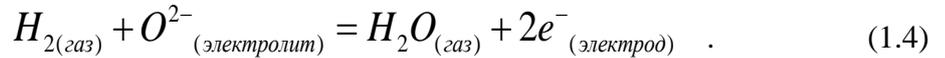
Рисунок 1.1. Схематичное изображение принципа работы ТОТЭ [40].

При рабочих температурах (600-1000 °С) между электродами ТОТЭ возникает ЭДС около одного вольта (уравнение 1.2), что, при подключении нагрузки, инициирует электрохимические процессы, которые в упрощенном виде могут быть описаны как:

– восстановление молекулярного кислорода на катоде до ионов (катодная реакция 1.3):



- диффузия ионов кислорода через твердый кислородпроводящий электролит к аноду;
- взаимодействие ионов кислорода на аноде с молекулами водорода с образованием электронов и продукта окисления водорода, т.е. воды (анодная реакция 1.4):



При подключении нагрузки к электродам через неё начинает протекать электрический ток, что приводит к уменьшению разности потенциалов между электродами U (уравнение 1.5) относительно ЭДС (E), рассчитанной по уравнению 1.2

$$U = E - (I \cdot R_{\Omega}) - \eta_a - \eta_k \quad (1.5)$$

где I - ток, R_{Ω} - омическое сопротивление ТОТЭ, η_a и η_k - перенапряжение анода и катода, соответственно.

Это происходит по двум основным причинам, во-первых, ТОТЭ имеет собственное сопротивление, которое, в основном, определяется омическим сопротивлением электролита (R_{Ω}); во-вторых, электрохимические реакции на катоде и аноде протекают не мгновенно, а с определенными скоростями, что приводит к потерям тока из-за поляризации электродов. Следовательно, для повышения генерируемой ТОТЭ мощности необходимо использовать электролиты с высоким уровнем проводимости и электроды с высокой электрохимической активностью к реакциям восстановления кислорода и окисления топлива.

1.3. Материалы для твердооксидных топливных элементов

Используемые для изготовления ТОТЭ материалы можно разделить на пять основных групп:

- твердые кислородпроводящие электролиты;

- материалы для кислородных электродов, т.е. катодов;
- материалы для топливных электродов, т.е. анодов;
- высокотемпературные герметики;
- материалы для изготовления токопроводов (интерконнектов).

В зависимости от целевого назначения к каждой группе материалов выдвигается набор требований, а общими требованиями для всех является их термомеханическая совместимость между собой, отсутствие химического взаимодействия между материалами, находящимися в контакте друг с другом, и минимальная скорость деградации функциональных характеристик во времени при рабочих условиях ТОТЭ.

Основные требования к каждой группе материалов можно охарактеризовать следующим образом. Твердый кислородпроводящий электролит должен обладать высокой стабильностью как в окислительной, так и в восстановительной атмосферах при высоких температурах, число переноса ионов кислорода должно быть максимально близко к единице в обеих атмосферах, величина ионной проводимости должна быть достаточно высокой.

Электродные (катодные и анодные) материалы должны иметь высокий уровень электронной и/или смешанной электронной и кислородионной проводимости, высокую стабильность в окислительных (для катода) и в восстановительных (для анода) газовых средах и одно из основных требований, предъявляемых к электродным материалам ТОТЭ - высокая электрокаталитическая активность по отношению к реакциям восстановления кислорода (для катода) и окисления топлива (для анода). Данное требование обусловлено тем, что электрохимические реакции на катоде и аноде, в упрощенном виде записанные уравнениями 1.3 и 1.4, соответственно, имеют многостадийный характер. Заметно низкая скорость даже одной из стадий электродной реакции (в дальнейшем такую стадию будем называть скоростьюопределяющей) будет являться причиной высокого перенапряжения электрода.

Герметики в ТОТЭ используются для склеивания его элементов и придания герметичности швам. Существуют два основных вида герметиков: аморфные высокотемпературные стекла и стеклокерамика. В качестве особых требований к герметикам можно отнести крайне низкую электропроводность и высокие адгезионные свойства по отношению к герметизируемым поверхностям. Как правило, в качестве герметиков используют многокомпонентные смеси из простых оксидов, например, MgO-CaO-Cr₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃, SiO₂-Al₂O₃-BaO-MgO или SiO₂-Al₂O₃-ZrO₂-CaO-Na₂O [41–45].

Интерконнекты (токосъемы) обеспечивают равномерный токосъем с поверхностей электродов и обеспечивают электрический контакт где это необходимо. Основным требованием к ним является высокая электронная проводимость как в окислительных, так и в восстановительных средах. В настоящее время наиболее перспективными материалами для интерконнектов являются стали с высоким содержанием хрома, покрытые тонким слоем оксидного материала с высоким уровнем проводимости и способного поглощать хром, мигрирующий из стали [46–50].

Как правило, исследования материалов для интерконнектов и герметиков наиболее актуальны на стадии масштабирования ТОТЭ и носят скорее материаловедческий характер, в то время как изучение транспортных и функциональных свойств твердых электролитов, определение маршрутов электродных реакций и идентификация скоростьопределяющих стадий восстановления кислорода и окисления топлива на электродах являются максимально наукоемкими фундаментальными задачами.

Рассмотрим ряд твердых электролитов и электродных материалов, о которых будет идти речь при обсуждении результатов диссертационной работы в главах с четвертой по девятую.

1.3.1. Твердые кислородпроводящие электролиты

Кристаллическая структура оксида циркония и твердых электролитов на его основе хорошо изучена [51–60]. Самым исследованным твердым раствором можно считать систему ZrO_2 - Y_2O_3 . Допированный оксид иттрия оксид циркония (далее YSZ) имеет структуру флюорита. Концентрация вакансий кислорода, образующихся в результате гетеровалентного замещения катиона циркония, возрастает с ростом содержания иттрия, что ведет к росту ионной проводимости [61–67]. Максимум ионной проводимости характерен для составов с 8-10 мол.% Y_2O_3 и составляет около 0.1 См/см при 900 °С. Большим достоинством электролитов на основе ZrO_2 является малая доля электронной проводимости в широком диапазоне парциального давления кислорода: от 10^{-25} до 1 атм. По данным [68–70] при 1000 °С и $pO_2 = 1$ атм. доля дырочной проводимости YSZ электролитов менее 0.1%, а доля электронной проводимости при $pO_2 = 10^{-20}$ атм. менее 1%. Коэффициент термического расширения YSZ электролитов имеет значения $9.5-10.9 \times 10^{-6}$ 1/градус [71] в зависимости от состава электролита.

Твердые электролиты на основе CeO_2 также имеют структуру флюорита, которая сохраняется вплоть до температуры плавления [60]. Бесприимесный и стехиометрический оксид церия при комнатной температуре является диэлектриком с величиной удельного сопротивления около $4 \cdot 10^{12}$ Ом·см. С повышением температуры оксид церия теряет кислород с образованием дефектов и его электрическое сопротивление уменьшается. Частичное замещение церия на различные катионы позволяет значительно изменять свойства твердых электролитов на основе оксида церия [72–78]. Замещение 20% катионов церия на катионы самария или гадолиния приводит к наилучшим результатам с точки зрения электропроводности [79–82]. В восстановительных газовых средах частичное восстановление Ce^{4+} до Ce^{3+} приводит к появлению значительной электронной проводимости. Так, по данным Годикемеера с соав. [83] в электролите состава $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$

при $pO_2 = 10^{-20}$ атм. и температурах выше $600\text{ }^\circ\text{C}$ электронная проводимость превышает ионную. Восстановление иона Ce^{4+} до Ce^{3+} приводит к увеличению параметра элементарной кристаллической ячейки и к механическому разрушению электролита. Такое поведение CeO_2 -электролитов в восстановительных атмосферах при высоких температурах сильно снижает области их применения. Тем не менее, при температурах ниже $600\text{ }^\circ\text{C}$ электролиты на основе CeO_2 могут успешно использоваться в электрохимических устройствах. КТР электролитов на основе CeO_2 несколько выше, чем у YSZ электролита и составляет $11.8-12.5 \times 10^{-6}$ 1/градус [84].

Недопированный $LaGaO_3$ при комнатной температуре имеет структуру перовскита с орторомбической симметрией [85–87]. Допирование ионами стронция по позиции лантана и ионами магния по позиции галлия приводит к образованию твердого раствора $(La,Sr)(Ga,Mg)O_{3-\delta}$ (далее LSGM). Электропроводность LSGM заметно выше чем у твердых электролитов на основе оксида циркония и находится на уровне электропроводности электролитов на основе оксида церия. Однако, если электролиты на основе CeO_2 имеют высокую долю электронной проводимости даже в слабо восстановительных условиях, то число переноса ионов в LSGM электролите близко к единице в широком диапазоне парциальных давлений кислорода от 10^{-20} до 0.21 атм. [88–90]. Коэффициент термического расширения LSGM электролита несколько выше, чем у YSZ электролита, и по данным Стевенсона с соав. его усредненное значение в температурном диапазоне от 25 до $1200\text{ }^\circ\text{C}$ составляет 11.7×10^{-6} 1/градус [91].

Электролит на основе силиката лантана имеет структуру апатита, а его состав можно записать как $La_{9.33+x}(SiO_4)_6O_{2+3x/2}$ или $La_{10-y}(SiO_4)_6O_{2+\delta}$. Данный оксид состоит из тетраэдрических блоков SiO_4 , располагающихся вдоль оси c кристаллической решетки. Остальные ионы кислорода и лантана расположены между этими блоками. Кислородные дефекты в каналах кристаллической решетки обеспечивают доминирующий перенос кислорода вдоль оси c , т.е. для силиката лантана характерна анизотропия проводимости

[92]. Число переноса ионов кислорода в силикате лантана близко к единице в широком интервале парциальных давлений кислорода [93–97], а величина электропроводности сопоставима с проводимостью YSZ электролита примерно при 800 °С, и заметно превосходит ее в области 500-600 °С [98–102], что обусловлено различными механизмами ионного переноса: междуузельный в силикате лантана, вакансионный в YSZ. Величина КТР данного типа электролита, по данным [103] лежит в диапазоне $8.7-10.8 \times 10^{-6}$ 1/градус, что является самым низким значением из всех рассмотренных выше электролитов.

1.3.2. Материалы для кислородных электродов

На сегодняшний день одним из наиболее подробно исследованных оксидных материалов для кислородных электродов является манганит лантана-стронция. Недопированный манганит лантана LaMnO_3 имеет орторомбическую структуру при комнатной температуре, переходящую в ромбоэдрическую при температуре около 600 °С [104], что связано с переходом иона марганца из степени окисления 3+ в 4+. Допирование подрешетки лантана низковалентными катионами увеличивает концентрацию катионов марганца в степени окисления 4+, что влечет за собой рост проводимости. В [105-107] изучены зависимости проводимости $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ от содержания стронция и показано, что ее максимальное значение достигается при содержании стронция 50-60% в подрешетке лантана и составляет около 200-500 См/см. При содержании стронция менее 50% электропроводность манганита лантана-стронция имеет, в основном, дырочный характер, более 50% - электронный. Коэффициент термического расширения манганита лантана стронция находится в диапазоне $11-12.5 \times 10^{-6}$ 1/градус [108-110]. К недостаткам манганита лантана стронция относится химическое взаимодействие с электролитами на основе ZrO_2 при температурах формирования катода (выше 1150-1200 °С), низкая кислородионная

проводимость [111] и низкая скорость межфазного обмена кислорода манганитов с кислородом газовой фазы [112–115].

Состав оксидов ряда Раддлсдена-Поппера в общем виде можно записать как $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ [116]. Они состоят из перовскитных слоев ABO_3 со слоями каменной соли AO между ними. Данные фазы имеют тетрагональную структуру $I4/mmm$ с возможным ее искажением [117, 118]. В течение последнего десятилетия данные материалы, в особенности первый член ряда ($n = 1$) с общей формулой $A_2BO_{4+\delta}$ (где A – редкоземельный или щелочноземельный элемент, B – Cu, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), привлекает все большее внимание в качестве их использования для изготовления катодов ТОТЭ. Среди всех исследованных составов было обнаружено, что $La_2NiO_{4+\delta}$ обладает самой высокой скоростью межфазного обмена кислорода с кислородом газовой фазы [119–121]. Также несомненным плюсом никелата лантана является величина КТР, которая составляет $13-13.7 \times 10^{-6}$ 1/градус [121–123], что близко к КТР электролитов. Пожалуй, единственным недостатком данного соединения является его невысокая электропроводность, которая при 700°C составляет $60-70$ См/см [120].

1.3.3. Материалы для топливных электродов

На протяжении последних десятилетий основным материалом для топливных электродов, т.е. анодов ТОТЭ, является композит, состоящий из металлического никеля и керамической составляющей на основе оксида циркония или церия. Причем использование никель-керамических анодов “по умолчанию” уже настолько прочно закрепилось в сфере исследований и разработок ТОТЭ, что все остальные анодные материалы считаются альтернативными. Причин столь высокой популярности никель-керамических анодов много:

– простота изготовления и низкая себестоимость;

- очень высокая каталитическая активность никеля к реакции окисления водорода, которая по данным Сетогучи с соав. [124] выше чем у железа, рутения, марганца и кобальта. Позже Россмеислом с соав. [125] при использовании теории функционала плотности (DFT) также было показано, что именно никель обладает самой высокой электрохимической активностью по отношению к окислению водорода по сравнению с другими металлами (Mn, Fe, Co, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Pt, Au);
- высокая электронная проводимость, которая, необходимо отметить, зависит от соотношения никель/керамика и для самого исследованного соотношения 1/1 масс.% может достигать значений около 1000 См/см при рабочих температурах ТОТЭ [126–128];
- коэффициент термического расширения никель-керамических анодов ($12-13 \times 10^{-6}$ 1/градус) близок к КТР электролитов и может быть изменен в небольшом диапазоне за счет варьирования соотношения никель/керамика [129];
- всегда ненулевая пористость анода, т.к. никель-керамический электрод формируется в окислительной атмосфере и никель в нем находится в виде оксида, а после перехода в восстановительную атмосферу, оксид никеля восстанавливается до металла, что ведет к уменьшению объема его частиц и, следовательно, к увеличению пористости анода, величина которой играет колоссальную роль в случае топливных электродов, о чем многократно будет сказано при обсуждении результатов диссертационной работы.

К недостаткам никель-керамических анодов можно отнести деградацию их характеристик во времени, особенно в атмосферах с высоким парциальным давлением воды [130, 131], причины которой до сих пор однозначно не установлены, химическое взаимодействие с высокопроводящими электролитами на основе галлата лантана [132, 133] и образование углерода на аноде при работе с углеводородным топливом [134, 135], что приводит к снижению эффективности работы анода.

С целью подавления образования углерода на топливном электроде ТОТЭ в последние годы активно ведутся исследования и разработки новых, альтернативных

анодных материалов. Пожалуй, первым представителем из них был анод на основе меди и керамической составляющей на основе оксида церия. Однако, несмотря на высокую толерантность к образованию углерода [136, 137] данные материалы не получили широкого распространения из-за их низкой активности по отношению к окислению водорода, к разрыву С-С связей в углеводородах и довольно быстрой деградации характеристик при рабочих условиях ТОГЭ.

Дальнейшие исследования углерод-толерантных анодов были сосредоточены на оксидных анодных материалах, на основе хромитов, титанатов и хромито-манганитах лантана. На данный момент соединений на их основе исследовано достаточно много, так, только в диссертации Колотыгина [138] приведена информация более чем о ста различных составах. Однако подавляющее большинство данных материалов не удовлетворяет набору требований, предъявляемых к анодным материалам, это либо крайне низкая электропроводность в восстановительных атмосферах [139, 140], либо неудовлетворительная электрохимическая активность [141, 142] или необходимость проведения синтеза при низких парциальных давлениях кислорода (иногда в атмосфере водорода) или высокотемпературное восстановление для получения однофазного состава [143, 144], что накладывает серьезные ограничения на использование данных материалов в качестве анодов ТОГЭ.

Новым и перспективным направлением в области разработок альтернативных анодных материалов для ТОГЭ являются исследования сложных оксидов на основе молибдата стронция. Одной из первых публикаций в данном направлении можно считать работу Хуага с соав. [145], в которой впервые был синтезирован и исследован оксид состава $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$, являющийся, по мнению авторов, перспективным анодным материалом. Относительно его кристаллической структуры нет однозначного мнения. Так, например, по мнению Мореро-Лопеза с соав. кристаллическая структура $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ является тетрагональной [146], по мнению Джи с соав. моноклинной [147], Конг, Расиш и Сеттер с

соав. сообщают о кубической структуре [148–150], а Берни-Лопец с соав. - о триклинной [151]. Аноды из $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ обладают хорошей устойчивостью в восстановительной атмосфере, удовлетворительной толерантностью к образованию углерода и к отравлению серой [145, 152] и к образованию фосфора при наличии фосфина в топливном газе [153]. Коэффициент термического расширения $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ составляет около 12.3×10^{-6} 1/градус [146, 152], что хорошо согласуется с КТР электролитов, рассмотренных ранее. Однако величина электропроводности $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ невелика и составляет несколько единиц См/см при рабочих условиях ТОТЭ [145, 151, 152]. Гетеровалентное допирование подрешетки стронция, например, лантаном [154] или самарием [155], позволяет немного увеличить величину проводимости за счет частичного восстановления катиона молибдена с Mo^{6+} до Mo^{5+} . Замещение магния в $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ также позволяет изменять физико-химические характеристики оксида. Так, например, Хие с соав. показали [156], что частичное замещение магния на кобальт приводит к росту общей электропроводности, но ее величина даже для состава $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{MoO}_{6-\delta}$ не превосходит 7 См/см при 800 °С. Представителями этого же авторского коллектива показано, что частичное замещение магния на алюминий [157] в небольших диапазонах допанта также ведет к росту общей проводимости, но максимально полученная величина также оказалась мала и составила около 3 См/см при 800 °С в восстановительной атмосфере. Более положительный результат дает частичное замещение магния на никель, что показано Филоновой с соав. [158]. Так, оксид состава $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$ при 800 °С в восстановительной атмосфере имеет электропроводность около 33 См/см. Также неплохой результат, с точки зрения увеличения проводимости, дает замещение магния на железо, что показал Дораи с соав. в [159]. Однако полное замещение магния дает заметно большее изменение функциональных характеристик оксидов на основе молибдата стронция. Так, например, Вей с соав. показали [160], что величина электропроводности для состава $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ составляет около 65 См/см при 800 °С в восстановительной атмосфере.

Самым исследованным составом на основе полностью магний-замещенного $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ является феррито-молибдат стронция. Одна из первых работ датируется началом восьмидесятых годов прошлого века [161]. Правда, стоит отметить, что феррито-молибдат стронция состава $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ в основном приковывает научные взгляды за счет своей высокой магнитной восприимчивости и только недавно стал рассматриваться как материал для анодов твердооксидных топливных элементов. Величина электропроводности $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ достаточно высока, более 200 См/см [162, 163] при рабочих условиях анода ТОТЭ. В [164] Жангом с соав. были изучены транспортные свойства в системе $\text{A}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) и показано, что наивысшей электрической проводимостью в среде водорода обладает Ca-содержащий состав, а с ростом ионного радиуса катиона в А-подрешетке проводимость уменьшается. Несмотря на высокие электрические характеристики $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ имеет плохую фазовую стабильность при температурах более 700 °С. Несмотря на хорошие характеристики $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, для их достижения и получения однофазного состава необходимы высокотемпературные обработки оксида в сильно восстановительной среде или проведение синтеза в восстановительной атмосфере [163], что накладывает огромные ограничения на использование таких материалов в ТОТЭ.

В зависимости от соотношения Fe/Mo характеристики феррито-молибдата стронция сильно изменяются. С ростом содержания железа улучшаются характеристики (проводимость и электрохимическая активность) в окислительных атмосферах, т.е. катодные свойства, с увеличением количества молибдена - анодные [162]. Состав $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ (отметим, что иногда данный состав записывают в виде двойного перовскита, т.е. $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$, но стоит учитывать, что замещение 25% железа на молибден не приводит к удвоению параметра элементарной ячейки перовскита, однако в литературе, в основном, встречается запись именно в виде двойного перовскита), информация о котором начала появляться в литературе начиная с 2009 года [165–167], можно считать оптимальным с точки зрения анодных характеристик. Данный оксид не

требует восстановления и является однофазным после синтеза в воздушной атмосфере, обладает высокой стабильностью в восстановительных средах [168], высокой толерантностью к серо- и углеродообразованию, приемлемым значением КТР $15-16 \times 10^{-6}$ 1/градус [169] и уровнем электропроводности в сильно восстановительных атмосферах 20-60 См/см [170–172]. Также неоспоримым преимуществом $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ является то, что данный материал, помимо необходимых анодных характеристик, обладает удовлетворительными показателями и в окислительных атмосферах, т.е. он способен работать и как анод, и как катод ТОТЭ. Это открывает широкие перспективы по использованию данного материала в симметричных ТОТЭ, в которых катод и анод изготовлены из одного и того же материала [173, 174]. Такой подход существенно упрощает процедуру изготовления ТОТЭ, т.к. оба электрода формируются при одних условиях. Также у симметричных ТОТЭ есть еще одно неоспоримое преимущество перед ТОТЭ с традиционными электродными материалами, это возможность переключения топливного газа на газ-окислитель со стороны анода [175–177], что позволяет окислять (выжигать) различные примеси, образовавшиеся на топливном электроде, и что невозможно сделать в случае ТОТЭ с традиционными электродными материалами, т.к. это приведет к окислению никель-керамического анода. К недостаткам $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ можно отнести его взаимодействие с традиционным электролитным материалом на основе оксида циркония, однако он является химически инертным по отношению к высокопроводящим электролитам на основе оксида церия и галлата лантана [178].

1.4. Представления об электродных процессах и скоростьопределяющих стадиях

Исходя из представлений о механизмах электродных процессов в системах с твердыми кислородпроводящими электролитами, маршрут электродных реакций восстановления кислорода на катоде в общем виде можно записать как:

- диффузия кислорода в газовой фазе;
- адсорбция кислорода на поверхности катода;
- ионизации кислорода;
- встраивание иона кислорода в кристаллическую решетку катода;
- диффузия иона кислорода к границе катод/электролит.

Для окисления водорода на аноде:

- диффузия водорода в газовой фазе;
- адсорбция водорода (диссоциативная адсорбция);
- диффузия адсорбированных форм водорода по поверхности анода к зоне реакции;
- окисление адсорбированной формы водорода ионом кислорода (стадия переноса заряда)
- десорбция продуктов окисления водорода, т.е. воды;
- диффузия воды в порах электрода и выход ее в газовую фазу.

Логично предположить, что каждая из описанных выше стадий будет иметь свою скорость, а стадия с самой медленной скоростью (т.е. скоростьопределяющая стадия) в основном будет определять скорость всей электродной реакции. Однако стоит учитывать, что это справедливо для электрохимических систем, в которых описанные выше процессы протекают последовательно. В некоторых электрохимических системах, при наличии процессов, протекающих параллельно, стадия электродной реакции с наименьшей скоростью может шунтироваться более быстрыми процессами и оказывать уже не столь заметное влияние на скорость электродной реакции [179–183].

Одни из первых исследований по изучению электродных процессов в системах с твердыми электролитами были сфокусированы на металлических электродах, находящихся в контакте с электролитами на основе оксида циркония [60, 184–187]. Однако даже для этих, относительно простых электродных систем, были обнаружены сложные закономерности протекания электродных реакций, которые, как было установлено, имеют многостадийный характер. Это связано с тем, что путь (маршрут) реакции и скоростьопределяющие стадии

зависят от множества факторов, включая свойства материалов электрода и электролита, морфологию электродов, состав и давление газовой фазы, а также термические и электрохимические предыстории исследуемых образцов [188–191].

1.4.1. Восстановление кислорода на катоде ТОТЭ

Из приведенных ранее уравнений 1.3 и 1.4 видно, что наиболее вероятным местом протекания электрохимических реакций с участием газовых компонентов является трехфазная граница (ТФГ) газ/электрод/электролит [60, 184, 192, 193].

Впервые влияние трехфазной границы на скорость электровосстановления кислорода было показано Карпачевым с соав. на примере электрода из платины, сформированного на YSZ электролите [194]. Дальнейшее развитие представлений об электродных реакциях в системе Pt/YSZ позволило установить, что восстановление кислорода не лимитируется стадией переноса заряда, в то время как изменение концентрации адсорбированного на платине кислорода может существенно влиять на его скорость [195–198]. Позже Мицусаки с соав. [199, 200] показали, что скоростьопределяющая стадия восстановления кислорода может зависеть от температурного диапазона, в котором исследуется система. Так, при температурах ниже 500 °С в качестве лимитирующей стадии авторами называется диссоциативная адсорбция кислорода на поверхности платины, в то время как при более высоких температурах - поверхностная диффузия атомарного кислорода к трехфазной границе. Авторы также отмечают, что стадия перехода заряда не лимитирует скорость восстановления кислорода.

Дальнейшие исследования процессов адсорбции кислорода на поверхности платины показали, что степень заполнения адсорбированным атомарным кислородом ее поверхности также играет существенную роль, например, минимум поляризационного сопротивления реализуется при степени заполнения поверхности платины

адсорбированным кислородом равным 0.5 [201–207]. О ключевой роли адсорбции кислорода на поверхности платины также говорят Вайенас [208–210], Чао [211] и Кузин с соав. [212, 213]. Также стоит отметить гипотезу Глумова [214] в которой рассматривается восстановление кислорода на двухфазной границе электролит/газ. Однако принимая во внимание крайне низкую концентрацию электронных носителей заряда в YSZ электролите в окислительных атмосферах, это предположение маловероятно, однако оно вполне справедливо для электролитов, в которых концентрация электронных носителей высока.

Позже, Брониным [215] была исследована катодная система Pt/LSGM и предложена модель, включающая два параллельных маршрута кислородной реакции, лимитирующей стадией одного из которых является поверхностная диффузия адсорбированного на платине атомарного кислорода к трехфазной границе, а другого - диффузия электронных дырок в электролите от границы электролит/газ к трехфазной границе.

Пожалуй, еще один металлический катодный материал, который стоит отметить, это серебряный электрод. Особенность его заключается в том, что серебро при высоких температурах способно растворять в себе кислород, при этом подвижность растворенного кислорода довольно высока. Принимая это во внимание, можно предполагать, что все необходимые условия для протекания реакции по уравнению 1.2 возможны на двухфазной границе электрод/электролит. По мнению авторов [216–218], именно диффузия кислорода в серебре является скоростьюопределяющей стадией восстановления кислорода.

Исследования металлических электродов позволили сформировать основные представления о механизмах восстановления кислорода, которые потом были перенесены на более сложные объекты, т.е. на катоды из оксидов, обладающих смешанной электронной и кислородионной проводимостью.

Наиболее исследованным катодным материалом на основе смешанных проводников на сегодняшний день является манганит лантана-стронция. Несмотря на высокую дырочную проводимость, которая по данным [219, 220] может достигать 100 См/см,

уровень кислородионной проводимости в манганите низок и составляет при 800 °С по данным [221–223] около 10^{-7} См/см. Это позволяет рассматривать маршрут электровосстановления кислорода на данном катоде по аналогии с платиновым электродом, рассмотренным выше, а именно, критическое влияние протяженности трехфазной границы. В качестве скоростьопределяющей стадии рядом авторов рассматривается диффузия адсорбированного атомарного кислорода [224–227] или адсорбция кислорода на поверхности катода [225, 228, 229].

Рассмотренные выше явления, в основном, затрагивают свойства самого материала и свойства его поверхности, однако в случае электровосстановления кислорода большую роль также будет играть и диффузия кислорода в газовой фазе и в порах катода. Диффузия молекулярного кислорода, как правило, начинает ограничивать скорость электродной реакции при низких парциальных давлениях [184, 230]. Так, по данным Миттердорффера с соав. [231, 232] для катодной системы Pt/YSZ газовая диффузия кислорода начинает лимитировать катодный процесс при $p_{O_2} = 10^{-3}$ атм. и ниже, а для катодной системы $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$, по данным [230], влияние диффузии кислорода в газовой фазе становится заметна уже при $p_{O_2} = 0.1$ атм. Кроме парциального давления кислорода, сопротивление диффузионной стадии катодной реакции будет также определяться микроструктурой катода [188, 233]. Например, с помощью численного моделирования Ни с соав. показали [233], что для катода с пористостью 40% влияние газовой диффузии может проявляться даже в атмосфере воздуха ($p_{O_2} = 0.21$ атм.), если размер частиц электрода ниже 0.2 мкм.

В завершение рассмотрения процесса электровосстановления кислорода на катоде ТОТЭ необходимо отметить модель, описывающую катодный процесс при отсутствии газодиффузионных затруднений. Данная модель была впервые предложена Адлером с соав. [230] и рассматривает катодную реакцию как пару взаимосвязанных процессов: межфазный обмен кислорода электрода с кислородом газовой фазы и транспорт иона кислорода в

объеме катодного материала. Согласно этой модели сопротивление электродного процесса (авторы его называют химическое сопротивление R_{chem}) может быть записано как

$$R_{chem} = \left(\frac{RT}{2F^2} \right) \sqrt{\frac{\tau}{(1-\varepsilon)c_v D_v a r_0 (\alpha_f + \alpha_b)}} , \quad (1.6)$$

где τ - фактор извилистости, ε - пористость электрода, c_v - концентрация кислородных вакансий, D_v - коэффициент диффузии вакансий, a - удельная поверхность электрода, r_0 - плотность потока обмена (аналог плотности тока обмена), α_f и α_b - константы.

Начиная с момента опубликования данной модели, к ней приковано пристальное внимание исследователей, т.к. она позволяет связать между собой микроструктурные параметры катода, результаты прямых измерений коэффициента диффузии кислорода методами изотопного обмена [234] и импеданс спектроскопических исследований при условии интерпретации спектров импеданса с применением импеданса Геришера [235], который в виде адмиттанса может быть записан как

$$Y_G = Y_0 \sqrt{K_G + j\omega} , \quad (1.7)$$

где Y_G - адмиттанс Геришера, Y_0 - частотннезависимая часть адмиттанса Геришера, связанная с ионным транспортом, K_G - константа Геришера, связанная со скоростью межфазного обмена, i - мнимая единица, ω - круговая частота.

В диссертационной работе Еремина [236] была проведена симуляция импеданса Геришера для катодной системы $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}/\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ на основе данных, полученных методами изотопного обмена и цифрового анализа микрофотографий электрода и показано, что симулированный импеданс Геришера хорошо описывает только высокочастотную часть измеренного спектра импеданса, в то время как низкочастотная стадия была интерпретирована с точки зрения газодиффузионной природы. Однако по данным Алмар с соав. [237] для системы $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ не было обнаружено закономерностей, описываемых импедансом Геришера, а транспорт кислорода определялся

исключительно скоростью межфазного обмена кислорода катода с кислородом газовой фазы.

1.4.2. Окисление водорода на металлических (Pt, Ni) анодах ТОТЭ

Как и в случае восстановления кислорода, окисление водорода в системах с твердооксидными электролитами впервые было изучено на электроде из платины в контакте с YSZ электролитом. Одни из первых подробных исследований данной системы в газовых смесях H_2+H_2O показали, что скоростьюопределяющей стадией электродного процесса является химическое взаимодействие между частично восстановленным твердым электролитом и водой [238–240]. Позже Кузиным с соав. было показано, что как на электроде из платины, так и на электроде из никеля, электродный процесс определяется переходом заряда и гетерогенными процессами, предположительно адсорбцией воды на трехфазной границе [241, 242]. В работах Фернандеса с соав. [243, 244] было показано, что на электроде из никеля электродный процесс может зависеть от потенциала электрода относительно воздушного электрода сравнения. При потенциале электрода положительнее -1.2 В восстановление воды лимитируется стадиями адсорбции-десорбции компонентов газовой фазы или диффузионным транспортом адсорбированных частиц. При потенциале электрода отрицательнее -1.2 В восстановление воды возможно на поверхности электролита из-за появления в нем электронных носителей заряда.

Как и в случае катодной системы Pt/YSZ, для электрода из никеля скорость электродной реакции в среде H_2+H_2O прямо пропорциональна протяженности трехфазной границы, что впервые было показано Кузиным на плотных электродах [60, 245]. Позднее, эти результаты были подтверждены Мицусаки с соав. [246]. Также следует отметить независимость скорости электродной реакции восстановления воды от толщины плотного никелевого электрода в смеси H_2+H_2O , что было показано Накагавой с соав. в [247], что

свидетельствует об отсутствии или малозначимой роли процесса диффузии водорода и/или воды в объеме никеля.

Как было сказано выше, для электрода из никеля электрохимическая реакция сосредоточена на трехфазной границе, в связи с чем данные электроды проявляют недостаточную электрохимическую активность. Для расширения зоны протекания электродного процесса в реальных анодах ТОГЭ используют смеси порошков никеля и керамики, т.е. никель-керамические электроды, которые проявляют существенно большую электрохимическую активность т.к. в таком случае трехфазная граница расширяется в объем электродного материала [248–250]. Еще одним из наиболее простых и эффективных способов повышения электрохимической активности как катодных, так и анодных материалов является растворное импрегнирование (пропитка). Данный способ заключается во введении в пористую структуру электрода растворов термически разлагаемых солей, как правило, нитратов. После термолиза в объеме электрода формируются высокодисперсные частицы электрокатализатора, что приводит к увеличению электрохимической активности электрода. В качестве электрокатализаторов, как правило, используют два типа материалов: металлы и простые оксиды лантанидов. Например, Ярославцев в диссертационной работе [251] показал, что введение оксида празеодима в катод на основе допированного манганита лантана позволяет увеличить электрохимическую активность последнего более чем на порядок. Значительное уменьшение перенапряжения никель-керамического анода после введения в него палладия наблюдал Женг с соав. [252]. Ли с соав. [253] при импрегнировании никель-керамического анода топливного элемента оксидом самария или оксидом церия наблюдали заметное увеличение мощности, вырабатываемой элементом. Ксиао с соав. [254] показали примерно пятикратное увеличение мощности топливного элемента после импрегнирования $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ анода раствором нитрата никеля. В [255] Сомов с соав. исследовали поведение пористых электродов на основе металлов

различной природы в атмосфере CO+CO₂ и показали, что введение в них оксида церия способно снизить перенапряжение электрода более чем на порядок величины.

1.4.2.1. Перескок водорода или hydrogen spillover

Отметим, что в отечественной литературе нет устоявшегося термина, позволяющего максимально близко интерпретировать значение слова spillover. В данной диссертационной работе мы будем оперировать словом “перескок”, которое, по нашему мнению, максимально близко передает суть данного термина в контексте рассмотрения электрохимических реакций. Механизм анодной реакции с перескоком водорода на никель-керамическом аноде впервые был предложен Могенсенем с соав. [256] при интерпретации спектров электрохимического импеданса, величина которого зависела как от парциального давления водорода, так и от соотношения p_{H_2}/p_{H_2O} . Было предположено, что высокочастотная полуокружность при низких парциальных давлениях водорода (0.05-0.3 атм.) связана с транспортом протона. Низкочастотная полуокружность при высоких p_{H_2} (0.5-0.97 атм.) была отнесена к стадии образования воды на поверхности YSZ электролита. Особенность данного механизма заключается в перескоке протона (или атомарного водорода) с поверхности никеля на поверхность YSZ.

В рамках данного механизма анодный процесс описывается следующими стадиями.

1. Адсорбция молекулярного водорода на поверхности никеля с последующей диссоциацией:



где $[]_{Ni}$ - активный центр адсорбции водорода на поверхности никеля.

2. Ионизация атомарного водорода на поверхности никеля:



3. Диффузия протона по поверхности никеля к трехфазной границе (ТФГ).
4. Перескок протона на поверхность YSZ электролита и взаимодействие с ионом кислорода:



5. Образование воды и ее десорбция в газовую фазу.

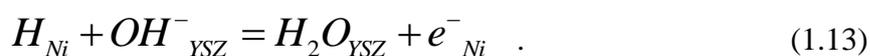
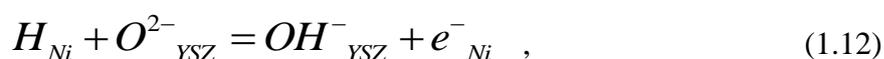
Позже, Де Боер предложил иной, но довольно близкий к рассмотренному выше, механизм окисления водорода [257]. Важное различие между механизмом Де Бора и Могенсена заключается в том, что адсорбированный на поверхности никеля водород после его диссоциации по уравнению 1.8 сначала реагирует с ионом кислорода, находящимся в подрешетке YSZ электролита, с образованием протонированного иона кислорода в подрешетке кислорода, затем протонированный ион выходит из кислородной подрешетки на поверхность электролита, где реагирует со вторым атомом водорода с образованием воды.

В отличие от механизмов, предложенных Могенсеном и Де Боером, в механизме окисления водорода, предложенном Ли с соав. [258], отдельное внимание уделяется промежуточной стадии окисления водорода, а именно, стадия переноса заряда рассматривается в двухстадийном варианте, а сам маршрут может быть записан следующим образом.

1. Диссоциативная адсорбция водорода на поверхности никеля, по аналогии с уравнением 1.8.
2. Выход иона кислорода из подрешетки YSZ электролита на его поверхность:



3. Двухстадийный перенос заряда:



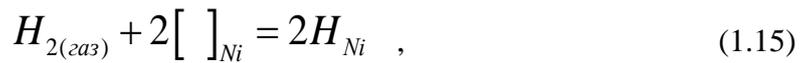
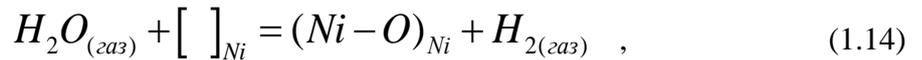
4. Десорбция воды с поверхности YSZ электролита.

Жиангом и Бадвалом был предложен еще один интересный механизм анодной реакции, позволяющий объяснить увеличение активности никель-керамических анодов в смесях H_2+H_2O с увеличением парциального давления воды в газовой фазе [259, 260]. В отличие от предыдущих механизмов, где рассматривается перескок водорода с поверхности никеля на поверхность электролита, в своей модели авторы, помимо перескока, рассматривают возможность адсорбции воды на поверхности никеля. Рассмотрим его подробнее.

1. Диссоциативная адсорбция водорода на поверхности никеля.

– для сухого водорода адсорбция протекает аналогично уравнению 1.8;

– для влажного водорода рассматривается параллельный механизм адсорбции:



2. Поверхностная диффузия.

– для сухого водорода, диффузия адсорбированного водорода по поверхности никеля к трехфазной границе;

– для влажного водорода, диффузия $H(Ni-O)$ комплекса к трехфазной границе.

3. Перескок водорода или гидроксильного комплекса на поверхность YSZ электролита:



4. Стадия переноса заряда и образование воды вблизи трехфазной границы:



5. Переход электронов из электролита в никель.

Основная особенность данного механизма заключается в наличии активного реакционного центра на поверхности никеля способного отщеплять кислород от молекулы

воды. При этом Жианг и Бадвал [259, 260] полностью отказались от рассмотрения адсорбированных форм воды. Более того, авторы предполагают, что диссоциативная адсорбция водорода происходит очень быстро при рабочих температурах ТОТЭ и что покрытие поверхности никеля адсорбированными формами водорода низкое, следовательно, для сухого водорода поверхностная диффузия будет являться скоростьюопределяющей стадией. Несмотря на то, что с появлением воды в топливной смеси число активных центров для адсорбции водорода на поверхности никеля будет уменьшаться из-за конкурирующего процесса адсорбции воды, общая скорость анодной реакции будет возрастать из-за более быстрой диффузии водорода по поверхности анода через образование $H(Ni-O)$ комплексов. При этом скоростьюопределяющими стадиями в атмосфере влажного водорода авторы называют стадии 3 (уравнение 1.17) и 4 (уравнение 1.18).

Позже, Биеберли с соав. [261] провели импеданс спектроскопические исследования никелевого электрода, сформированного методом трафаретной печати, и также постулировали каталитическую роль воды в процессе окисления водорода. Авторы рассмотрели перескок водорода на YSZ электролит через механизм, схематично показанный на рисунке 1.2. Также авторы говорят, что в сухом водороде число электрохимически активных центров вблизи трехфазной границы ограничено. В присутствии воды в газовой смеси поверхность YSZ электролита покрыта ее адсорбированными формами, которые способствуют транспорту протона к (от) поверхности никеля.

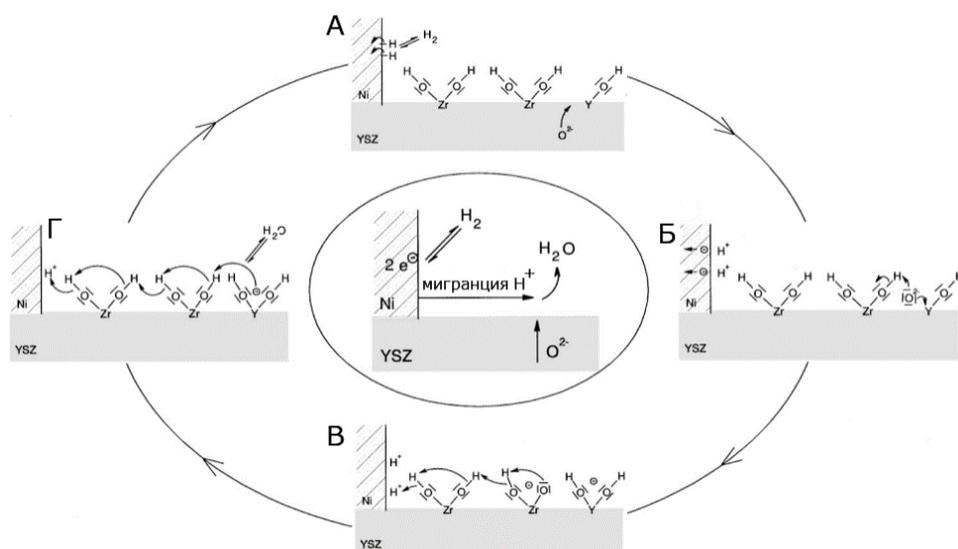


Рисунок 1.2. Изображение механизма окисления водорода в присутствии воды [261].

1.4.2.2. Перескок кислорода или oxygen spillover

При рассмотрении перескока кислорода в механизме окисления водорода подразумевается, что ионы кислорода мигрируют из YSZ электролита на поверхность никеля вблизи трехфазной границы, где они реагируют с адсорбированными формами водорода. В отличие от вышерассмотренных механизмов с перескоком водорода, в данном случае диссоциативная адсорбция водорода и десорбция образовавшейся в результате электрохимической реакции воды происходят с поверхности никеля. Механизм анодной реакции с рассмотрением перескока кислорода впервые был опубликован Мизусаки с соав. [246] при исследованиях никелевых электродов.

Позже Биеберли с соав. [262, 263] сопоставили результаты импеданс спектроскопических исследований с расчетными данными для модельного никелевого электрода в смесях H₂+H₂O и предложили свой механизм анодной реакции с включением стадии перескока кислорода (рисунок 1.3), основываясь на лучшей сходимости экспериментальных и расчетных данных.

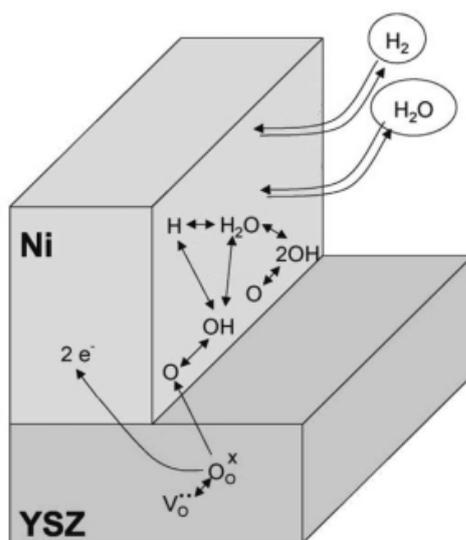
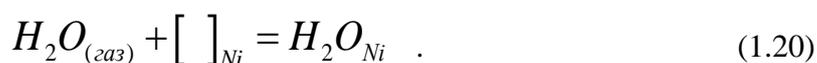


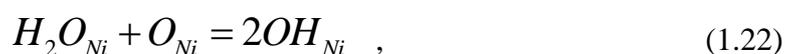
Рисунок 1.3. Механизм электроокисления водорода в смеси H_2+H_2O на никелевом электроде в контакте с YSZ электролитом с учетом перескока кислорода [263].

Предложенный маршрут анодной реакции рассматривает следующие стадии:

1. Адсорбция/десорбция воды и водорода на поверхности никеля:



2. Реакции на поверхности никеля:



3. Стадия перескока кислорода из объема YSZ на поверхность никеля:



Однако такой механизм был предложен с учетом некоторых предположений: поверхность YSZ электролита считалась электрохимически инертной, скорости реакций рассчитывались без учета степени покрытия поверхности анода адсорбированными

частицами, поверхностная диффузия считалась очень быстрой, а газодиффузионный транспорт и вовсе не рассматривался. И, к тому же, стадия перескока кислорода не рассматривает саму природу топливного газа и может быть в той или иной степени применена к почти любому электроокисляемому газообразному веществу.

Также следует отметить, что позже были предложены комбинированные механизмы анодной реакции на никелевом электроде в смесях H_2+H_2O , которые включали в себя уже несколько стадий перескока. Так, например, в работе Бесслера с соав. [264] представлены результаты термодинамического моделирования анодного процесса на никелевом аноде в контакте с YSZ электролитом и рассмотрены три различных маршрута реакции с учетом перескока кислорода, водорода и промежуточного переноса водорода, а в качестве стадий переноса заряда рассматриваются пять различных реакций. Полученные авторами результаты однозначно показали ускорение анодной реакции при увеличении парциального давления воды в смеси H_2+H_2O , при этом стадией переноса заряда был назван перескок водорода с поверхности никеля на гидроксильную группу на YSZ электролите.

1.4.3. Окисление монооксида углерода на металлических анодах

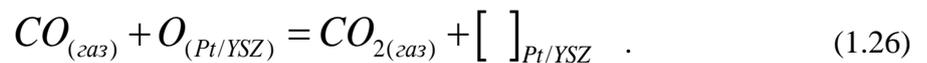
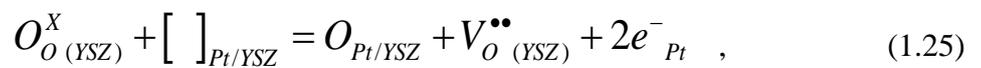
Не меньший интерес с точки зрения исследования маршрутов анодной реакции связан с изучением процесса окисления монооксида углерода. Это обусловлено тем, что, как и водород, монооксид углерода способен к прямому окислению на анодах ТОГЭ. Также немаловажным является и тот факт, что углеводороды после пароводяной или углекислотной конверсии, а также биогаз, представляют собой сложные газовые смеси, окисляемыми компонентами которых являются в основном водород и CO.

Изучению процесса окисления CO на платиновых, никелевых и никель-керамических анодах посвящено немало работ, но во всех из них авторы отмечают более

низкую электрохимическую активность анодов при использовании в качестве топливного газа монооксида углерода по сравнению с водородом [60, 265–268].

Возможно, одна из первых попыток объяснения маршрута окисления CO на пористом электроде из платины в контакте с YSZ электролитом была сделана Етселлом с соав. [269] в 1971-м году, при этом авторы предложили два маршрута окисления CO.

Маршрут 1. Выход кислорода в атомарном виде из объема электролита к трехфазной границе (стадия переноса заряда по уравнению 1.25) с последующим его взаимодействием с молекулой CO с образованием углекислого газа по уравнению 1.26.



Второй маршрут представлял собой процесс окисления CO кислородом, находящимся в подрешетке YSZ электролита (уравнение 1.27).



Особенностью вышеуказанных маршрутов является то, что авторы отказались от рассмотрения адсорбированных форм CO на поверхности анода, что, с учетом современных представлений об электродных процессах, является довольно спорным.

На данный момент, наличие адсорбированных молекул CO на поверхности анода, а также их ключевая роль в электродной реакции перестали вызывать сомнения и стадия адсорбции CO стала рассматриваться как одна из основных. Так, например, Лаувстед с соав. [270] предполагают, что окисление CO происходит по следующему маршруту:

- адсорбция CO на поверхности никеля;
- поверхностная диффузия адсорбированного CO к трехфазной границе;
- диффузия иона кислорода к трехфазной границе в YSZ электролите;
- одно- или двух-стадийный перенос заряда с образованием CO₂.

При этом авторы отмечают, что скоростьюопределяющей стадией является процесс окисления адсорбированного СО ионами кислорода, т.е. стадия переноса заряда, но при низких p_{CO} газодиффузионная стадия может ограничивать скорость анодной реакции.

Матсузаки с соав. [266] исследовали процесс окисления СО на границе раздела пористого Ni-YSZ анода и YSZ электролита и пришли к выводу, что низкая скорость электроокисления СО (по сравнению с окислением водорода) может быть связана с поверхностной диффузией адсорбированных молекул СО при температуре 750 °С, а при 1000 °С, авторы называют две скоростьюопределяющие стадии: поверхностная диффузия СО и стадия переноса заряда.

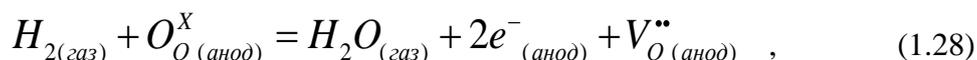
Отметим также упомянутую ранее работу Сомова с соав. [255], в которой авторы рассмотрели окисления СО на металлических (Ni, Pt, Pd, Cu, Ag) электродах, импрегнированных (модифицированных) оксидом церия. В данной работе авторы акцентируют внимание на ключевой роли частиц оксида церия, предполагая, что адсорбция оксида углерода происходит исключительно на их поверхности и стадия переноса заряда, т.е. окисления СО также локализована на частицах смешанного проводника. Природа металлов и их каталитическая активность авторами не рассмотрена.

1.4.4. Окисление водорода и монооксида углерода на оксидных анодах на основе феррита и молибдата стронция

Механизмы электроокисления водорода и монооксида углерода на оксидных анодах ТОТЭ исследованы в гораздо меньшей степени, по сравнению с металлическими и металл-керамическими анодами. Отчасти это может быть обусловлено не столь высокой степенью изученности самих электродных материалов и глубиной понимания электрохимических процессов, происходящих в них.

Поскольку в качестве оксидных анодных материалов имеет смысл использовать только оксиды, которые в сильно восстановительных условиях обладают высокой кислородионной и электронной проводимостями, то все необходимые условия для реакции окисления водорода по уравнению 1.4 могут реализовываться на двухфазной границе электрод/газ, в связи с чем протяженность трехфазной границы не будет играть столь значимой роли, как это было в случае металлических или Ni-YSZ анодов. Рассмотрим предложенные различными авторскими коллективами маршруты анодного процесса и скоростьопределяющие стадии.

Рассмотрим маршрут окисления водорода на $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7})\text{O}_{3-\delta}$ аноде, предложенного Зху с соав. [271]. В качестве суммарной электродной реакции авторы предлагают процесс окисления водорода кислородом, находящимся в подрешетке феррито-титана стронция, по реакции



которая реализуется в несколько стадий:

- диссоциативная адсорбция водорода на поверхности анода;
- транспорт кислорода из объема анода к поверхности;
- стадия переноса заряда с образованием воды на поверхности анода;
- десорбция воды.

Стоит отметить, что предложенный маршрут хорошо описал экспериментальные данные импеданс спектроскопических и постоянноточковых измерений, проведенных авторами. При этом авторы отмечают, что в отличие от Ni-YSZ анодов, где адсорбция водорода происходит в основном на поверхности металла, в оксидном аноде она возможна по всей поверхности электрода, и что предложенные ранее стадии анодной реакции, связанные с перескоком водорода, для оксидных анодов не актуальны. Также авторы отмечают, что перенос заряда может происходить в две стадии. В результате первой образуется гидроксид-ион, а на второй стадии - вода. В качестве скоростьопределяющей

стадии авторы называют стадией адсорбции водорода. Стоит отметить, что при выводе данной модели электродной реакции авторами был сделан ряд допущений: поверхность анода рассматривалась как сплошь состоящая только из ионов кислорода и также то, что авторы никак не учитывали газодиффузионные процессы.

Учет неоднородности катионного состава поверхности при рассмотрении механизма анодной реакции был сделан Ченом с соав. [272] на примере $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ анода. В качестве первой стадии анодной реакции авторы рассматривают адсорбцию водорода на атоме кислорода, находящегося в своей подрешетке, причем диссоциация водорода на атомы рассматривается без участия атома стронция или лантана. Далее рассматривается стадия переноса заряда с образованием воды и кислородной вакансии, что довольно близко к механизмам, предложенным в [273–275].

В [276] Амал с соав. при помощи теории функционала плотности (DFT) и микрокинетического моделирования провели расчеты скоростей окисления CO и синтез газа на поверхности $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ анода в зависимости от соотношения Fe/Mo, концентрации кислородных вакансий на поверхности анода и при учете неоднородности катионного состава поверхности. В результате расчетов авторы пришли к выводу, что молекулы CO окисляются на аноде намного медленнее чем водород, а скоростьопределяющими стадиями являются поверхностная диффузия CO или стадия десорбция CO₂ с образованием кислородной вакансии и стадия переноса заряда. Также по их данным при одновременном нахождении H₂ и CO в топливном газе при содержании CO менее 50 об.% на аноде будет, в основном, окисляться водород. Однако при содержании CO более 85 об.% поведение анода практически аналогично поведению анода в чистом CO. В целом, рассматриваемые маршруты окисления CO на оксидных анодах мало чем отличаются от рассмотренных выше механизмов окисления водорода и, как правило, в качестве скоростьопределяющих стадий предлагаются стадии переноса заряда, адсорбции и поверхностной диффузии CO [277, 278].

1.5. Деградационные явления в электродах ТОТЭ

В связи с высокими эксплуатационными температурами ТОТЭ (600-1000 °С) все его компоненты склонны к ухудшению своих функциональных свойств во времени, т.е. к деградации, что приводит к падению генерируемой ТОТЭ мощности. Деградационные явления сложно поддаются классификации, т.к. представляют собой совокупность физико-химических процессов различной природы, например, спекания частиц электрода [215], влияние поляризации электродов [279, 280], отравляющее влияние газового окружения [281–284], в подавляющем большинстве случаев, протекающих параллельно. Однако стоит отметить, что глубина (степень) деградации может определяться как совокупностью многих явлений, так и только одним доминирующим процессом.

1.5.1. Деградация никель-керамических электродов

Как было сказано в главе 1.3, никель-керамические (Ni-YSZ) композиты являются основным материалом для изготовления анодов ТОТЭ. Такие аноды зачастую одновременно применяют и в качестве несущей основы топливного элемента. Керамическая составляющая в них служит для стабилизации микроструктуры и предотвращения спекания частиц никеля, а также расширяет зону электрохимической реакции, которая протекает на (или вблизи) трехфазной границы электронный проводник/ионный проводник/газ. Другими важными микроструктурными характеристиками никель-керамических анодов являются извилистость пор и связность отдельных фаз. От стабильности микроструктуры анодов во времени в значительной мере зависит стабильность функциональных характеристик анода.

Агломерация и укрупнение частиц никеля в Ni-YSZ анодах считается основными факторами, отвечающими за их деградиацию. Систематических исследований этих явлений

проводилось мало, т.к. такие эксперименты очень затратны по времени. Можно выделить лишь публикации [285–287], где приводятся некоторые результаты таких работ. Симвонис с соав. [285] показали, что укрупнение зерен никеля в никель-керамических анодах приводит к нескольким негативным последствиям: снижению удельной поверхности анода, уменьшению количества электрохимически активных центров для электроокисления топлива на аноде, а также к снижению уровня перколяции между частицами никеля. Матсуи с соав. [288] установили, что деградация никель-керамических анодов сопровождается увеличением их омического сопротивления. Связь между изменениями электропроводности и размером частиц анодов продемонстрирована в [285]. Танасини и Фаес с соав. [286, 289] установили взаимосвязь между деградацией анодов, укрупнением частиц никеля и уменьшением протяженности трехфазной границы.

В нескольких работах изучались изменения сопротивления анодов во времени. Отмечается экспоненциальный характер таких зависимостей, временная константа которых отражает скорость деградационных процессов [286, 289–291]. Пихлатие с соав. [292] установили, что электропроводность Ni-YSZ анодов уменьшается во времени и зависит от внешних условий (температура и содержание воды в газовой фазе). В работе [292] данные по временной зависимости проводимости удалось описать линейной комбинацией двух экспоненциальных функций с различающимися временными константами, что указывает на проявление двух процессов деградации.

В условиях реальной работы топливного элемента, когда коэффициент использования топлива высокий, часть анода, расположенная вблизи выхода газа, находится в атмосфере, обедненной по топливу и содержащей большое количество окисленного вещества (воды или углекислого газа). По мнению многих исследователей такие условия крайне неблагоприятны для эффективной работы анода и приводят к быстрой его деградации [287, 293–295]. В работе [296] Матсуи с соав. показали, что влажность газовой фазы существенно влияет на срок службы Ni-YSZ анодов, и даже при сравнительно

низком парциальном давлении воды в газовой фазе может образовываться гидроксид никеля, что приводит к ухудшению перколяции между частицами никеля в аноде. Несколько авторов отмечали, что испарение и осаждение гидроксида никеля может приводить к спеканию частиц никеля между собой [296–298]. В [298] Шестеб с соав. сообщают, что при высоком парциальном давлении воды образуются комплексы Ni-OH. В диссертационной работе Тхудена [299] отмечается, что с ростом содержания воды в газовой фазе скорость поверхностной диффузии никеля по своим зернам возрастает, наблюдается укрупнение частиц никеля и потеря проводимости анодов. Сделано предположение о диффузии никеля по поверхности YSZ электролита с образованием гидроксидных комплексов Ni-OH. Анализ никель-керамических анодов, проведенный методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, показал, что содержание никеля в них по мере работы ТОТЭ уменьшается [300]. Очевидные изменения в микроструктуре, наблюдаемые при сравнении микрофотографий анодов до и после их работы, по мнению авторов могут свидетельствовать об испарении никеля в условиях высокого содержания воды в газовой фазе. Результаты этой работы представляются важными, поскольку снижение количества никеля в анодах подозревалось многими исследователями, но прямых свидетельств этому ранее не имелось.

Получение количественной информации о микроструктурных изменениях, происходящих в анодах, может дать важные сведения о механизмах деградации. К сожалению, анализ микроструктуры анодов ТОТЭ представляет большую проблему [301, 302] и универсальных средств для этого не выработано. В работе [303] Нельсон с соав. изучали микроструктурные изменения в никель-керамических анодах методом рентгеновской томографии. Было установлено, что микроструктурные изменения коррелируют с изменением характеристик ТОТЭ. Микроструктура образцов определялась в исходном состоянии и после 158, 240 и 1130 часов работы ТОТЭ. К сожалению, авторы публикации [303] не указали, в каких условиях работали аноды. Кроме того, ими изучались

аноды реальных топливных элементов, условия работы которых не определены, т.к. каждый фрагмент анода ТОТЭ находится в газовой среде, различающейся по составу. Быстрые первоначальные деградационные явления в анодах ТОТЭ изучал Жиао с соав. [304] методом электронной микроскопии с травлением образцов сфокусированным ионным пучком и последующей реконструкцией микроструктуры. Деграция анодов проявлялась в росте их поляризации и омического сопротивления. Авторы связали деградацию с морфологическими изменениями фазы никеля, вызванными укрупнением частиц никеля, ростом числа изолированных друг от друга частиц и снижением протяженности трехфазной границы. К недостаткам данного исследования можно отнести то, что продолжительность испытаний составляла лишь 250 часов, а влажность атмосферы, окружающей анод, не превышала 30 об.%.

1.6. Заключение по обзору литературы

Из обзора литературы следует, 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 электродной реакции зависит не только от химического состава электродного материала, но и от его микроструктуры, природы несущего электролита, качества границы электрод/электролит, условий формирования электрода, его предыстории и от внешних условий. В связи с чем изучение электродных процессов даже

для никель-керамических электродов не теряет своей актуальности. Более актуальными 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, о которых было сказано в обзоре литературы. Актуальными являются исследования в области деградиционных явлений никель-керамических анодов, особенно в атмосферах с высоким парциальным давлением воды, т.к. природа процессов, приводящих к ухудшению электрических и электрохимических характеристик никель-керамических электродов во времени однозначно не установлена. Пристальное внимание к исследованиям скоростьопределяющих стадий электродных реакций и процессов, приводящих к деградациии характеристик электродов обусловлено возможностью целенаправленного влияния на них с целью повышения характеристик электродов и снижения скорости деградиационных процессов.

ГЛАВА 2

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В методической части приведена информация о способах синтеза исследуемых материалов, перечислены методы аттестаций, экспериментальные методики и оборудование, задействованное при получении научных результатов.

2.1. Материалы и способы синтеза

Рассмотрим основные объекты исследований и методы их изготовления по хронологии изложения результатов в диссертационной работе.

В четвертой главе диссертационной работы приведены результаты исследования механизмов окисления водорода и восстановления воды на 50 мас.% Ni + 50 мас.% Sc₂O₃-ZrO₂ (далее Ni-SSZ) пористых электродах. Для изготовления композитного электродного материала были использованы оксид никеля квалификации “х.ч.” и порошок Zr_{0.84}Sc_{0.16}O_{1.92} (SSZ), изготовленный твердофазным синтезом из соответствующих оксидов. Порошки NiO и SSZ, с удельными поверхностями 6.9 и 2.3 м²/г, соответственно, смешивали в пропорции 56 к 44 мас.% в планетарной мельнице в среде изопропилового спирта.

В пятой и шестой главах рассмотрены электрохимические свойства 45 мас.% Ni + 45 мас.% Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92} + 6 мас.% Cu + 4 мас.% CeO₂ электродов (далее Ni-YSZ). На первом этапе изготовления композитного порошка получали NiO-Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92} (Ni-YSZ) по методике, аналогичной для Ni-SSZ. Предварительно полученный порошок 50 мас.% CuO + 50 мас.% CeO₂, перемешивали с Ni-YSZ в барабанах планетарной мельницы с целью гомогенизации и увеличения дисперсности порошков.

В седьмой главе, в первой ее части, показано влияние способов изготовления и различных технологических факторов на характеристики несущих Ni-Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}

электродов. Порошки $\text{NiO} - \text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ готовили двумя способами: керамическим и методом сжигания. Исходными веществами для керамического синтеза являлись выпускаемые промышленно порошки NiO квалификации “х.ч.” и $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$. Исходные порошки перемешивались в барабане планетарной мельницы в среде изопропилового спирта. При получении композитных порошков методом сжигания в качестве исходных соединений использовали $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ “ч.д.а.”, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ “ч.д.а.”, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ “ч.д.а.” и $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (глицин). Получение порошков методом сжигания проводили тремя способами:

- сжигание смеси, содержащей все компоненты анода в виде азотнокислых солей в стехиометрическом соотношении и глицин в качестве топлива;
- предварительный синтез методом сжигания порошка YSZ электролита и его смешивание с раствором нитрата никеля и глицина с последующим инициированием реакции горения, в результате которой, частицы оксида никеля оседали на поверхность YSZ электролита;
- 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 мас.% количество оксида никеля, с последующим инициированием реакции горения, в результате которой поверхность порошка, обедненного по содержанию оксида никеля, покрывалась частицами оксида никеля.

После окончания горения полученные порошки обжигали при температуре 800 °С в атмосфере воздуха в течение 5 часов для удаления следов углерода. Никель-керамические порошки, полученные методом сжигания, были изготовлены в лаборатории химии соединений редкоземельных элементов института химии твердого тела УрО РАН.

Во второй части седьмой главы приведены результаты долговременных испытаний электропроводности несущих никель-керамических электродов состава 50 мас.% $\text{Ni} + 50$

мас.% YSZ, изготовленных и предоставленных для испытаний Forschungszentrum Jülich GmbH, Германия.

В восьмой главе приведены результаты исследований оксидных анодных материалов на основе феррито-молибдата стронция. Порошки $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ (далее SFM) готовили твердофазным синтезом. Исходные порошки нитрата стронция и оксидов железа и молибдена смешивали в среде этилового спирта в шаровой мельнице. После гомогенизации порошков смесь сушили и подвергали термической обработке при температуре 750 °C в течение двух часов. Обоженные порошки после помола в шаровой мельнице подвергали окончательному синтезу при 1100 °C в течение десяти часов в атмосфере воздуха. Электрохимические характеристики $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ были исследованы в контакте с твердыми кислородпроводящими электролитами на основе галлата лантана и силиката лантана.

Твердый электролит состава $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_3$ (далее LSGM) изготавливали по трехстадийной керамической технологии из La_2O_3 , SrCO_3 , MgO и Ga_2O_3 с перетиранием исходных компонентов, промежуточного и конечного продуктов в шаровой мельнице. Предварительный синтез проводили в две стадии при температурах 1100 и 1150 °C с двухчасовыми изотермическими выдержками. После предварительного синтеза, порошки прессовали в таблетки диаметром 15 мм и толщиной 1.5 мм с использованием в качестве связующего раствора поливинилбутираля в изопропиловом спирте. Спрессованные образцы обжигали при температуре 1450 °C с пятичасовой изотермической выдержкой.

Образцы силиката лантана $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ (далее LSO) готовили из порошков $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и SiO_2 . Исходные реагенты смешивали в среде этилового спирта с водным раствором аммиака в шаровой мельнице. После сушки проводили обжиг порошка при 650 °C. Последующие промежуточные обжиги проводили на образцах, спрессованных в виде таблеток при 1100 °C в течение трех часов, затем при 1200 °C в течение пяти часов с

промежуточным дроблением, помолом и повторным прессованием. Окончательный синтез проводили при 1600 °С в течение пяти часов.

В девятой главе приведены результаты испытаний единичных топливных элементов, отличающихся как по типу несущего слоя (электролит, анод, катод), так и по природе самих материалов (таблица 2.1).

Таблица 2.1.

Перечень топливных элементов, исследованных в диссертационной работе.

Единичный топливный элемент	Анод	Катод	Электролит и способ его формирования
1	Несущий анод Ni-YSZ	Pt	SSZ, суспензионный [305]
2	Несущий анод Ni-YSZ, (SOFCMAN, Китай)	La ₂ NiO _{4+δ}	двухслойный YSZ/Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95-δ} , магнетронное напыление [306]
3	Несущий двухслойный анод* - Ni + 50 мас.% Zr _{0,83} Sc _{0,16} Ce _{0,01} O _{1,92} - Ni + 44 мас.% YSZ	Pt + 3 мас.% YSZ	SSZ, суспензионный [307]
4	Pt	Несущий двухслойный катод - La _{0,75} Sr _{0,2} MnO _{3-δ} + 50 мас.% SSZ - La _{0,6} Sr _{0,4} MnO _{3-δ} + 0.6 мас.% CuO	YSZ, химическое осаждение из газовой фазы [308]
5	SFM + 10 мас.% Ce _{0,8} Sm _{0,2} O _{1,9-δ}		Несущий электролит LSGM [309]
6	Двухслойный электрод: - SFM + 50 мас.% Ce _{0,8} Sm _{0,2} O _{1,9-δ} - SFM		

* в случае двухслойного электрода, первым указан слой электрода, контактирующий с электролитом

2.2. Методы аттестации материалов

2.2.1. Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав исследуемых материалов в виде порошков, определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D-Max 2200 (Rigaku, Япония) в CuK_α излучении с монохроматором при комнатной температуре в атмосфере воздуха в интервале углов, как правило, 15-85 ° с шагом 0.02 ° и угловой скоростью сканирования 1 °/мин. Для определения фазового состава порошков использована база данных JCPDS. Уточнение

структурных параметров исследуемых порошков выполнено полнопрофильным анализом по методу Ритвелда [310] в программном пакете FullProf [311].

2.2.2. Микроструктурный и элементный анализы

Микроструктуру порошков и электродов и их элементный состав определяли методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии при помощи электронных микроскопов JSM-5900LV (Jeol) и MIRA 3 LMU (TESCAN) с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 200 (Oxford Instruments). Для сохранения микроструктуры электродов в процессе пробоподготовки образец под вакуумом заливали эпоксидной смолой с последующей сушкой и полировкой на станке Allied MetPrep 4/PH-4 System с использованием алмазных суспензий.

2.2.3. Измерение удельной поверхности

Удельную поверхность порошков измеряли на приборе СОРБИ N4.1 (ЗАО «МЕТА», Россия) методом низкотемпературной адсорбции газа. Данная методика основана на измерении количества азота, адсорбируемого на поверхности исследуемого порошка при температуре жидкого азота $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Расчет удельной поверхности проводится на основе полимолекулярной теории БЭТ (теория Брунауэра-Эммета-Теллера) [312].

2.2.4. Измерение гранулометрического состава порошков

Определение гранулометрического состава порошков проводили на лазерном анализаторе Malvern Mastersizer 2000 (Malvern), работающим на принципе регистрации излучения, рассеянного частицами порошка. По измеренной зависимости интенсивности рассеянного света от угла рассеяния можно рассчитать распределения частиц по размерам [313].

2.2.5. Рентгенофлуоресцентный спектральный анализ

Определение элементного состава материалов проводили на приборе XRF-1800 (Shimadzu) методом рентгенофлуоресцентного анализа, который основан на измерении и анализе спектра, полученного путем воздействия рентгеновским излучением на исследуемый материал [314].

2.3. Методы исследований

2.3.1. Измерение газопроницаемости

Газопроницаемость пористых несущих электродов и газоплотность тонкопленочных электролитных слоев, сформированных на несущем электроде, измеряли при комнатной температуре, применяя методику натекания воздуха через образец откаченное до форвакуума пространство и регистрации временной зависимости падения давления в разряженном объеме на установке, изготовленной в ИЭФ УрО РАН.

Коэффициент газопроницаемости K рассчитывали по уравнению 2.1

$$K = - \frac{d\Delta p}{dt} \cdot \frac{\eta \cdot h \cdot V_0}{\Delta p \cdot S \cdot p_{атм}}, \quad (2.1)$$

где Δp - падение давления за время t , η - вязкость воздуха, h - толщина образца, V_0 - объем воздуха, прошедший через образец, S - площадь образца, $p_{атм}$ - атмосферное давление.

2.3.2. Синхронный термический анализ

Для определения изменения массы порошкообразных образцов с изменением температуры был использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В зависимости от задач и объектов исследований измерения были выполнены в атмосфере воздуха с использованием синхронного термоанализатора STA 449 F5 Jupiter (NETZSCH) или в смеси 5 об.% H_2 + Ar на термическом модульном анализаторе Setsys

Evolution-18 (Setaram), установленном в лаборатории оксидных систем института химии твердого тела УрО РАН.

2.3.3. Измерение электропроводности на постоянном токе

Измерения электропроводности проводили четырехзондовым методом на спеченных образцах в виде брусков с площадью поперечного сечения около 10 мм² и длиной около 2 см. В качестве измерительного оборудования были использованы потенцио-гальваностат P-40X (Elins), электрохимический интерфейс SI-1287 (Solartron), многофункциональный мультиметр 2700 с сорокаканальным мультиплексором 7702 (Keithley) и изготовленная в ИВТЭ УрО РАН уникальная многоканальная установка на базе универсальных вольтметров ADAM 4019+ [315].

2.3.4. Импеданс-спектроскопические исследования

Для проведения исследований методом импедансной спектроскопии применяли несколько измерительных комплексов, таких как IM6 (Zahner Elektrik) и PARSTAT 2273 (Princeton Applied Research), а также измерительные комплексы, состоящие из анализатора частотного отклика и электрохимического интерфейса: FRA-1170 и EI-1186, FRA-1260 и SI-1287 (Solartron). Большинство выполненных импедансных измерений проведены вблизи равновесного потенциала при амплитуде накладываемого переменного напряжения 10-30 мВ. Частотный диапазон исследований в большинстве экспериментов составлял 500 кГц-0.01 Гц. Регистрацию каждого импедансного спектра завершали измерением полного сопротивления электрохимической ячейки на постоянном токе. Электрохимическую ячейку подключали к измерительному оборудованию по четырехпроводной схеме, что позволяло исключить импеданс токоподводящих проводов из полного импеданса.

Поляризационное сопротивление электрода (R_p) рассчитывали из спектра импеданса по уравнению 2.2

$$R_{\eta} = (R_{dc} - R_s) / 2S \quad , \quad (2.2)$$

где S - площадь электрода, R_{dc} - сопротивление постоянному току и R_s - последовательное сопротивление исследуемого образца, определенное путем экстраполяции высокочастотной части спектра импеданса на ось абсцисс.

2.3.5. Поляризационные измерения

При изучении поляризационных характеристик электродов величины тока и напряжения регистрировали при нулевом значении мнимой составляющей спектра импеданса на высоких частотах. После измерения спектра, внешнее электрическое воздействие на образец отключалось. Следующее измерение проводилось после возвращения электродов в равновесное состояние. Перенапряжение η рассчитывали по уравнению 2.3

$$\eta = U - IR_s \quad , \quad (2.3)$$

где U - разность потенциалов между исследуемым электродом и электродом сравнения, I - ток, R_s - последовательное сопротивление, определяемое из пресечения высокочастотной ветви спектра импеданса с осью абсцисс.

Поляризационные измерения были выполнены на измерительном комплексе, состоящем из анализатора частотного отклика и электрохимического интерфейса FRA-1260 и SI-1287 (Solartron).

2.3.6. Измерения характеристик топливных элементов

Для получения мощностных и вольтамперных характеристик топливных элементов измерения проводили с помощью потенцио-гальваностатов, указанных в разделе 2.3.4. В случае необходимости получения результатов об омическом сопротивлении элемента, а также поляризационных характеристиках катода и анода, измерения проводили методом

прерывания тока при помощи измерительного комплекса, состоящего из устройства периодического прерывания тока (электронного ключа), вольтметра и осциллографа.

2.4. Подготовка образцов для электрохимических исследований

Импеданс-спектроскопические исследования вблизи равновесного потенциала электрода были выполнены на электрохимических ячейках с симметричными, т.е. одинаковыми электродами (рисунок 2.1). Ячейки представляли собой пластину, либо таблетку, плотного электролита толщиной 0.7-1.2 мм и площадью 0.25-0.5 см² с двумя исследуемыми электродами, нанесенными на плоскопараллельные стороны электролита. Электродные пасты (шликеры), готовили путем смешивания порошков (см. раздел 2.1) с полимерными связующими, в подавляющем большинстве случаев, поливинилбутиралем. Электродную пасту наносили на электролит, как правило, методом окрашивания. После нанесения обоих электродов они высушивались и припекались при необходимой температуре. В зависимости от материала электрода и электролита температура обжига составляла от 1025 до 1450 °С и время выдержки от 1 до 2 часов. Удельные нанесенные массы электродных паст подбирали таким образом, чтобы толщина электрода после его припекания составляла около 25-35 микрон. В случае никель-керамических электродов, после припекания проводили их восстановление, которое заключалось в нагреве образцов в атмосфере воздуха до 900 °С, последующем замещении воздуха на аргон, а затем на смесь 92 об.% Ar + 5 об.% H₂ + 3 об.% H₂O с постепенным увеличением парциального давления водорода вплоть до состава 97 об.% H₂ + 3 об.% H₂O в которой после получасовой выдержки проводили охлаждение образцов.

В случае исследования поляризационных зависимостей электродов вдали от равновесного потенциала образцы готовили аналогичным образом за одним исключением, а именно, после стадии припекания электродов по периметру твердого электролита

изготавливали электрод сравнения из платиновой пасты и проволоки и припекали его при температуре, ниже температуры припекания исследуемых электродов.

Формирование электродов топливных элементов на несущем электролите проводили аналогично изготовлению ячеек с симметричными электродами. В случае топливных элементов с тонкопленочным электролитом сперва изготавливался несущий электрод (анод или катод) на одной из сторон которого формировали, если требовалось, второй слой электрода, а затем электролитный слой. После термообработки, на поверхности электролита формировали противоэлектрод (см. таблицу 2.1 и рисунок 2.1).

В ряде экспериментов в полностью сформированный и припеченный электрод (электроды) методом растворного импрегнирования (пропитки) вводили нитраты церия, празеодима или никеля с последующим термолизом. Удельная масса, образовавшего в результате термолиза оксида церия, оксида празеодима, металлического никеля как правило составляла 0.5-1 мг/см².

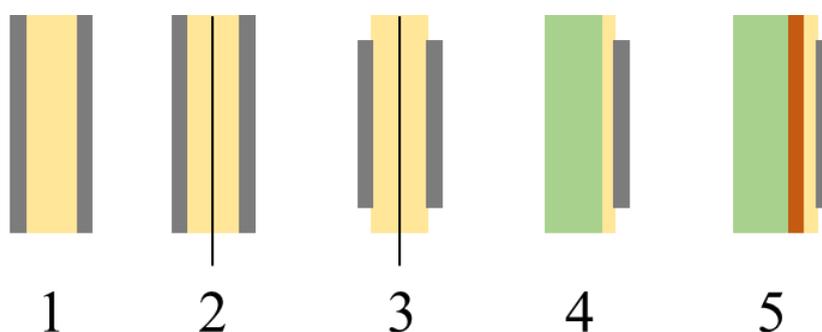


Рисунок 2.1. Схематичное изображение электрохимических ячеек различного типа. 1 - ячейка с симметричными электродами, 2 - ячейка с симметричными электродами и с электродом сравнения, 3 - топливная ячейка (единичный топливный элемент) с симметричными электродами и с электродом сравнения, 4 - топливная ячейка (единичный топливный элемент) с несущим однослойным электродом, 5 - топливная ячейка (единичный топливный элемент) на несущем двухслойном электроде.

2.5. Организация высокотемпературных исследований

Все исследования электрических и электрохимических характеристик при высоких температурах были выполнены в трубчатых печах горизонтального типа с нихромовыми нагревателями. Особый способ намотки нагревателя и использование терморегуляторов обеспечивали равномерную ($\pm 1^\circ$) температурную зону в области расположения исследуемых образцов в измерительной ячейке и твердооксидного потенциометрического сенсора активности кислорода в газовой фазе. Термопара типа К (хромель-алюмель), реже типа S (платинородий-платина), располагалась во внутреннем объеме потенциометрического сенсора и не контактировала с рабочей газовой атмосферой. Исследуемый диапазон температур зависел от объектов и задач исследований, но как правило находился в интервале 600-950 °С.

В экспериментах с неразделенным газовым пространством, использовали измерительные ячейки, позволяющие одновременно исследовать до шести образцов. Конструкционным материалом измерительной ячейки являлся высокоглиноземистый фарфор или алунд. Все токоподводы и токосъемы были выполнены из платины. Схематичная организация экспериментов на примере печи с подключенным парогенератором и расположение исследуемых образцов в измерительной ячейке для экспериментов с неразделенным газовым пространством, показаны на рисунках 2.2 и 2.3, соответственно.

В экспериментах по исследованию единичных топливных элементов использовались измерительные ячейки с разделенным газовым пространством конструкционным материалом для которых являлся стабилизированный оксидом иттрия оксид циркония. Топливный элемент клеивали в концевую часть ячейки на высокотемпературное стекло, температура стеклования которого была ниже температуры формирования электродов топливного элемента. Ячейка со смонтированным топливным

элементом размещалась в печи, по аналогии с ячейкой для измерения образцов с симметричными электродами (рисунок 2.2). В зависимости от типа топливного элемента во внутреннее пространство ячейки подавали воздух (топливный газ), а наружное пространство продували топливным газом (воздухом).

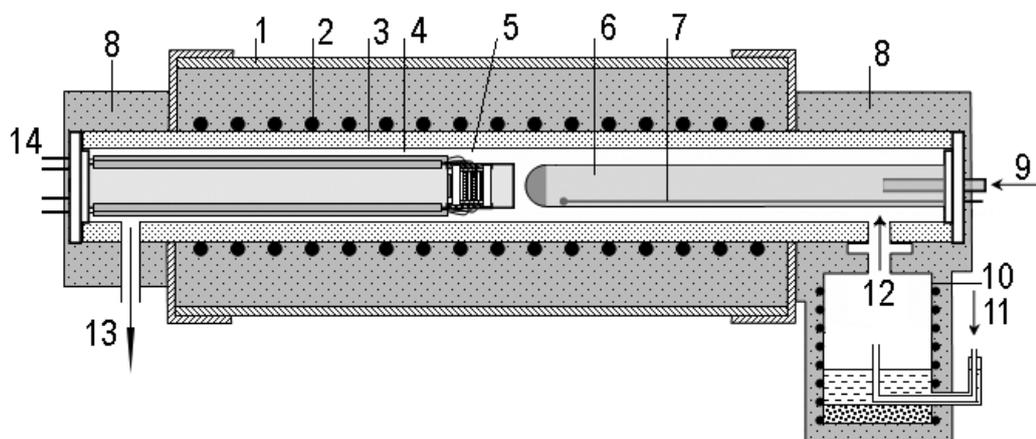


Рисунок 2.2. Изображение организации эксперимента. 1 - печь, 2 - нагреватель, 3 - керамическая трубка, 4 - измерительная ячейка, 5 - исследуемые образцы, 6 - кислородный датчик, 7 - термопара, 8 - обогреватели фланцев, 9 - продувка внутреннего объема датчика воздухом, 10 - парогенератор (испаритель), 11 - канал для подачи газов в испаритель, 12 - канал для подачи газовой смеси в печь, 13 - выход газовой смеси, 14 - разъем для подключения измерительного оборудования.

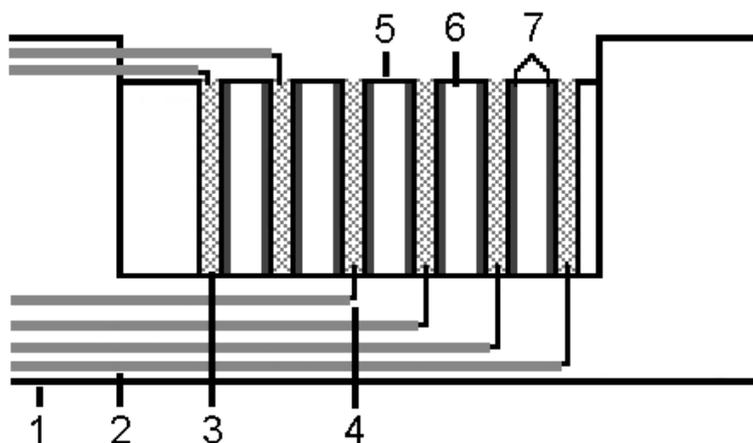


Рисунок 2.3. Схематичное расположение исследуемых образцов в измерительной ячейке. 1 - несущая трубка, 2 - фарфоровый изолятор, 3 - платиновая сетка (токовый коллектор), 4 - токоподвод, 5 - 7 исследуемый образцы.

Для приготовления топливных газовых смесей использовали H_2 , CO_2 , CH_4 , He и Ar чистотой не менее 99.99 об %. Для контроля и стабилизации потоков газа использовали электронные расходомеры типа РРГ-10, РРГ-12 (Эльточприбор) и прецизионные массфлюоконтроллеры фирмы Bronkhorst. Все эксперименты выполнены при атмосферном давлении. Объемные скорости входящих в печь газов варьировали от 0.25 до 10 л/ч, в зависимости от условий проведения экспериментов. Парциальное давление кислорода в газовой фазе контролировали твердооксидным потенциометрическим сенсором активности кислорода на основе стабилизированного оксида циркония (кислородным датчиком), находящимся в непосредственной близости к исследуемым образцам (рисунок 2.2). В качестве электрода сравнения был использован воздушный электрод.

Парциальное давление воды в двухкомпонентных газовых смесях задавали температурой испарителя с дистиллированной водой, над которой проходил поток водорода или метана (рисунок 2.2). Нагреватель испарителя был подключен к источнику постоянного тока. Газовые смеси $CO+CO_2$, получали разложением углекислого газа при помощи высокотемпературного твердооксидного электролизера, подключенного к источнику постоянного тока. Электролизер располагался в отдельной печи, нагретой до 900 °С, со своим датчиком активности кислорода, а смесь $CO+CO_2$ из выхода электролизера подавалась в печь с исследуемыми образцами.

Расчет парциальных давлений компонентов в смесях H_2+H_2O ($CO+CO_2$) по показаниям кислородного датчика (E) может быть выполнен с использованием следующих уравнений:

$$\frac{p_{H_2O}(CO_2)}{p_{H_2}(CO)} = \exp\left(\frac{2F(E^0 - E)}{RT} - \frac{1}{2} \ln p_{O_2}\right), \quad (2.4)$$

где p_{O_2} рассчитывается по уравнению 2.5

$$E = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{p'_{O_2}}{p_{O_2}}\right), \quad (2.5)$$

где $p^{\circ}\text{O}_2$ - парциальное давление кислорода у электрода сравнения, а $p\text{O}_2$ - активность кислорода в рабочей газовой среде.

E^0 рассчитывается по уравнениям:

$$E^0_{(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})} = -1290 + 0.292 \cdot T \quad , \quad (2.6)$$

$$E^0_{(\text{CO}/\text{CO}_2)} = -1458 + 0.447 \cdot T \quad . \quad (2.7)$$

Поскольку в двухкомпонентных смесях $p\text{H}_2 + p\text{H}_2\text{O} = 1$ ($p\text{CO} + p\text{CO}_2 = 1$), зная соотношение $p\text{H}_2/p\text{H}_2\text{O}$ ($p\text{CO}/p\text{CO}_2$) нетрудно определить значения парциальных давлений отдельных компонентов.

При необходимости изучения влияния одного из компонентов газовой фазы на характеристики исследуемых объектов двухкомпонентные газовые смеси непригодны, поскольку изменение содержания одного из компонентов газовой фазы приводит к изменению содержания второго компонента. Для этого в газовую смесь вводят третий компонент - инертный газ (в данной работе это, в основном, аргон, в ряде экспериментов использовали гелий), что позволяет поддерживать постоянное содержание одного из активных компонентов газовой фазы, варьируя при этом содержание другого активного компонента. Для создания трехкомпонентных газовых смесей $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$ смесь $\text{H}_2 + \text{Ar}$ пропускали через парогенератор, нагретый до необходимой температуры, а в случае газовых сред $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{Ar}$ смесь $\text{CO} + \text{CO}_2$ с выхода электролизера разбавляли инертным газом в нужном количестве и подавали в печь с исследуемыми образцами.

Многокомпонентные газовые смеси открывают широкие возможности по варьированию содержания как каждого компонента газовой среды в отдельности, так и соотношения между компонентами. Используемые в данной работе многокомпонентные газовые среды $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{CO}_2$ различного состава позволяли создавать смеси, идентичные средам, образующимся при конверсии углеводородов.

Равновесные составы газовых смесей $H_2+H_2O+CO+CO_2$ рассчитывали на основе химической реакции



Константа равновесия K_p данной реакции может быть записана как

$$K_p = \frac{[H_2O][CO]}{[H_2][CO_2]} \quad . \quad (2.9)$$

Зная значение константы равновесия K_p (например, для температуры 900 °С значение константы равновесия составляет 1.3 [316]), глубину конверсии углеводорода, т.е. соотношение окисленных и восстановленных форм продуктов и реагентов реакции 2.8, а также соотношение между водород- и углеродсодержащими компонентами, т.е. химический состав конвертируемого углеводорода, можно рассчитать необходимые количества газов, подаваемых в систему, для получения заданного равновесного состава при необходимой температуре. Для получения таких сред смесь $CO+CO_2$ с необходимым соотношением CO/CO_2 из выхода электролизера смешивали с водородом и пропускали через парогенератор, нагретый до необходимой температуры.

ГЛАВА 3

ПОДХОД К АНАЛИЗУ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА ЧЕРЕЗ РАСЧЕТ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ

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 электрохимического импеданса на парциальные составляющие.

В настоящее время используется несколько подходов к анализу импедансных спектров: нелинейный метод наименьших квадратов, анализ разностей импедансных спектров, дифференциальный импедансный анализ и метод распределения времен релаксации.

Суть нелинейного метода наименьших квадратов (НМНК) заключается в подборе параметров модельной электрической цепи (эквивалентной электрической схемы - ЭЭС), имеющей такой же импедансный спектр, как и исследуемый электрохимический объект. Метод используется чрезвычайно широко и в настоящее время является основным для анализа спектров импеданса. Однако данный метод требует модельных предположений о виде ЭЭС [317], что, в ряде случаев, затрудняет анализ спектров. Это связано с тем, что один и тот же спектр импеданса может соответствовать нескольким (в случае сложных спектров - многим) ЭЭС, при этом однозначная интерпретация экспериментальных данных становится крайне затруднительной [318].

Анализ разностей импедансных спектров (ADIS - analysis of difference in impedance spectra) заключается в подборе НМНК эквивалентной цепи, описывающей не импедансный спектр, а разность двух импедансных спектров, полученных при различных условиях эксперимента, например, состав газовой смеси, потенциал электрода или температура.

Метод позволяет выделять процессы, зависящие от изменяемого условия, но имеет те же недостатки, что и метод НМНК [319].

Дифференциальный импедансный анализ (DIA - differential impedance analysis) основан на преобразовании частотной зависимости импеданса во временные зависимости нескольких эффективных величин с последующим моделированием частотного отклика импеданса цепями с сосредоточенными параметрами и нахождением значений их эффективных электрических характеристик [320].

Метод распределения времен релаксации (DRT - distribution of relaxation times), где электрохимический объект моделируется последовательно соединенными (RC) цепями (R - активное сопротивление, C - электрическая емкость, в каждой (RC) цепи сопротивление и емкость соединены параллельно). Зависимость сопротивления каждой (RC) цепи от частоты определяется своей постоянной времени (релаксации), а импедансный спектр всей модельной цепи равен сумме импедансных спектров, составляющих ее (RC) цепей. Поскольку количество (RC) цепей и их постоянные времени априори неизвестны, вместо дискретного набора постоянных времени вводится непрерывная неотрицательная функция времени $g(t)$ (распределение времен релаксации), выражающая вклад (RC) цепи с постоянным временем t в суммарное сопротивление. Тогда на заданной частоте ω импедансный спектр может быть описан как интеграл от функции $g(t)/(1+j\omega t)$ по переменной t от нуля до бесконечности. Вид функции $g(t)$ и ее локальные максимумы характеризуют индивидуальные процессы, протекающие в исследуемом объекте. Метод имеет неоспоримые достоинства перед нелинейным методом наименьших квадратов, в особенности тогда, когда визуально из спектра импеданса не представляется возможным определить отдельные стадии электродной реакции.

Впервые в исследовательскую практику специалистов в области электрохимического импеданса метод DRT был введен исследователями из Карлсруэ в 2002 году [321]. Для этого ими был использован подход Виза [322]. Позже метод DRT был

самостоятельно реализован и стал применяться в Дании в Техническом университете [323, 324] и исследовательском центре RISO [325]. В настоящее время этот метод используется несколькими группами исследователей, работающими исключительно в области твердотельной электрохимии [326–333]. Несмотря на довольно широкое применение метода DRT в исследовательской практике, его возможности и ограничения изучены слабо. Лишь в последнее время стали появляться работы, направленные на аттестацию и развитие самого метода [334–338].

Вычисление функции DRT сводится к решению интегрального уравнения Фредгольма первого рода, связывающего импедансные измерения и функцию распределения времен релаксации. Прямые методы решения данного уравнения численно крайне неустойчивы [339]. Для нахождения устойчивого решения применяют так называемые методы регуляризации. Существует два принципиально различных подхода к регуляризации. Один из них основан на преобразовании интегрального уравнения в уравнение свертки с помощью преобразований типа Фурье или Лапласа с последующей деконволюцией (обратной сверткой) [321]. Данный подход требует предварительной экстраполяции измеренного импедансного спектра в области низких и высоких частот, где, в ряде случаев, не представляется возможным провести измерение [337]. Кроме того, критическим недостатком для практического применения такого подхода является невозможность учитывать априорные ограничения на неотрицательность значений DRT, т.к. рассчитанные по данному методу функции DRT могут иметь отрицательные значения, что не имеет физического смысла и создает сложности в интерпретации результата.

Второй подход к регуляризации - метод Тихонова [339]. Он не требует экстраполяции измеренного спектра и позволяет находить неотрицательные функции DRT как решения основного уравнения. Применительно к анализу импедансных спектров возможности и ограничения этого метода изучены недостаточно, несмотря на имеющиеся

публикации о применении данного подхода к вычислению распределения времен релаксации конкретных объектов [326–328, 330–333].

Ключевым вопросом при изучении возможностей метода регуляризации Тихонова является критерий выбора параметра (коэффициента) регуляризации. Значение этого параметра отвечает, грубо говоря, за гладкость и информативность функции DRT. При слишком большом его значении функция DRT оказывается слишком сглаженной, и разрешающая способность метода становится недостаточной, а при слишком малом значении появляются осцилляции, которые могут восприниматься как дополнительные пики, что может приводить к ложной интерпретации данных.

В [334] Саккоккио с соав. предложили два оптимальных, по утверждению авторов, критерия для выбора параметра регуляризации. Однако в данной работе предложенные критерии сравниваются только друг с другом, методика их сравнения и выборка данных, на которых проводится сравнение, как и полученные ими выводы, вызывают множество вопросов. Более того, в работе не было проведено сравнительного анализа предложенных критериев с известными критериями выбора параметра регуляризации: L-кривая [340], правило Ханке-Рауса, SC-правило Хонеркампа и Визе [322, 341].

В публикации [340] Хансен с соав. также говорят, что “критерии выбора параметра регуляризации при ограничении на неотрицательность решения мало изучены”. Авторы основное внимание уделяется вопросу замены интегрального уравнения Фредгольма, связывающего импедансный спектр с неизвестной функцией распределения времен релаксации, на систему линейных алгебраических уравнений, к которой затем применяется метод регуляризации Тихонова и оцениваются погрешности, возникающие при такой замене. В работе также сравниваются два критерия выбора параметра регуляризации: L-кривая и анализ периодограммы остатков. Несмотря на то, что работа выполнена на высоком научном уровне, на наш взгляд, проведенный анализ критериев выбора параметра регуляризации не кажется исчерпывающим, поскольку не было проведено сравнения

упомянутых критериев с другими, например, SC-правилом Хонеркампа [341] и правилом Виза [322].

В [336] Жангом с соав. был проведен анализ применимости метода Тихонова для вычисления функции распределения времен релаксации в зависимости от числа точек на декаду частоты измеренного импедансного спектра и уровня шума. Несмотря на довольно очевидные выводы качественного характера, сделанные в работе, например, увеличение числа точек на декаду частоты приводит к вычислению функции DRT с большей разрешающей способностью, практическая ценность данного исследования остается под вопросом, поскольку в работе вообще не обсуждаются критерии выбора параметра регуляризации, что делает любой результат или вывод субъективным.

3.1. Возможности метода распределение времен релаксации (DRT) при анализе спектров электрохимического импеданса

Пристальное внимание методике расчета функции распределения времен релаксации в диссертационной работе уделено по нескольким причинам: во-первых, данный подход к анализу спектров импеданса лишен некоторых недостатков, присущих нелинейному методу наименьших квадратов; во-вторых, данная методика является относительно новой и лишь в последние годы стала активно использоваться во всем мире для интерпретации данных спектроскопии электрохимического импеданса; в-третьих, диссертант является представителем единственной в России научной группы, занимающейся исследованием данной методики (работы начаты в 2012 году, первая публикация вышла в 2013 году [342]) и имеющей программное обеспечение собственной разработки [343] для расчета функции DRT.

Далее, кратко рассмотрим результаты некоторых численных экспериментов, показывающих преимущества метода DRT перед нелинейным методом наименьших квадратов (НМНК).

Для демонстрации разрешающей способности метода DRT были синтезированы (симулированы) пять импедансных спектров, каждый из которых состоял из пяти последовательно соединенных элементов Войта: $(R_1C_1)(R_2C_2)(R_3C_3)(R_4C_4)(R_5C_5)$, где R - сопротивление, C - емкость. Для всех пяти случаев величины сопротивлений составляли: $R_1 = 0.4$, $R_2 = 1.1$, $R_3 = 0.7$, $R_4 = 0.8$, $R_5 = 0.5$ Ом. Значения электрических емкостей задавались таким образом, чтобы характерные частоты (частоты релаксации) располагались в частотных диапазонах различной ширины: от пяти до одного порядка (таблица 3.1).

Таблица 3.1.

Заданные значения характерных частот для пяти синтезированных электрических цепей вида $(R_1C_1)(R_2C_2)(R_3C_3)(R_4C_4)(R_5C_5)$.

Номер спектра	Частотный диапазон [Гц]	Значения характерных частот [Гц]
1	$10^0 - 10^5$	$10^5 / 6.1 \cdot 10^3 / 354 / 22 / 1$
2	$10^1 - 10^5$	$10^5 / 1.06 \cdot 10^4 / 1.05 \cdot 10^3 / 118 / 10$
3	$10^2 - 10^5$	$10^5 / 1.79 \cdot 10^4 / 3.3 \cdot 10^3 / 632 / 100$
4	$10^3 - 10^5$	$10^5 / 3.06 \cdot 10^4 / 10^4 / 3.4 \cdot 10^3 / 10^3$
5	$10^4 - 10^5$	$10^5 / 5.36 \cdot 10^4 / 3.01 \cdot 10^4 / 1.76 \cdot 10^4 / 10^4$

Синтезированные спектры приведены на рисунке 3.1 и демонстрируют пять отчетливо различимых дуг для случаев 1 и 2, тогда как в случаях 3–5 из-за близости значений характерных частот спектры “размыты”. Анализ спектров методом наименьших квадратов с использованием программного пакета “ZView” показал, что для спектров 1–3 все пять релаксационных процесса и их параметры (значения сопротивлений и времен релаксации) достаточно легко идентифицируются. Спектры 4 и 5 без априорного задания правильной эквивалентной электрической схемы анализу не поддаются.

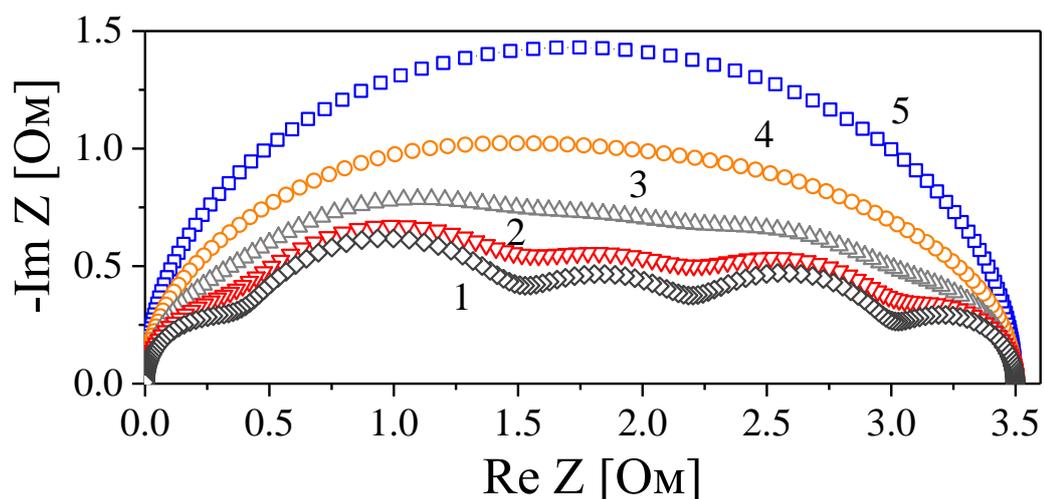


Рисунок 3.1. Спектры импеданса пяти синтезированных электрических цепей вида $(R_1C_1)(R_2C_2)(R_3C_3)(R_4C_4)(R_5C_5)$, характерные времена релаксации которых лежат в диапазонах от пяти (спектр 1) до одного (спектр 5) десятичных порядков по частоте.

Результаты обработки синтезированных спектров методом DRT показаны на рисунке 3.2. Здесь и далее в диссертационной работе мы будем строить функции DRT начиная от высоких частот по оси Ox в сторону их уменьшения, что аналогично расположению точек по частоте на спектрах импеданса в координатах Найквиста. Из рисунка видно, что с помощью данного метода получить правильный результат оказалось возможным для случаев 1–4, но не для случая 5, где все характерные частоты релаксации лежат в диапазоне от 10^4 до 10^5 Гц.

В таблице 3.2 в качестве примера приведены заданные и вычисленные параметры электрических цепей для спектра 3 (см. таблицу 3.1.). Погрешность определения характерных частот релаксации не превысила 4%, а значений сопротивлений - 3%. Таким образом, можно говорить о том, что при отсутствии сведений о количестве релаксационных процессов метод DRT обладает большей разрешающей способностью по сравнению с нелинейным методом наименьших квадратов.

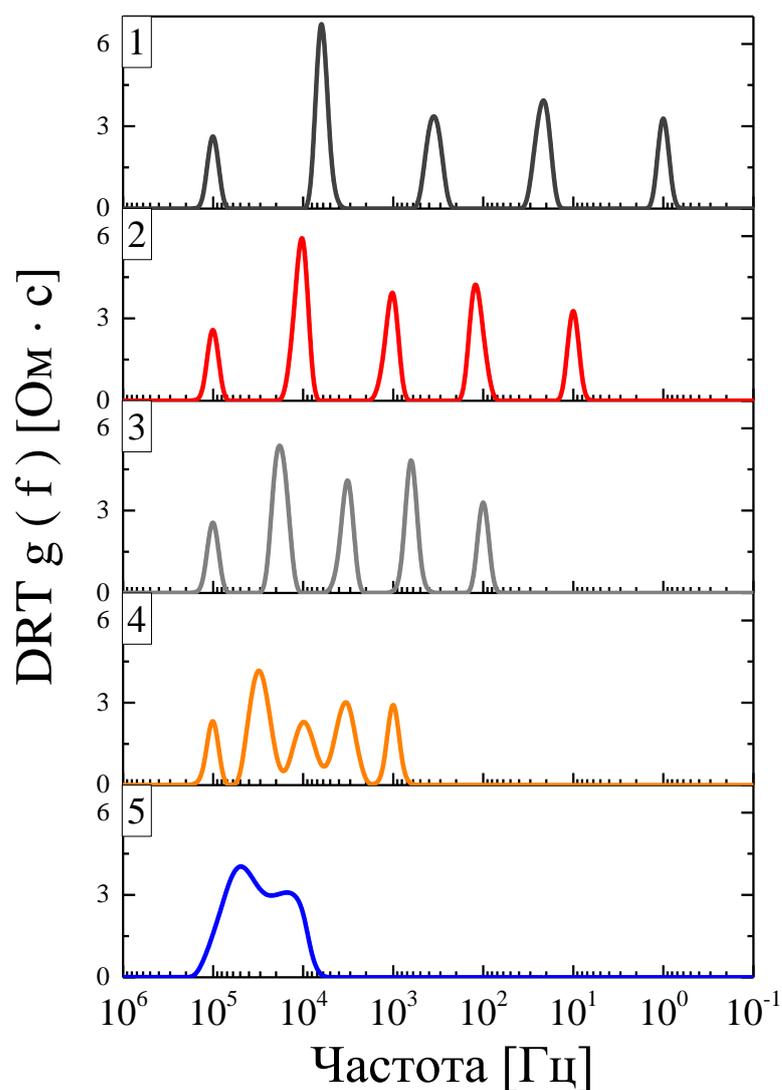


Рисунок 3.2. Функции распределения частот релаксации пяти синтезированных спектров вида $(R_1C_1)(R_2C_2)(R_3C_3)(R_4C_4)(R_5C_5)$. Номер функции DRT соответствует номеру спектра из таблицы 3.1.

Таблица 3.2.

Заданные значения частот релаксации и сопротивлений синтезированной электрической цепи (спектр 3 из таблицы 3.1) и их значения, определенные методом DRT.

Заданная частота [Гц]	Рассчитанная частота [Гц]	Заданное сопротивление [Ом]	Рассчитанное сопротивление [Ом]
100 000	100 051	0.40	0.38
30 628	30 215	1.10	1.12
10 035	10 005	0.70	0.69
3 417	3 313	0.80	0.80
1 000	1 001	0.50	0.49

Влияние шума в импедансных спектрах на результаты их анализа методом DRT рассмотрим на примере спектра 3 с рисунка 3.1, где характерные частоты пяти релаксационных процессов лежат в диапазоне $10^2 - 10^5$ Гц. Вид синтезированного импедансного спектра и спектров с добавленным шумом величиной 2 и 5% показан на рисунке 3.3. Заметим, что исходный спектр и спектр, зашумленный на 2%, анализу методом наименьших квадратов поддаются. Однако для спектра, зашумленного на 5%, без априорного задания правильной эквивалентной электрической схемы правильный результат этим методом получить не удастся.

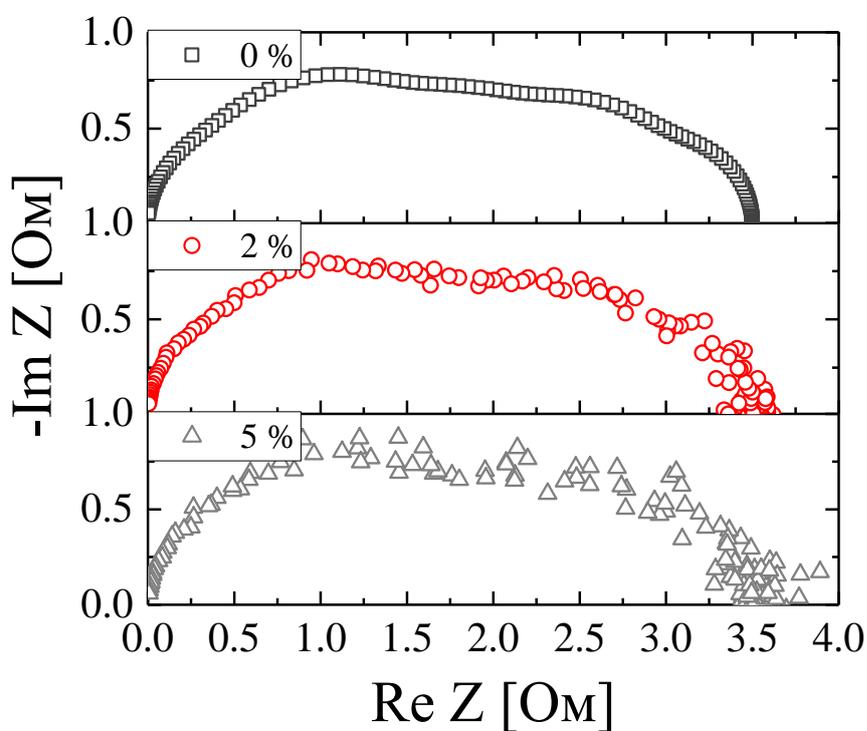


Рисунок 3.3. Вид синтезированных спектров импеданса, соответствующих спектру 3 с рисунка 3.1 в отсутствии зашумления и при наложении шумов величиной 2 и 5%.

На рисунке 3.4 показано, что метод DRT во всех трех случаях выявляет все пять релаксационных процесса, причем все характерные частоты для трех спектров достаточно близки между собой. Таким образом, можно заключить, что метод DRT обладает большей устойчивостью решения к присутствию шума в импедансных спектрах, чем НМНК.

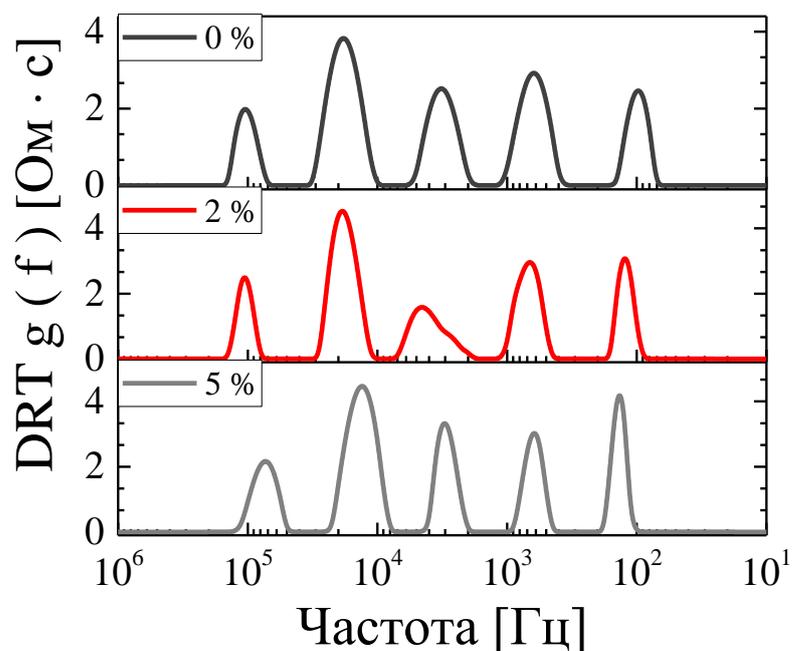


Рисунок 3.4. Функции распределения времен релаксации, рассчитанные из импедансных спектров, приведенных на рисунке 3.3.

Для определения влияния плотности данных, т.е. количества измеренных точек в импедансном спектре на декаду частоты, рассмотрим спектр из работы Жанга с соав. [336], состоящий из двух (RQ) цепей, где Q - элемент с постоянной фазой. Наши результаты расчетов приведены на рисунке 3.5. Если в работе [336] при обработке спектра с десятью точками на декаду частоты выявить два релаксационных процесса не удалось, то в нашем случае четко выявляются оба релаксационных процесса при количестве точек на декаду десять и более.

Как видно из вышеприведенных примеров метод DRT обладает большей разрешающей способностью по сравнению с нелинейным методом наименьших квадратов, не требует априорного выбора эквивалентной схемы при анализе спектров и является устойчивым к зашумлению спектров.

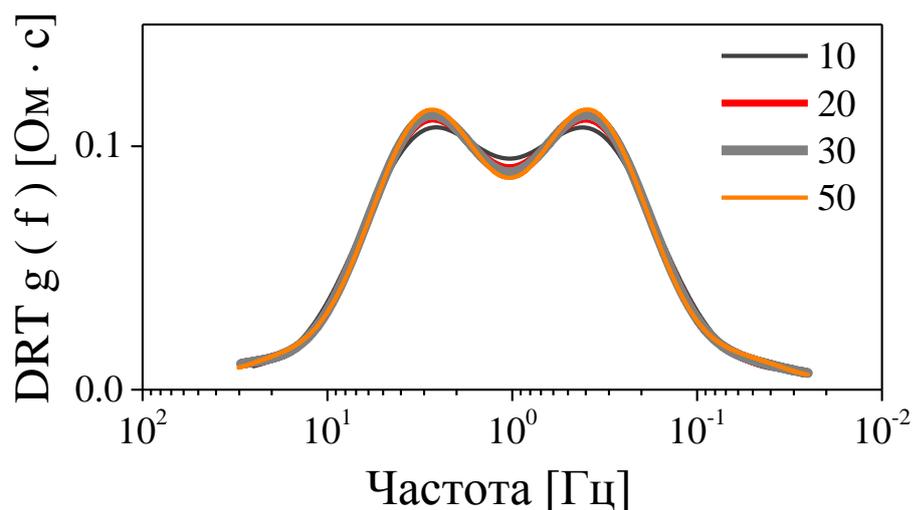


Рисунок 3.5. Результаты вычислений распределения времен релаксации для эквивалентной схемы $(R_1Q_1)(R_2Q_2)$ в зависимости от количества точек на декаду частоты.

3.2. Комбинирование метода DRT и нелинейного метода наименьших квадратов

Несмотря на очевидные достоинства метода DRT при анализе спектров электрохимического импеданса, наш многолетний опыт при разработке данного метода и последующей работе с ним показал, что данную методику нельзя рассматривать как самодостаточную. Это обусловлено неоднозначностью выбора коэффициента регуляризации (к.р.), о чем сказано нами в [344]. 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 3.6).

С другой стороны, анализ функции DRT позволяет определить количество релаксационных процессов и их основные параметры (частота релаксации и сопротивление) на основе которых можно осознанно подойти к выбору эквивалентной электрической схемы и анализу спектров нелинейным методом наименьших квадратов с последующей симуляцией спектра. На основе такой последовательности действий: экспериментальный спектр \rightarrow DRT \rightarrow НМНК \rightarrow симулированный спектр, нами был

успешно реализован алгоритм анализа спектров импеданса на основе комбинирования метода DRT и нелинейного метода наименьших квадратов.

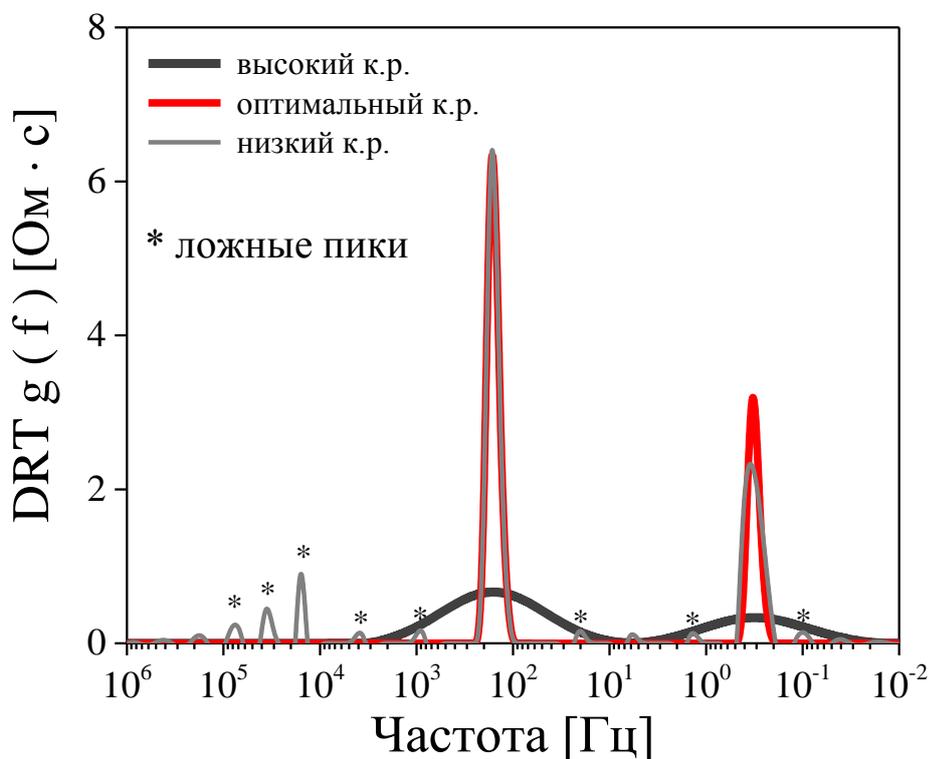


Рисунок 3.6. Пример влияния величины коэффициента (к.р.) регуляризации на вид функции DRT, рассчитанной из синтезированного по эквивалентной схеме $(R_1Q_1)(R_2Q_2)$ спектра.

Алгоритм анализа спектров импеданса на основе комбинирования метода DRT и НМНК можно описать следующей последовательностью действий:

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. Здесь стоит отметить, что более строгое, математическое сравнение функций DRT из пунктов 1 и 4 затруднительно. Это обусловлено несколькими причинами: шкала частот релаксации не линейная, а логарифмическая, это уже означает, что отклонения двух функций друг от друга неравномерно распределены, поскольку интервалы между точками имеют разную “длину по частоте”, т.е., например, в диапазоне частот 1–10 Гц, “длина по частоте” между 1 и 2 Гц, будет заметно больше чем между 9 и 10 Гц, следовательно небольшое отклонение на длинном интервале между двумя точками может перевешивать значительное отклонение на узком интервале; нужно учитывать вид и распределение пиков, например, если мы наблюдаем один узкий пик, небольшая ошибка в локализации этого пика приведет к его смещению по оси OX и получится, что пики на функциях DRT из пунктов 1 и 4 почти не перекрываются, т.е. ошибка будет максимальна; на экспериментальном спектре всегда есть шум, на симулированном спектре шума нет (при симулировании спектра шум можно добавить, см. рисунок 3.3, но необходимая величина накладываемого шума неизвестна), хоть метод DRT и устойчив к шумам, что мы показали выше, при сравнении функций шум может оказать влияние.

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 3.7 приведены две функции DRT, одна из которых рассчитана из экспериментального спектра импеданса Ni-YSZ/CeO₂ 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.

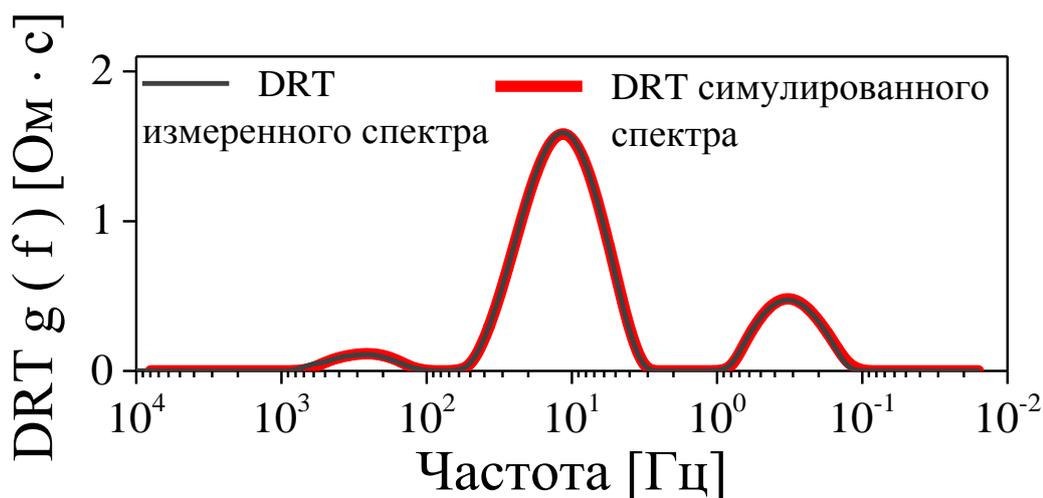


Рисунок 3.7. Функции DRT измеренного и симулированного спектров импеданса.

3.3. Заключение к главе 3

В главе приведена краткая информация об относительно новом методе анализа спектров электрохимического импеданса - расчет функции распределения времен релаксации (DRT). Показаны его преимущества перед традиционным нелинейным методом наименьших квадратов (НМНК), такие как высокая разрешающая способность и устойчивость к шумам. Показан недостаток метода, заключающийся в проблеме выбора оптимального значения коэффициента регуляризации. Предложен подход к анализу спектров импеданса на основе комбинирования методов DRT и НМНК. Показана высокая эффективность такого подхода.

ГЛАВА 4

ОКИСЛЕНИЕ ВОДОРОДА И ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВОДЫ НА Ni-SSZ ЭЛЕКТРОДЕ В КОНТАКТЕ С YSZ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

В главе рассмотрено электрохимическое поведение никель-керамического электрода в контакте с кислородпроводящим электролитом на основе допированного оксида циркония в газовых смесях $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{Ar}$ 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. Рассмотрено влияние потенциала нулевого заряда на скорости катодного и анодного процессов. Предложена природа стадий, ограничивающих скорость окисления водорода и восстановления воды на никель-керамическом электроде.

4.1. Поведение Ni-SSZ электрода под поляризацией

Поляризационные кривые $\text{Ni-Zr}_{0.84}\text{Sc}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ (далее Ni-SSZ) электрода в контакте с $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ (далее YSZ) электролитом при различных температурах в атмосфере влажного ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ атм.) водорода приведены на рисунке 4.1. Из оценки температурных зависимостей (всего по три точки на зависимости) скоростей анодного и катодного процессов при постоянном перенапряжении $\eta = 85$ и -85 мВ (крайняя точка при катодной поляризации при 900 °С) видно, что наклоны температурных зависимостей близки между собой (рисунок 4.2), а величины эффективных энергий активации составляют около 1.4 эВ для обеих зависимостей. Это может указывать на то, что в области рассмотренных потенциалов скорость окисления водорода и восстановления воды ограничена одними и теми же процессами.

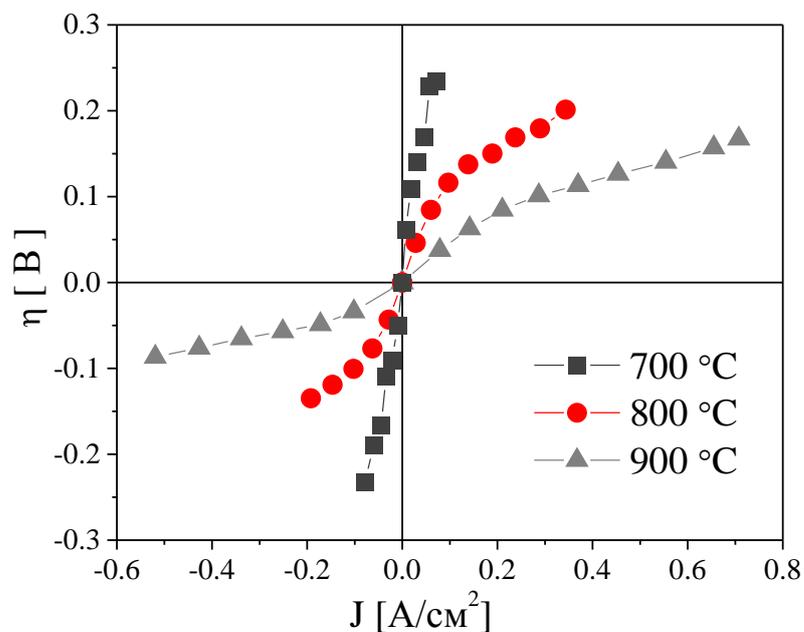


Рисунок 4.1. Поляризационные кривые Ni-SSZ электрода в атмосфере влажного (3% H₂O) водорода при разных температурах.

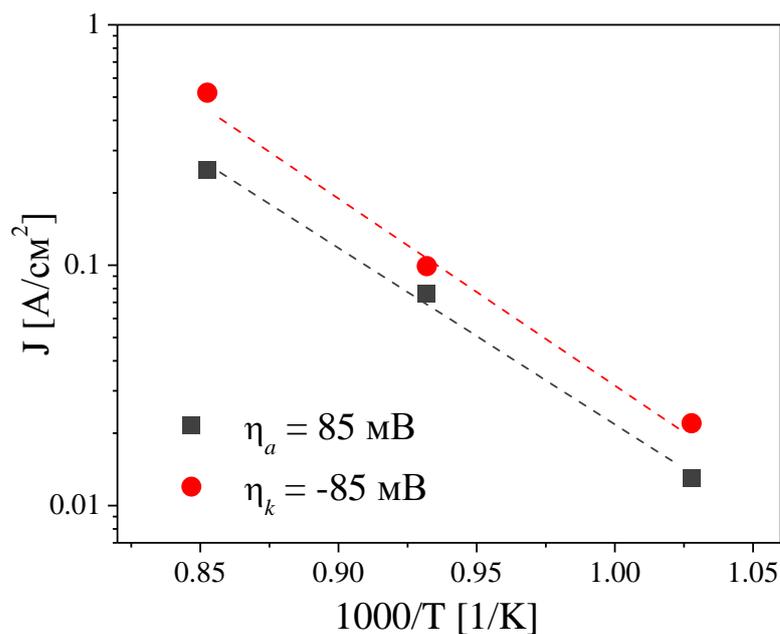


Рисунок 4.2. Температурные зависимости скоростей анодного и катодного процессов при постоянном перенапряжении $\eta = 85$ и -85 мВ в атмосфере влажного водорода.

Подробные исследования влияния состава газовой фазы на перенапряжение Ni-SSZ электрода были выполнены при температуре 900 °С в трехкомпонентных газовых смесях H₂+H₂O+Ar.

4.1.1. Скорости катодной и анодной реакций

На рисунке 4.3 приведены поляризационные кривые Ni-SSZ электрода при различных парциальных давлениях водорода и постоянном $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.05$ атм., а также при различных парциальных давлениях воды и постоянном $p_{\text{H}_2} = 0.7$ атм. при 900 °С при анодной и катодной поляризациях.

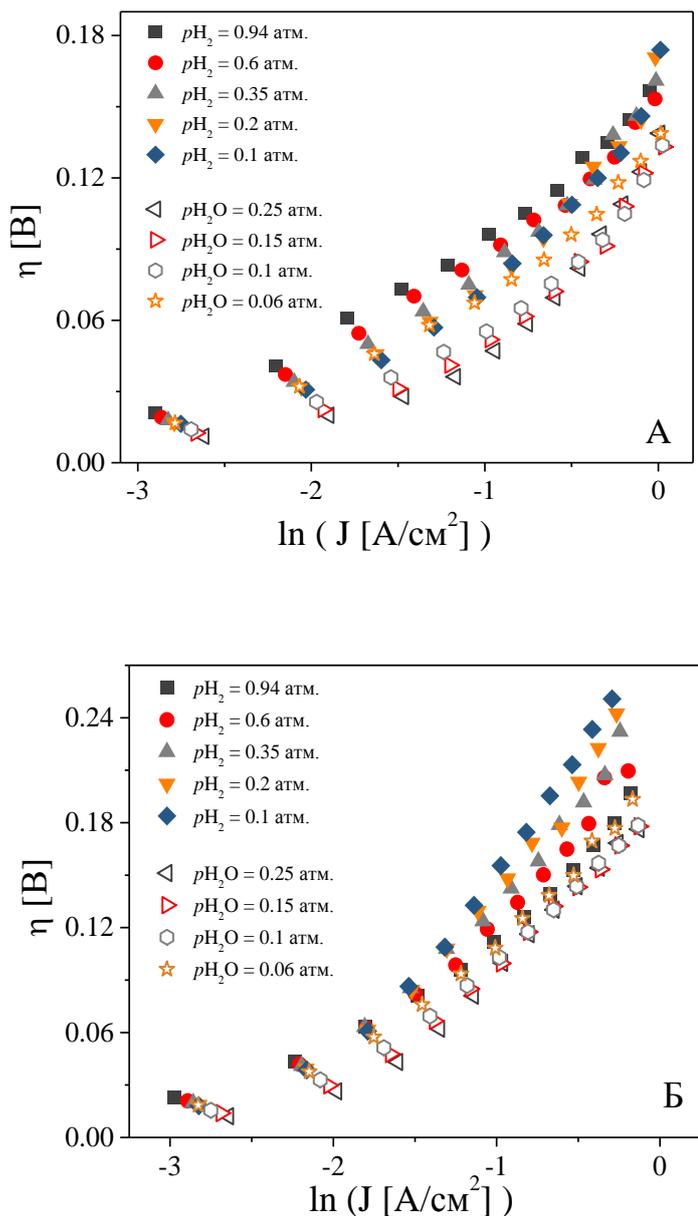


Рисунок 4.3. Анодные (А) и катодные (Б) поляризационные кривые в газовых средах $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$ различного состава при 900 °С (сплошные символы при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.05$ атм., пустые символы при $p_{\text{H}_2} = 0.7$ атм.).

При анализе поляризационных зависимостей было обнаружено, что не все из них могут быть описаны уравнением Тафеля. Так, например, для атмосфер с высоким парциальным давлением воды при катодной поляризации с увеличением плотности тока наблюдалось отклонение от тафелевской зависимости. Подобное поведение ранее было обнаружено Кузиным [245] при анализе катодных поляризационных зависимостей никелевого электрода в контакте с электролитом на основе оксида циркония в атмосферах вода-водород с высоким содержанием воды. Проанализировав данные, полученные Кузиным, мы обнаружили, что они хорошо согласуются с нашими. Это выражается как в довольно близком поведении анодных и катодных поляризационных кривых для атмосфер с низким и высоким парциальным давлением воды, так и в наличии перегиба на катодной поляризационной кривой с увеличением парциального давления воды (рисунок 4.4). Более того, в атмосферах с близким парциальным давлением воды (25% в наших экспериментах и 35% в экспериментах Кузина) диапазон потенциалов электрода, в котором наблюдается изменение характера поведения катодной зависимости, оказался близок: -0.99 – -1.09 В в нашем случае и -1.01 – -1.11 В в экспериментах Кузина. Здесь можно обратить внимание на то, что Кузин проводил свои исследования в смесях $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ при 850 °С, в то время как мы исследовали смеси $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{Ar}$ при 900 °С. Если рассчитать значения равновесного потенциала электрода для смесей 65% H_2 + 35% H_2O (здесь и далее в диссертационной работе при записи состава газовой смеси использованы объемные проценты) при 850 °С и для 70% H_2 + 25% H_2O + 5% Ar при 900 °С получится -960 и -954 мВ, соответственно. Столь незначительные различия в полученных величинах дают нам основание анализировать наши результаты используя подход Кузина, который заключается в учете скачка потенциала в плотной части двойного электрического слоя при анализе поляризационных зависимостей. Рассмотрим данный подход подробнее.

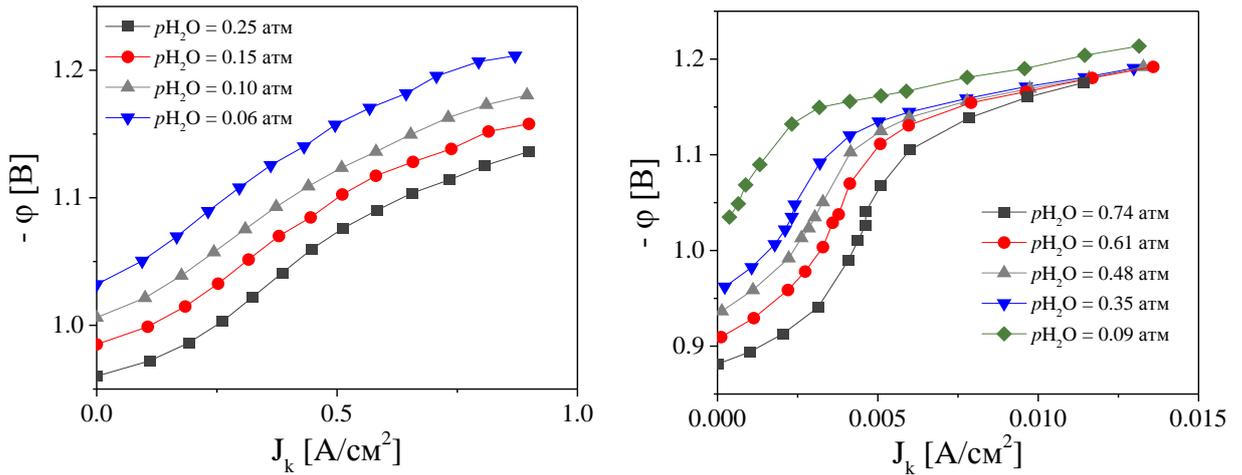


Рисунок 4.4. Значения потенциала электрода при катодной поляризации от плотности тока. Слева – наши данные, полученные при различных парциальных давлениях воды и постоянном $p_{H_2} = 0.7$ атм. при 900 °С, справа – данные Кузина, полученные в смесях H_2+H_2O при 850 °С [245].

Реакция переноса заряда, которая в случае окисления водорода на Ni-SSZ электроде в контакте с YSZ электролитом, может быть записана как



где H_{Ni} и H_2O_{YSZ} - адсорбированные потенциалопределяющие частицы на поверхности никеля и YSZ.

Тогда уравнение замедленного переноса заряда можно представить в виде

$$i = k_a [H]^2 [O^{2-}] \exp\left(\frac{\alpha 2F\varphi}{RT}\right) - k_k [H_2O] \exp\left(-\frac{(1-\alpha)2F\varphi}{RT}\right) , \quad (4.2)$$

где k_a и k_k - константы скорости окисления водорода (анодная реакция) и восстановления воды (катодная реакция), соответственно, α - коэффициент переноса заряда, φ - потенциал электрода, $[H]$ и $[H_2O]$ - концентрации адсорбированных потенциалопределяющих частиц, F - постоянная Фарадея, R - газовая постоянная, T - температура.

Принимая во внимание, что

$$\eta = \varphi - \varphi_{eq} , \quad (4.3)$$

где φ_{eq} - равновесный потенциал электрода, равный

$$\varphi_{eq} = \left(\frac{RT}{2F} \right) \ln \left(\frac{[H_2O]}{[H]^2[O^{2-}]} \right), \quad (4.4)$$

уравнение 4.2 может быть преобразовано к уравнению

$$i = i_0 \exp \left(\frac{\alpha 2F \varphi}{RT} \right) - i_0 \exp \left(- \frac{(1-\alpha) 2F \varphi}{RT} \right), \quad (4.5)$$

где i_0 - ток обмена, равный

$$i_0 = k_{a,k} [H_2O]^\alpha ([H]^2[O^{2-}])^{1-\alpha}, \quad (4.6)$$

$k_{a,k}$ - коэффициент пропорциональности.

Преобразуем уравнение 4.5 для анодной реакции к виду

$$\frac{i_a}{1 - \exp \left(- \frac{2F \eta}{RT} \right)} = i_0 \exp \left(\frac{\alpha 2F \varphi}{RT} \right) \exp \left(- \frac{\alpha 2F \varphi_{eq}}{RT} \right), \quad (4.7)$$

а для катодной реакции к виду

$$\frac{i_k}{1 - \exp \left(\frac{2F \eta}{RT} \right)} = i_0 \exp \left(- \frac{(1-\alpha) 2F \varphi}{RT} \right) \exp \left(\frac{(1-\alpha) 2F \varphi_{eq}}{RT} \right), \quad (4.8)$$

где i_a и i_k - анодный и катодный ток, соответственно.

Использование уравнений 4.7 и 4.8 для анализа зависимостей скоростей окисления водорода и восстановления воды от потенциала электрода позволяет описывать экспериментальные данные как близкие, так и удаленные от равновесного состояния.

На рисунке 4.5 представлены зависимости, полученные при обработке экспериментальных данных, показанных на рисунке 4.3 уравнениями 4.7 и 4.8. При анализе данных зависимостей было обнаружено, что не все из них удовлетворяют уравнениям 4.7 и 4.8 во всем исследованном интервале потенциалов. В случае анодного процесса (зависимости на рисунке 4.5 с положительным наклоном) уравнение 4.7 справедливо для

газовых сред, в которых равновесный потенциал электрода положительнее -0.95 В. При потенциале электрода, равном -0.95 В, на анодных зависимостях наблюдается изменение угла наклона.

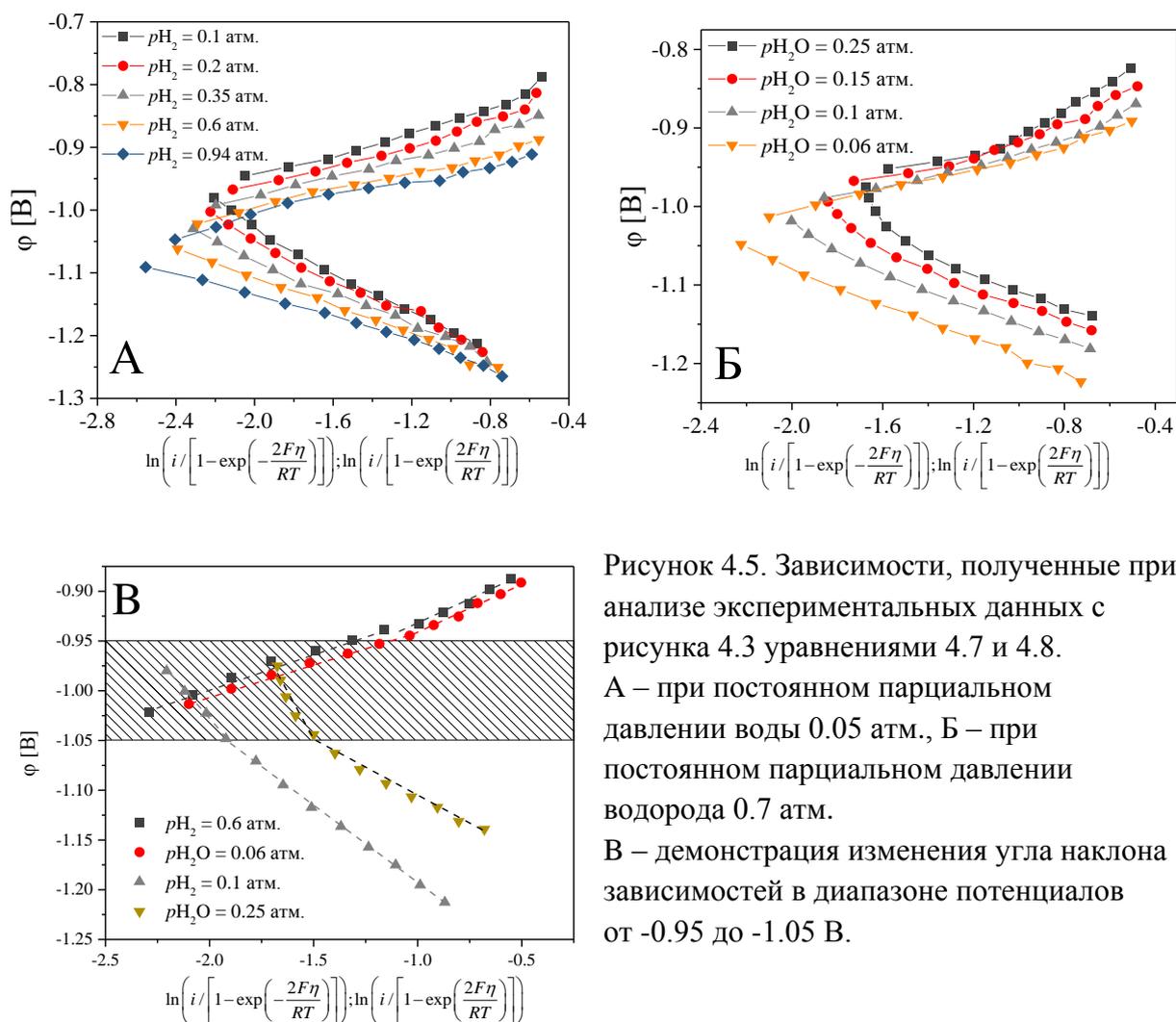


Рисунок 4.5. Зависимости, полученные при анализе экспериментальных данных с рисунка 4.3 уравнениями 4.7 и 4.8. А – при постоянном парциальном давлении воды 0.05 атм., Б – при постоянном парциальном давлении водорода 0.7 атм. В – демонстрация изменения угла наклона зависимостей в диапазоне потенциалов от -0.95 до -1.05 В.

Для катодного процесса (зависимости на рисунке 4.5 с отрицательным наклоном) уравнение 4.8 выполняется для газовых сред, в которых равновесный потенциал электрода отрицательнее -1.05 В. При более положительных значениях равновесного потенциала наблюдается изменение угла наклона катодных зависимостей.

В случае варьирования парциального давления водорода (при постоянном p_{H_2O}) прямолинейные участки анодных кривых имеют близкие наклоны $(0.8-1)RT/F$. Наклоны прямолинейных участков катодных кривых меняются в заметно большем интервале $(1-1.5)RT/F$. В то же время в случае изменения парциального давления воды (при

постоянстве p_{H_2}) наблюдается обратная тенденция, а именно, прямолинейные участки катодных кривых имеют близкие наклоны $(1-1.1)RT/F$, а наклоны прямолинейных участков анодных кривых изменяются в интервале $(1-1.7)RT/F$.

4.1.2. Роль потенциала нулевого заряда в процессах окисления водорода и восстановления воды

Изменения углов наклона зависимостей, приведенных на рисунке 4.5, проявляются в интервале потенциалов от -0.95 до -1.05 В относительно воздушного электрода сравнения. Согласно [60, 245, 345], в этом диапазоне находится потенциал нулевого заряда никелевого электрода, при котором емкость двойного электрического слоя (ДЭС) границы Ni/кислородпроводящий электролит минимальна.

На границе раздела между электродом и электролитом в направлении, перпендикулярном ей, происходит разделение положительных и отрицательных зарядов [346–350]. Следовательно, существует область, электрический потенциал которой отличен от потенциала в объемах фаз. Данная область называется двойным электрическим слоем (ДЭС). Полученные различными исследователями экспериментальные данные при определении емкости ДЭС в системах с твердыми электролитами показали существенное различие в поведении полученных зависимостей по сравнению с растворными системами, например, высокие значения емкости по сравнению с рассчитанными значениями. Такое поведение нашло свое объяснение в предположении наличия дополнительного разупорядочения в кристаллической решетке слоя электролита, примыкающего к поверхности металлического электрода.

Представления о неоднородности заряда в объеме и на поверхности твердого электролита позволили Чеботину и Соловьевой [351–358] сформулировать теорию, согласно которой, поверхностный слой электролита, имеющий дефектную структуру,

отличную от объемной, будет обладать собственным электрическим потенциалом - ψ , отличным от потенциала электрода. Также согласно данной теории предполагаются различные энергии выхода катионов и анионов из объема кристалла на поверхность и, как следствие, избыток ионов одного знака на поверхности, заряд которых компенсируется объемным зарядом.

Попробуем объяснить наблюдаемые особенности поведения анодных и катодных поляризационных зависимостей для Ni-SSZ электрода с позиции влияния ψ - потенциала. Согласно [359] ускоряющее действие на перенос заряда оказывает не потенциал электрода, а скачок потенциала в плотной части двойного электрического слоя ($\phi - \psi$). Тогда уравнение 4.6 можно записать как

$$i = k_a [H]^2 [O^{2-}] \exp\left(\frac{\alpha 2F(\phi - \psi)}{RT}\right) - k_k [H_2O] \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) 2F(\phi - \psi)}{RT}\right). \quad (4.9)$$

Согласно [356] емкость ДЭС зависит от заряда собственного поверхностного слоя электролита. При малых зарядах электрода (вблизи потенциала нулевого заряда) зависимость ψ - потенциала от потенциала электрода будет близка к линейной с коэффициентом пропорциональности меньшим единицы, а с увеличением заряда зависимость ψ - потенциала от потенциала электрода будет быстро затухать.

Принимая во внимание, что

$$\psi \sim k\phi, \quad (4.10)$$

$$[O^{2-}]_s = [O^{2-}]_v \exp\left(\frac{2F\psi}{RT}\right), \quad (4.11)$$

где k - коэффициент пропорциональности, $[O^{2-}]_s$ и $[O^{2-}]_v$ - концентрации ионов кислорода на поверхности и в объеме электролита, соответственно, преобразуем уравнение 4.9 к виду, аналогичному уравнениям 4.7 и 4.8.

Для зависимости анодного тока от потенциала электрода вблизи потенциала нулевого заряда получаем

$$\frac{i_a}{1 - \exp\left(-\frac{2F\eta}{RT}\right)} = i_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)2F(\psi - \psi_{eq})}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha 2F\varphi_{eq}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha 2F\varphi}{RT}\right), \quad (4.12)$$

где, ψ_{eq} - равновесный потенциал плотной части двойного электрического слоя.

Пусть

$$i_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)2F\psi_{eq}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha 2F\varphi_{eq}}{RT}\right) = A, \quad (4.13)$$

тогда уравнение 4.12 можно записать как

$$\frac{i_a}{1 - \exp\left(-\frac{2F\eta}{RT}\right)} = A \exp\left(\frac{(\alpha + k - \alpha k)2F\varphi}{RT}\right). \quad (4.14)$$

Из 4.14 следует, что наклон анодной поляризационной кривой вблизи потенциала нулевого заряда должен составлять $RT/(\alpha+k-\alpha k)2F$, а при заметном удалении от потенциала нулевого заряда, когда изменением ψ - потенциала с потенциалом электрода можно пренебречь, согласно уравнению 4.7, он составляет $RT/\alpha 2F$. Из сравнения этих величин видно, что вблизи потенциала нулевого заряда наклон анодной поляризационной кривой меньше, чем при заметном удалении от потенциала нулевого заряда. Именно такое поведение анодных поляризационных кривых наблюдалось в экспериментах (рисунок 4.5).

По аналогии с анодным током можно записать уравнение для катодного тока от потенциала электрода вблизи потенциала нулевого заряда

$$\frac{i_k}{1 - \exp\left(\frac{2F\eta}{RT}\right)} = i_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)2F(\psi - \psi_{eq})}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1-\alpha)2F\varphi_{eq}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{(1-\alpha)2F\varphi}{RT}\right). \quad (4.15)$$

Пусть

$$i_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)2F\psi_{eq}}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1-\alpha)2F\varphi_{eq}}{RT}\right) = B, \quad (4.16)$$

тогда уравнение 4.15 можно записать как

$$\frac{i_k}{1 - \exp\left(\frac{2F\eta}{RT}\right)} = B \exp\left(\frac{(1 - \alpha - k(1 - \alpha)2F\varphi)}{RT}\right). \quad (4.17)$$

Из уравнений 4.8 и 4.17 видно, что наклон катодных кривых вблизи потенциала нулевого заряда выше, чем при заметном удалении от него. Такое поведение характерно для полученных нами экспериментальных зависимостей катодного тока от потенциала электрода (рисунок 4.5).

Несмотря на то, что учет скачка потенциала в плотной части двойного электрического слоя позволил нам качественно объяснить полученные экспериментальные зависимости 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 [256–261] реакция электроокисления водорода на никель-керамических электродах имеет более сложный, многостадийный характер, что не учитывается в рассмотренном выше анализе поляризационных зависимостей. Для более детального понимания механизма окисления водорода рассмотрим поведение спектров импеданса и результаты их анализа.

4.2. Спектры импеданса и их анализ

Остановимся подробнее на анализе спектра импеданса Ni-SSZ электрода в контакте с YSZ электролитом на основе комбинированного подхода с использованием расчета функции распределения времени релаксации (DRT) и нелинейного метода наименьших квадратов, о котором было сказано в разделе 3.2.

Показанный на рисунке 4.6. спектр был получен в атмосфере 5% H₂O + 94% H₂ + 1% Ar при 900 °С. Как видно, спектр имеет относительно простой вид без четкого разделения полуокружностей. Визуальная оценка подобных спектров не позволяет однозначно

определить количество релаксационных процессов, что делает их анализ нелинейным методом наименьших квадратов неоднозначным, так как нет никаких обоснований для выбора числа элементов в эквивалентной электрической схеме (ЭЭС). В связи с этим на первом этапе анализа импедансных данных была рассчитана функция DRT. Рассчитанная функция (рисунок 4.7) имеет два отчетливых пика, которые соответствуют двум скоростьопределяющим стадиям электродной реакции с характерными частотами релаксации (т.е. частотой в максимуме пика) около 10 и 1 кГц. Назовем пока эти стадии высоко- (R_h) и низкочастотной (R_l).

На основе информации, полученной из функции DRT, а именно, число релаксационных процессов и характерные частоты релаксаций, можно осознанно подойти к дальнейшему анализу импедансных данных нелинейным методом наименьших квадратов по эквивалентной электрической схеме, состоящей из двух последовательно соединенных (RQ) элементов, где R - сопротивление, Q - элемент с постоянной фазой. Данная схема часто используется для анализа спектров импеданса как кислородных [360–362], так и топливных электродов [253, 363–365]. Однако в подавляющем числе публикаций выбор в ее пользу основан лишь на визуальном анализе спектра импеданса.

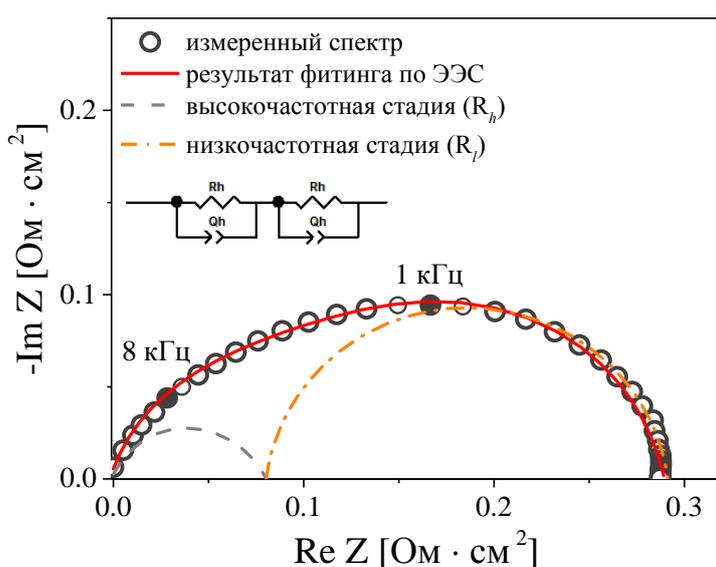


Рисунок 4.6. Спектр импеданса Ni-SSZ электрода в контакте с YSZ электролитом с вычтенным последовательным сопротивлением при 900 °С в атмосфере 5% H₂O + 94% H₂ + 1% Ar. Сплошная линия - спектр, полученный в результате фитинга по показанной эквивалентной электрической схеме. Пунктирные линии - парциальные спектры импеданса.

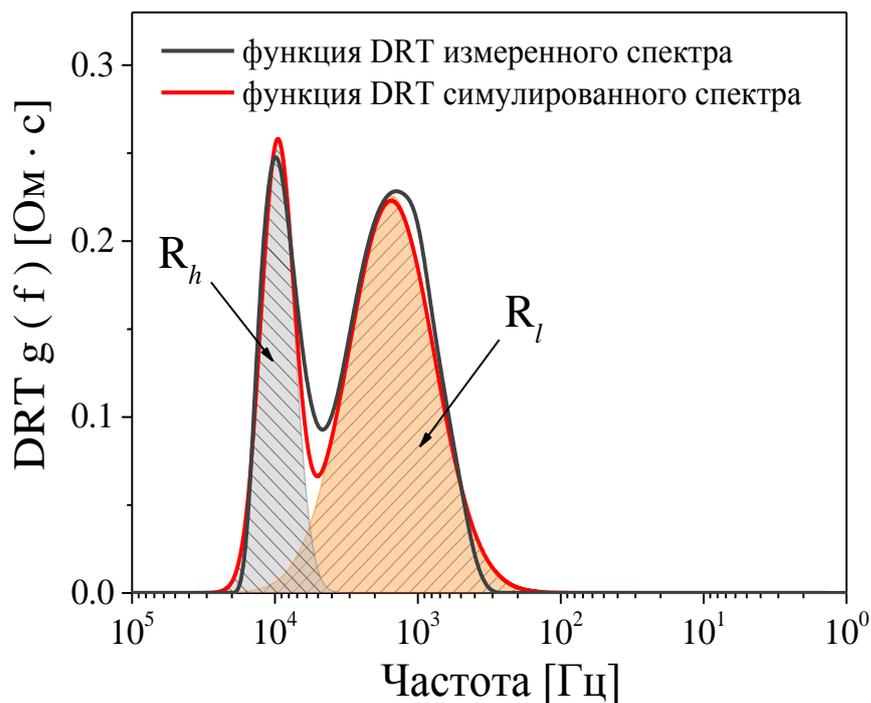


Рисунок 4.7. Рассчитанные функции DRT для измеренного и симулированного спектров импеданса, а также функции DRT, рассчитанные для парциальных (R_h и R_l) спектров импеданса.

Результат фитинга спектра показан на рисунке 4.6. Наблюдается хорошая корреляция между экспериментальным (измеренным) спектром и спектром, полученным при фитинге. Полученная в результате фитинга совокупность данных позволила произвести симуляцию парциальных спектров импеданса, которые также показаны на рисунке 4.6. Рассчитанные функции DRT для симулированных парциальных спектров и общего спектра, показаны на рисунке 4.7. Видно, что функция DRT, рассчитанная из экспериментального спектра, хорошо описывается с точки зрения суперпозиции функций DRT, рассчитанных для парциальных спектров. Имеются лишь небольшие расхождения по краям функции и в области наложения пиков.

Влияние состава газового окружения на вид спектров показано на рисунке 4.8. При постоянном парциальном давлении воды 0.05 атм. варьирование парциального давления водорода в диапазоне 0.1 - 0.94 атм. не влияет ни на поляризационное сопротивление Ni-

SSZ электрода, ни на вид спектра импеданса. С другой стороны, варьирование парциального давления воды в газовой среде при постоянном парциальном давлении водорода заметно влияет как на реальную, так и на мнимую составляющие спектра, при этом вид спектров не претерпевает существенных изменений.

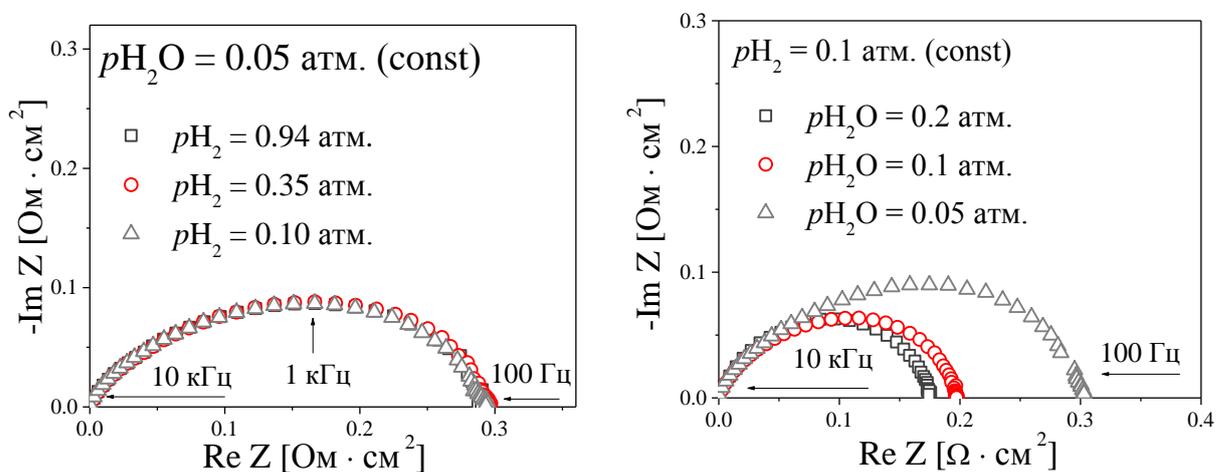


Рисунок 4.8. Спектры электрохимического импеданса Ni-SSZ электрода в газовых средах H_2+H_2O+Ar различного состава при $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Особенностью при исследованиях механизмов электродных процессов в системах с твердыми кислородпроводящими электролитами при значительных удалениях потенциала электрода от равновесного значения методом импедансной спектроскопии является сильное изменение спектров импеданса в зависимости от величин перенапряжения электрода. Так, например, на рисунке 4.9 показаны спектры импеданса Ni-SSZ электрода при равновесном потенциале, при анодной и при катодной поляризациях. Видно, что даже при слабом отклонении потенциала электрода от равновесного значения вид спектров сильно изменяется. Это выражается как в уменьшении омического сопротивления, что обусловлено дополнительным разогревом электролита за счет джоулева тепла, так и в “сжатии” или “расширении” самого спектра.

Изменение вида спектров при поляризации заставляет задуматься о смене механизма электродной реакции при смещении скорости реакции в катодную или анодную сторону. Однако, если посмотреть на рассчитанные функции распределения времен релаксации

(рисунок 4.10), то видно, что как при анодной, так и при катодной поляризациях, частота максимума высокочастотной стадии, практически не зависит от величины накладываемого напряжения. Это может свидетельствовать о неизменности природы высокочастотного процесса от потенциала Ni-SSZ электрода.

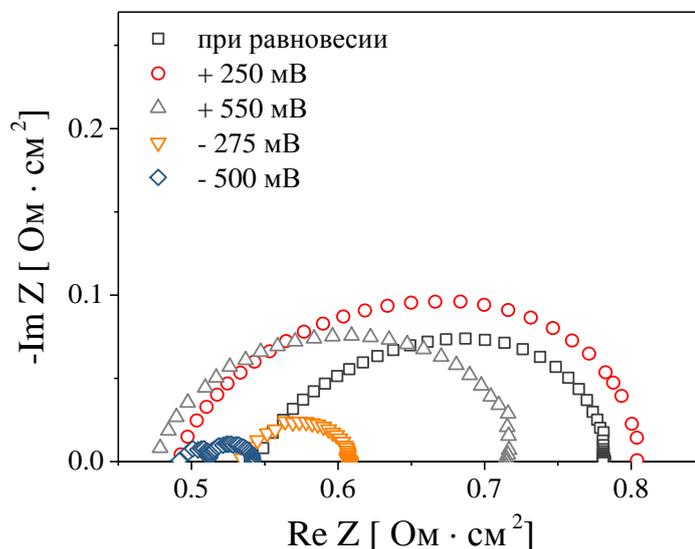


Рисунок 4.9. Спектры импеданса Ni-SSZ электрода при равновесном потенциале, при анодной (+) и катодной (-) поляризациях. 900 °C, 5% H₂O + 94% H₂ + 1% Ar.

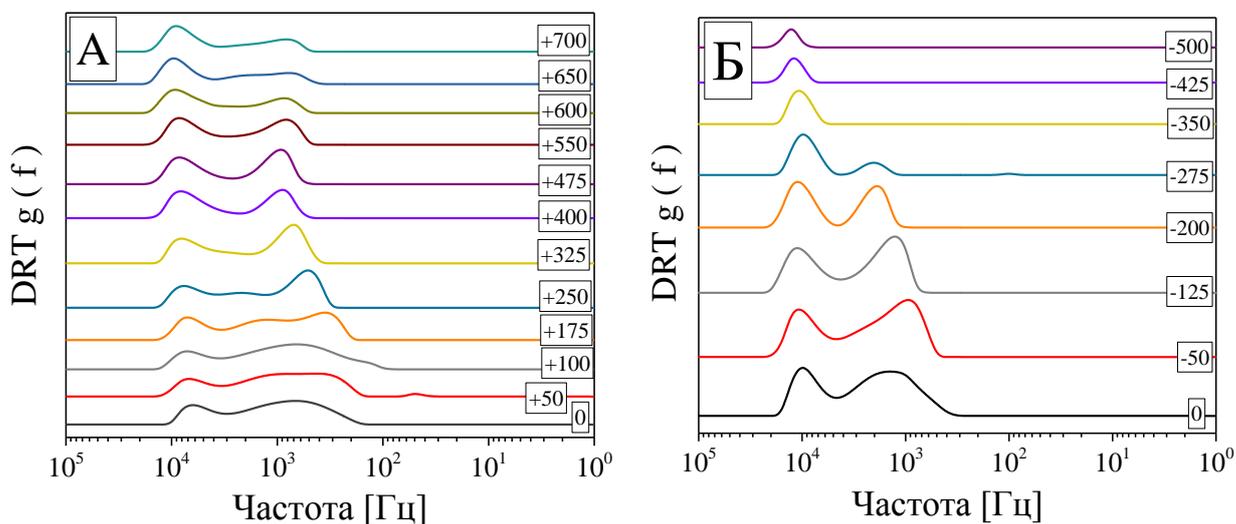


Рисунок 4.10. Функции DRT, рассчитанные из спектров импеданса при анодной (А) и катодной (Б) поляризациях, (900 °C, 5% H₂O + 94% H₂ + 1% Ar).

Поведение низкочастотной стадии существенно зависит от потенциала Ni-SSZ электрода. Так, при анодной поляризации, когда на электроде происходит окисление

водорода, наблюдается изменение как формы пиков, так и их положения, которое хорошо видно в области напряжений 100-400 мВ. При этом не происходит заметного сдвига по частоте низкочастотного процесса. При катодной поляризации, когда на электроде происходит восстановление воды, с увеличением перенапряжения электрода происходит уменьшение интенсивности низкочастотного пика. При катодной поляризации -350 мВ и ниже пик от низкочастотного процесса на функции DRT отсутствует. Такое поведение низкочастотной стадии от катодной поляризации электрода свидетельствует о ключевой роли адсорбированных форм воды в механизме электродной реакции.

После проведения расчетов функций DRT и выполненного на их основе анализа спектров импеданса нелинейным методом наименьших квадратов можно проследить влияние внешних параметров (температура, состав газового окружения) на поведение сопротивлений скоростьопределяющих стадий электродной реакции.

Температурные зависимости полного (R_T) и парциальных поляризационных сопротивлений (высокочастотного - R_h и низкочастотного - R_l) в атмосфере 5% H_2O + 94% H_2 + 1% Ar показаны на рисунке 4.11. Видно, что в исследованном температурном интервале 700 - 900 °С в координатах Аррениуса все зависимости имеют линейный характер. Рассчитанные из наклонов линейных зависимостей величины энергий активации составили 1.16 ± 0.03 эВ для полного поляризационного сопротивления, 1.25 ± 0.05 и 1.18 ± 0.03 эВ для высокочастотной и низкочастотной стадий, соответственно. Проводить корреляции полученных величин для полного поляризационного сопротивления с литературными данными довольно затруднительно, что обусловлено большим разбросом встречаемых в литературе значений, от 0.7 до 1.8 эВ [259, 366–371]. Полученные нами величины попадают примерно в середину указанного диапазона.

Влияние состава газового окружения на поведение парциальных поляризационных сопротивлений показаны на рисунке 4.12. Видно слабое влияние парциального давления водорода, воды и их отношения на сопротивление высокочастотной стадии, при этом

порядки реакций m и n (порядком реакции будем называть степень влияния парциального давления потенциалопределяющей компоненты в газовой фазе на поляризационное сопротивление, равное тангенсу угла наклона в двойных логарифмических координатах: сопротивление - парциальное давление) не превышает 0.13 (таблица 4.1).

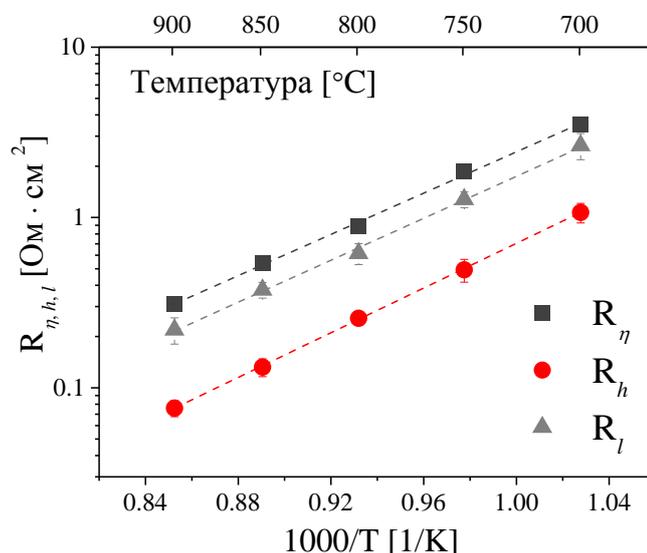


Рисунок 4.11. Температурные зависимости полного (R_{η}) и парциальных (R_h , R_l) поляризационных сопротивлений Ni-SSZ электрода в атмосфере 5% H_2O + 94% H_2 + 1% Ar при равновесном потенциале электрода.

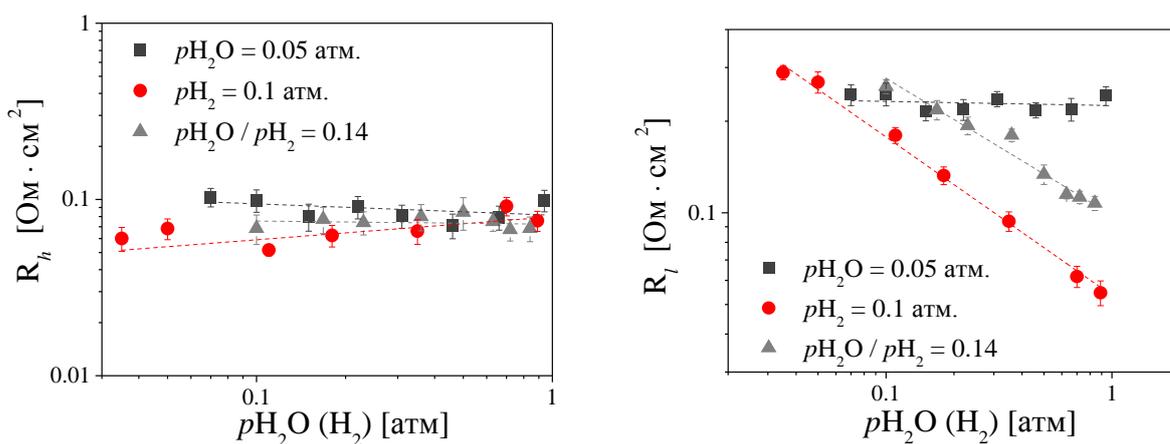


Рисунок 4.12. Концентрационные зависимости высокочастотного (слева) и низкочастотного (справа) парциальных поляризационных сопротивлений Ni-SSZ электрода при 900 °C в газовых средах H_2O+H_2+Ar при равновесном потенциале электрода.

Таблица 4.1.

Порядки реакций парциальных поляризационных сопротивлений Ni-SSZ электрода при равновесном потенциале в газовых средах H_2+H_2O+Ar при 900 °С.

	R_h	R_l
$p_{H_2O} = 0.05$ атм.	$m = -0.06 \pm 0.05$	$m = -0.01 \pm 0.03$
$p_{H_2} = 0.10$ атм.	$n = 0.13 \pm 0.05$	$n = -0.52 \pm 0.02$
$p_{H_2}/p_{H_2O} = 0.14$	$m + n = -0.02 \pm 0.04$	$m + n = -0.45 \pm 0.04$

Стоит отметить слабое влияние парциального давления водорода на поляризационные сопротивление низкочастотной стадии электродной реакции. С другой стороны, зависимость R_l 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 [60]. В случае сложных газовых смесей, например, H_2+H_2O+Ar , когда потенциалопределяющих компонентов несколько (водород и вода), зависимость поляризационного сопротивления электрода от парциальных давлений потенциалопределяющих компонентов можно записать, как

$$R_\eta \sim (p_{H_2})^m \cdot (p_{H_2O})^n, \quad (4.18)$$

где m и n – порядки реакции по водороду и воде, соответственно.

Тогда, при постоянном парциальном давлении воды поляризационное сопротивление определяется содержанием водорода $R_\eta \sim (p_{H_2})^m$ и наоборот, при постоянстве содержания водорода $R_\eta \sim (p_{H_2O})^n$, при постоянном отношении p_{H_2}/p_{H_2O} сопротивление определяется суммой этих двух степеней $R_\eta \sim (p_{H_2})^{(m+n)} \sim (p_{H_2O})^{(n+m)}$. Как видно из значений порядков реакций (таблица 4.1), данное соотношение справедливо (в пределах погрешности) для обеих скоростьопределяющих стадий.

На основе полученных данных о поведении парциальных поляризационных сопротивлений Ni-SSZ электрода при равновесном потенциале можно сделать ряд заключений.

Во-первых, слабая зависимость сопротивления высокочастотной стадии электродной реакции от парциальных давлений обеих потенциалопределяющих компонент газовой фазы, что исключает из рассмотрения природы данной стадии процессы адсорбции и/или диссоциации воды и водорода. Также немаловажным являются и величины емкости, рассчитанные из данных, полученных при фитинге спектров импеданса по формуле

$$C = R^{(1-n)/n} \cdot Q^{1/n}, \quad (4.19)$$

где R - парциальное поляризационное сопротивление, Q - элемент с постоянной фазой, n - показатель степени элемента с постоянной фазой [372, 373].

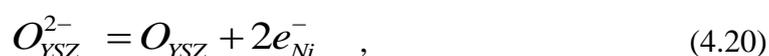
Для атмосферы 5% H_2O + 94% H_2 + 1% Ar при 900 °C значение емкости составило около 3×10^{-4} Ф/см², что выше величин приведенных в литературе. Так, например, Дасари с соав. при исследовании Ni-YSZ электродов показали, что высокочастотная стадия электродной реакции, идентифицированная авторами как стадия переноса заряда, имеет емкость около 2×10^{-5} Ф/см² [363], при этом энергия активации данного процесса составила около 2.1 эВ, что примерно в два раза больше значений, полученных нами. В [259] Джианг с соав. также получили значения емкости высокочастотной стадии ниже наших данных, около 8×10^{-5} Ф/см². Причин расхождения наших данных с литературными может быть много, например, разная морфология и предыстория электродов, а также различия в интерпретации спектров импеданса.

Во-вторых, сильная зависимость сопротивления низкочастотной стадии электродной реакции от парциального давления воды, с порядком реакции близким к -0.5 и нечувствительность сопротивления низкочастотной стадии к парциальному давлению водорода в газовой фазе. Следовательно, можно предположить, что все элементарные процессы, связанные с адсорбцией, диссоциацией и поверхностной диффузией водорода не

будут ограничивать скорость низкочастотной стадии. Отчасти это можно объяснить высокой каталитической активностью никеля к окислению водорода [124, 125], высоким коэффициентом диффузии водорода по поверхности никеля [374–376], значение которого на несколько порядков выше коэффициента диффузии иона кислорода по поверхности оксидов [377, 378], а также высокой скоростью межфазного обмена водородом с газовой фазой [379].

4.3. Разряд иона кислорода как высокочастотная стадия окисления водорода на Ni-SSZ электроде

Как было показано на рисунке 4.12, при равновесном потенциале электрода сопротивление высокочастотной стадии электродной реакции не зависит от парциального давления воды и водорода в газовой фазе. Для объяснения такого поведения рассмотрим в качестве скоростьопределяющей стадии реакцию разряда иона кислорода по реакции



где O^{2-} - ион кислорода в поверхностном слое электролита, O - адатом кислорода на поверхности электролита, и предположим, что концентрация активных центров, где возможен перенос заряда, пропорциональна концентрации электронных дефектов в электролите, что основано на наличие незначительной электронной проводимости в твердооксидных электролитах в сильно восстановительных атмосферах.

Согласно реакции образования электронных дефектов в твердооксидном электролите



зависимость концентрации электронов от состава газовой фазы будет иметь вид

$$[e^{-}] = k_1 (pH_2 / pH_2O)^{0.5} \quad , \quad (4.22)$$

где $k_1 = ([O_o^\times] / [V_o^{\bullet\bullet}])^{0.5}$.

Из уравнения 4.22 следует, что ток обмена, анодный и катодный токи, будут пропорциональны $(pH_2/pH_2O)^{0.5}$. Тогда концентрацию атомарного кислорода на поверхности электрода (адатома) можно записать как

$$[O] = k_2 (pH_2O / pH_2) \quad , \quad (4.23)$$

где $k_2 = [O^{2-}] k_1^{-2}$.

В таком случае уравнение замедленного разряда для реакции, описанной уравнением 4.20, в области потенциалов, заметно удаленных от потенциала нулевого заряда, может быть записано как

$$i = k_a \left[\frac{H_2}{H_2O} \right]^{0.5} [O^{2-}] \exp\left(\frac{\alpha 2F\varphi}{RT}\right) - k_k \left[\frac{H_2O}{H_2} \right]^{0.5} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)2F\varphi}{RT}\right) \quad . \quad (4.24)$$

Из 4.24 видно, что при постоянном потенциале анодный ток будет пропорционален $(H_2/H_2O)^{0.5}$, а катодный - $(H_2O/H_2)^{0.5}$. При равновесном потенциале, когда скорости катодной и анодной реакций равны и $\alpha = 0.5$, ток обмена не будет зависеть от состава газовой фазы, следовательно, лимитирующая стадия электродной реакции, связанная с разрядом иона кислорода (уравнение 4.20) не будет зависеть ни от парциального давления воды ни от парциального давления водорода.

Здесь важно отметить, что такой подход хорошо бы объяснил поведение полного поляризационного сопротивления только в том случае, если бы скорость окисления водорода была ограничена только стадией разряда иона кислорода или её вклад в общее поляризационное сопротивление электрода был бы доминирующим. Однако, как видно из рисунков 4.11 и 4.12 сопротивление стадии разряда (высокочастотного сопротивления) во всем исследованном интервале температур и в большинстве исследованных газовых сред ниже низкочастотного сопротивления (о нем речь пойдет далее). Это говорит о том, что

уравнение 4.24 не может быть использовано для анализа постоянноточковых поляризационных зависимостей, показанных на рисунке 4.3.

4.4. Участие воды в электрохимической реакции на Ni-SSZ электроде

При анализе спектров импеданса, была обнаружена сильная зависимость сопротивления низкочастотной стадии электродной реакции от парциального давления воды в газовой фазе (рисунок 4.12). Также было обнаружено уменьшение интенсивности низкочастотного пика на функции DRT с увеличением катодной поляризации (рисунок 4.10). Следовательно, можно предположить, что низкочастотная стадия электродной реакции связана с адсорбированными формами воды на поверхности Ni-SSZ электрода. Для более подробного определения локализации данной стадии (т.к. вода может адсорбироваться как на керамической составляющей электрода, так и на поверхности никеля) в [380] нами были проведены исследования импрегнированных никелем Ni-SSZ электродов. Введение дополнительного никеля в Ni-SSZ электрод позволяет увеличить протяженность трехфазной границы и свободную площадь поверхности никеля. Также немаловажным является и то, что подобный подход к модификации электрода не влияет на его химический состав (рисунок 4.13).



Рисунок 4.13. Схематичное изображение Ni-SSZ электрода в контакте с YSZ электролитом и введенным с помощью импрегнирования никелем. Цифрами указаны возможные места локализации частиц никеля.

Результаты исследований Ni-SSZ электродов до и после введения в них дополнительного никеля показали [380], что сопротивление и частоты релаксации высокочастотной стадии электродной реакции остаются неизменными. При этом для низкочастотной стадии также не наблюдается заметных изменений ни в энергии активации в атмосфере влажного водорода, ни в порядках реакции в смесях H_2+H_2O+Ar , однако, наблюдается заметное уменьшение низкочастотного сопротивления (рисунок 4.14). Это указывает на то, что низкочастотная стадия электродной реакции локализована вблизи трехфазной границы.

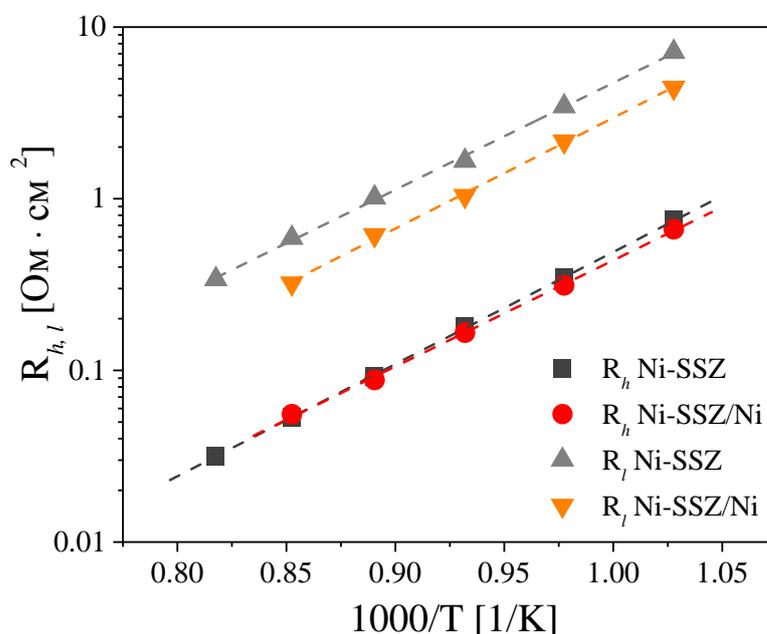
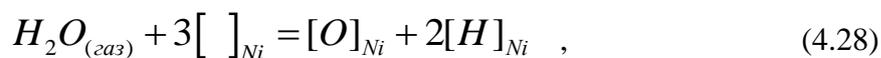
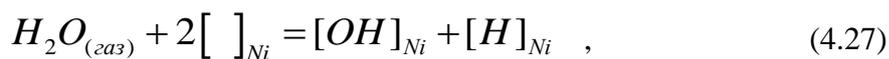


Рисунок 4.14. Температурные зависимости парциальных поляризационных сопротивлений Ni-SSZ анода до и после введения дополнительного никеля.

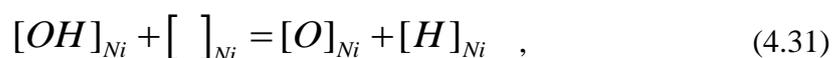
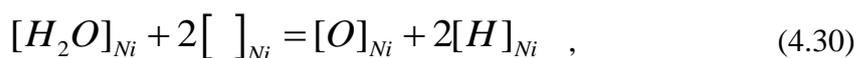
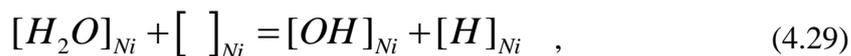
Однако стоит отметить, что полученная при равновесном потенциале электрода, концентрационная зависимость низкочастотной стадии (таблица 4.1)

$$R_l \sim (pH_2)^{-0.01 \pm 0.03} \cdot (pH_2O)^{-0.52 \pm 0.02}, \quad (4.25)$$

не поддается интерпретации с точки зрения адсорбционно-поверхностных процессов на поверхности никеля, таких, как адсорбция воды



диссоциация адсорбированных форм воды

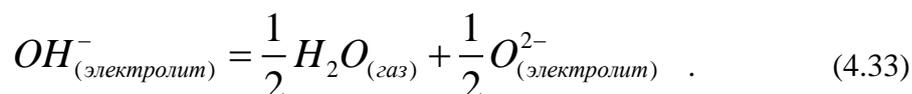


взаимодействие адсорбированных форм



поскольку при всех возможных реакциях адсорбции-диссоциации воды на поверхности никеля порядок реакций уравнений 4.26 - 4.32 равен единице.

В связи с чем для интерпретации поведения концентрационной зависимости низкочастотной стадии электродной реакции была рассмотрена, пожалуй, единственная возможная в данном случае реакция, способная объяснить порядок реакции по парциальному давлению воды равный -0.5



Константа реакции 4.33 может быть записана как

$$K_p = \frac{(pH_2O)^{0.5} [O^{2-}]^{0.5}}{[OH^-]} . \quad (4.37)$$

Принимая во внимание, что константа реакции обратно пропорциональна сопротивлению электродной реакции получаем, что $R_l \sim (pH_2O)^{-0.5}$.

Суть реакции 4.37 заключается в образовании воды на поверхности электролита вблизи трехфазной границы с быстрой ее десорбцией. Такое предположение, во-первых, позволяет интерпретировать полученные экспериментальные данные, во-вторых, не противоречит традиционным представлениям о маршрутах окисления водорода (восстановления воды) на никель-керамических электродах и, в-третьих, коррелирует с представлениями о расширении зоны реакции за счет эффектов перескока (разделы 1.4.2.1 и 1.4.2.2). Также отметим, что Кузин [241, 242, 245] и Могенсен [256] при исследованиях никелевых и никель-керамических электродов также акцентируют внимание на ключевой роли стадии адсорбции воды (при катодной поляризации) или образования воды (при анодной поляризации) при интерпретации механизмов электродных реакций.

4.5. Выводы по главе 4

В главе рассмотрено электрохимическое поведение никель-керамического электрода в контакте с кислородпроводящим электролитом на основе оксида циркония в газовых смесях $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{Ar}$ в диапазоне температур 700 - 900 °С при потенциалах электрода как вблизи равновесия, так и при значительных отклонениях от него.

Установлено, что линейный характер изменения скорости окисления водорода и восстановления воды от потенциала электрода изменяется вблизи потенциала нулевого заряда. Обнаруженные закономерности качественно объяснены влиянием потенциала плотной части двойного электрического слоя на границе никель/электролит на скорость электродной реакции.

Анализ спектров электрохимического импеданса, выполненный совместным использованием метода расчета функции распределения времен релаксации и нелинейного метода наименьших квадратов, показал, что скорости электродных реакций окисления водорода и восстановления воды на никель-керамическом электроде ограничены

скоростями двух стадий, природа которых не изменяется при отклонении потенциала электрода как в анодную, так и в катодную области. Природа скоростьопределяющих стадий была идентифицирована как разряд иона кислорода на поверхности электролита вблизи трехфазной границы и образование воды на поверхности электролита вблизи трехфазной границы.

ГЛАВА 5

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ Ni-КЕРАМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ЦЕРИЯ

Как было показано в четвертой главе, скоростьопределяющие стадии окисления водорода на Ni-SSZ электроде локализованы вблизи трехфазной границы (ТФГ). В таком случае одним из возможных способов снижения поляризационного сопротивления электрода является увеличение протяженности ТФГ. Однако, как нами было показано в [380], такой подход малоэффективен. Более эффективным способом оказалось воздействие на механизм электродной реакции, что было сделано через введение высокодисперсного оксида церия в никель-керамический электрод. В данной главе приведены результаты исследований скоростьопределяющих процессов 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.

5.1. Поляризационное сопротивление и функции распределения времен релаксации

На рисунке 5.1 показаны температурные зависимости поляризационного сопротивления Ni-SSZ электрода до (Ni-SSZ) и после (Ni-SSZ/CeO₂) модификации оксидом церия. Видно, что введение смешанного проводника приводит к понижению поляризационного сопротивления электрода примерно в 20 раз при 700 °С и примерно в пять раз при 900 °С. При этом также наблюдается снижение величины энергии активации с 1.15 до 0.65 эВ в области низких температур и до 0.22 эВ в области высоких.

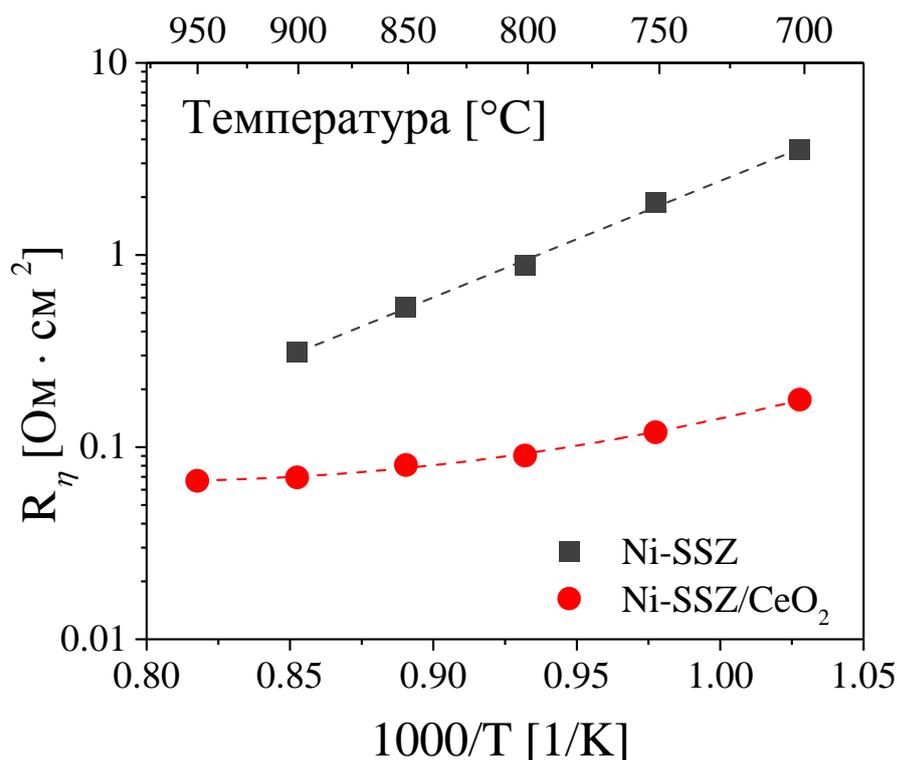


Рисунок 5.1. Температурные зависимости поляризационного сопротивления Ni-SSZ электрода до и после введения оксида церия. Зависимости получены в атмосфере влажного (3% H₂O) водорода.

Чтобы подробнее понять роль оксида церия в механизме окисления водорода рассмотрим две функции DRT для электродов без и с введенным оксидом церия рисунок 5.2. Сравнение зависимостей DRT позволяет сделать вывод, о том, что введение оксида церия в Ni-SSZ электрод приводит к изменению механизма электродной реакции. Это выражается в исчезновении пика от стадии переноса заряда (разряда иона кислорода вблизи трехфазной границы - R_h), так и в появлении двух новых стадий в области низких частот с характерными частотами релаксации около 20 и 1 Гц, соответственно.

В [255] Сомов и Перфильев исследовали металлические, в том числе и никелевые пористые аноды, модифицированные оксидом церия и сделали заключение, что в таких электродных системах электрохимическая реакция протекает, в основном, с участием частиц оксида церия. Следовательно, можно предположить, что модификация Ni-SSZ

электрода оксидом церия приводит к появлению параллельного, быстрого маршрута реакции окисления водорода.

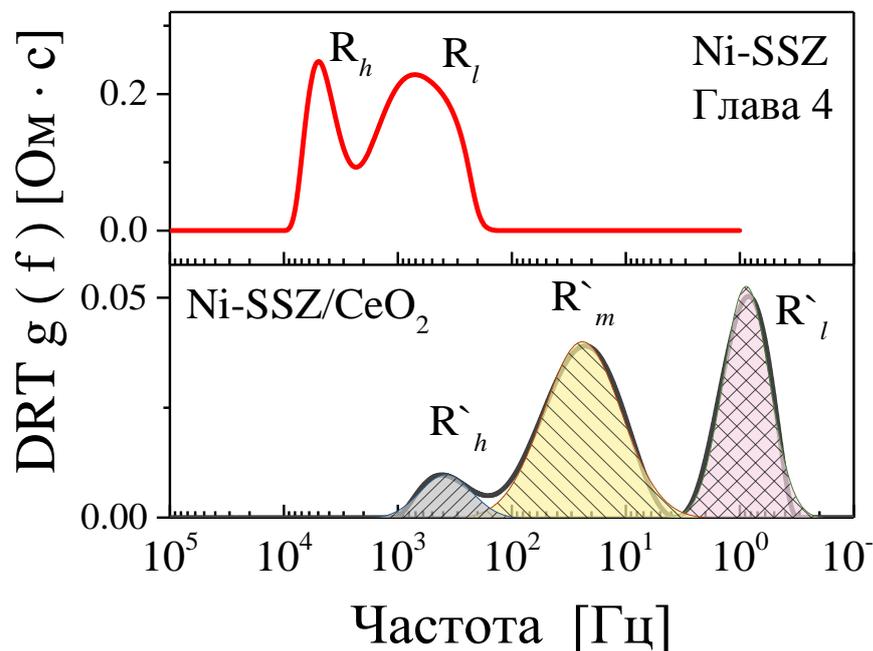


Рисунок 5.2. Функции распределения времен релаксации, рассчитанные из спектров импеданса электрохимических ячеек с Ni-SSZ электродами до и после введения оксида церия (900 °С, влажный водород).

Для дальнейшего анализа спектров импеданса Ni-SSZ/CeO₂ электродов необходимо убедиться в том, что маршрут электродной реакции, описанный в четвертой главе, не будет влиять на скорость параллельного, быстрого маршрута, во всем исследованном диапазоне частот. Для этого были выполнены симуляция спектра импеданса по эквивалентной электрической схеме, показанной на рисунок 5.3. В данной схеме рассмотрено два параллельных маршрута: подробно рассмотренный в четвертой главе, обозначенный элементами $(R_h Q_h)(R_l Q_l)$ и новый, появляющийся после введения в электрод оксида церия, обозначенный элементами $(R'_h Q'_h)(R'_m Q'_m)(R'_l Q'_l)$. Для симулирования спектра по данной схеме были использованы численные значения R , Q и n , полученные в результате фитинга экспериментальных данных для Ni-SSZ и Ni-SSZ/CeO₂ электродов. Далее была рассчитана функция DRT симулированного спектра и сопоставлена с функцией DRT для Ni-SSZ/CeO₂

электрода, показанной на рисунке 5.2. Как видно (рисунок 5.4), обе функции практически совпадают, что позволяет нам выполнять анализ спектров Ni-SSZ/CeO₂ анодов без поправок на скорость маршрута электродной реакции, описанной в четвертой главе.

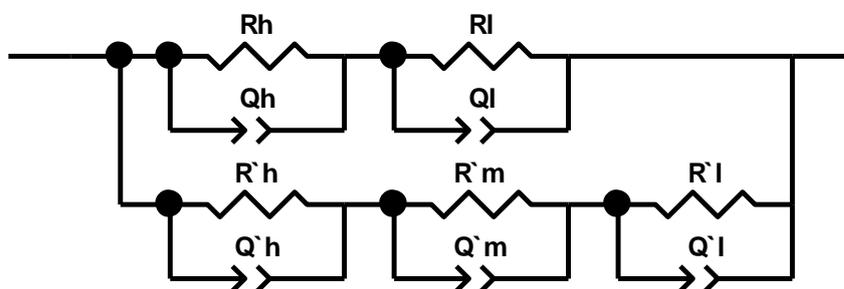


Рисунок 5.3. Эквивалентная электрическая схема, моделирующая два параллельных маршрута электродной реакции.

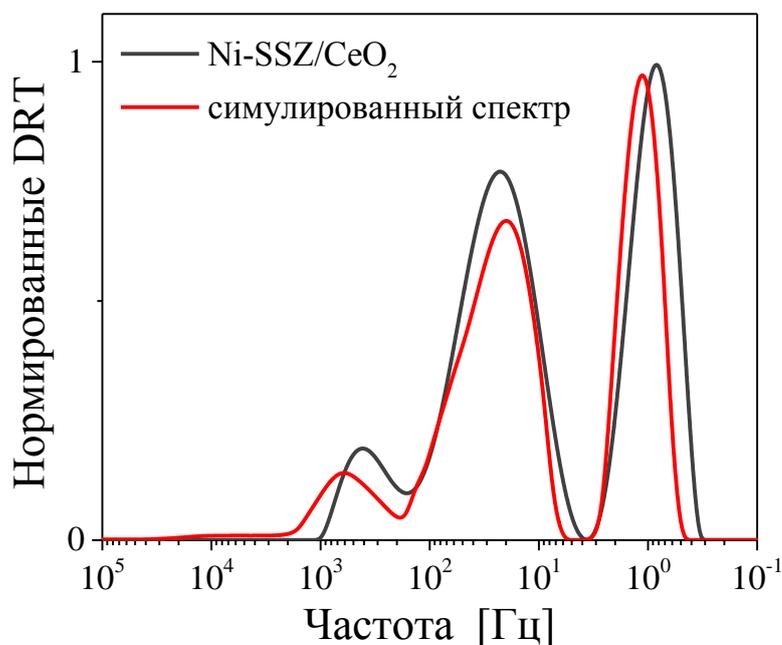


Рисунок 5.4. Нормированные на максимальную интенсивность функции DRT рассчитанные из экспериментального спектра импеданса Ni-SSZ/CeO₂ электрода и из симулированного спектра по схеме, показанной на рисунке 5.3.

Из сопоставления функций DRT также видно отсутствие рефлекса в диапазоне частот 3-8 кГц, в котором регистрируется стадия переноса заряда (см. рисунок 4.7 и раздел 4.3). Следовательно, выполнять анализ экспериментальных данных на основе теории замедленного разряда не корректно. В связи с чем, для определения природы

скоростью определяющих процессов на никель-керамических электродах, модифицированных оксидом церия, был реализован другой подход, заключающийся в варьировании дисперсности порошков, используемых для изготовления электродов (таблица 5.1), а также в более широком разнообразии составов газовых сред, окружающих электрод.

Таблица 5.1.

Обозначения исследованных никель-керамических электродов с введенным оксидом церия и значения удельных площадей поверхности ($S_{уд}$) порошков, использованных для изготовления электродов.

Обозначение электрода	$S_{уд} (NiO) [m^2/g]$	$S_{уд} (YSZ \text{ или } SSZ) [m^2/g]$
Ni-YSZ/CeO ₂	6.8	2.6
Ni(17)-SSZ(2.2)/CeO ₂	17	2.2
Ni(17)-SSZ(6)/CeO ₂		6
Ni(35)-SSZ(2.2)/CeO ₂	35	2.2
Ni(35)-SSZ(9.1)/CeO ₂		9.1

5.2. Высокочастотное поляризационное сопротивление

Рассмотрим поведение высокочастотного парциального поляризационного сопротивления (R^h) Ni-YSZ/CeO₂ электрода, в зависимости от температуры в различных газовых средах (рисунок 5.5). Независимо от газового окружения наблюдается близкое поведение температурных зависимостей. Это выражается как в близости величин R^h , которые при 900 °C находятся в диапазоне значений 0.011–0.015 Ом×см² для всех исследованных газовых сред, так и в близости значений энергий активации от 0.92 до 0.96 эВ. Аналогичным образом ведет себя высокочастотное сопротивление и для электродов, приготовленных из порошков с различной удельной поверхностью (рисунок 5.6). Конечно, в ходе формирования электрода соотношения удельных поверхностей металлической и керамической составляющих будут не в такой же пропорции, как в исходных порошках, тем не менее, если рассмотреть микрофотографии электродов (рисунок 5.7), то видно, что

микроструктура электродов различна. Наиболее сильные изменения заметны при переходе от электродов, изготовленных с использованием оксида никеля с удельной площадью поверхности $6.8 \text{ м}^2/\text{г}$ (рисунок 5.7А) к электродам, при изготовлении которых использован оксид никеля с большей удельной поверхностью (рисунки 5.7Б и 5.7В).

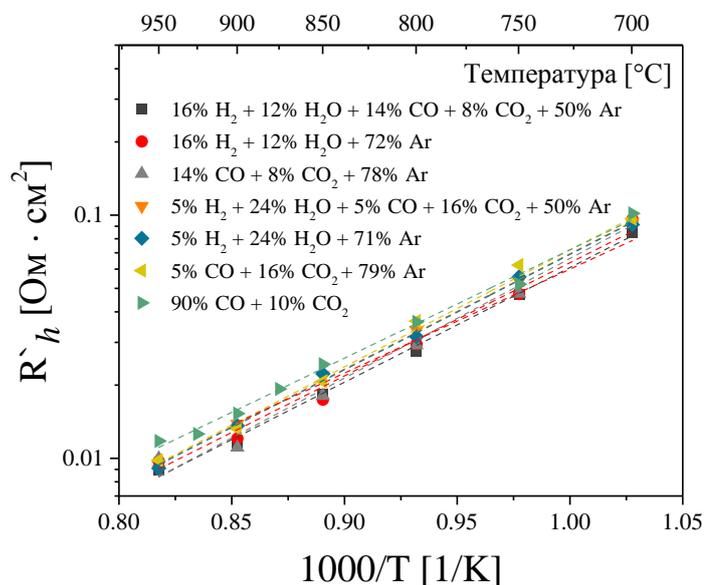


Рисунок 5.5. Температурные зависимости высокочастотного парциального поляризационного сопротивления Ni-YSZ/CeO₂ электрода в различных газовых средах.

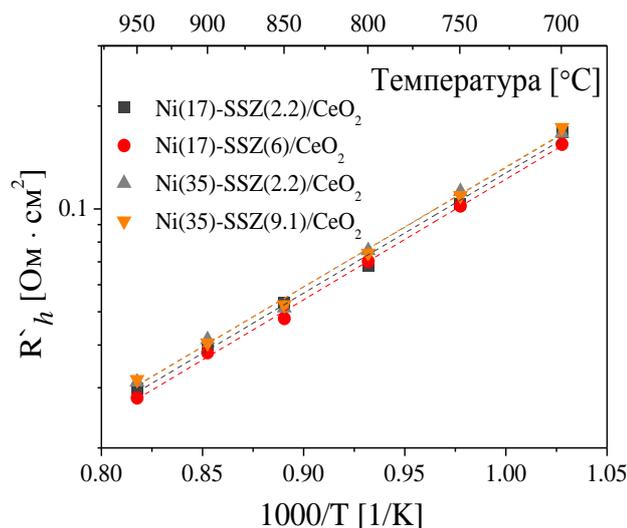


Рисунок 5.6. Температурные зависимости R_h ряда Ni-керамических электродов в атмосфере влажного водорода.

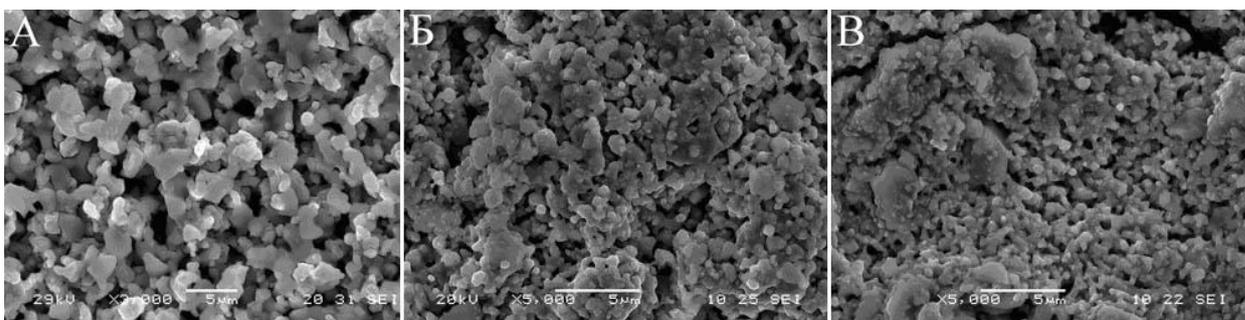


Рисунок 5.7. Микрофотографии поверхностей Ni-керамических электродов до введения в них оксида церия: А – Ni-YSZ/CeO₂; Б - Ni(17)-SSZ(2.2)/CeO₂; В - Ni(35)-SSZ(9.1)/CeO₂.

На основании полученных данных можно сделать заключение о том, что микроструктура электрода не оказывает заметного влияния на поляризационное сопротивление высокочастотной стадии электродной реакции на никель-керамических электродах, модифицированных оксидом церия. По всей видимости, введенный в электрод оксид церия нивелирует различия в микроструктуре электродов в отношении протекания высокочастотной стадии.

На рисунке 5.8А показаны концентрационные зависимости R_h электродов типа Ni(35)-SSZ(9.1)/CeO₂ в двухкомпонентной газовой смеси H₂+H₂O, которые были получены как при варьировании парциального давления воды в диапазоне от 0.03 до 0.9 атм., так и в более узком интервале, от 0.03 до 0.4 атм. Видно, что величина R_h практически не зависит от состава газовой смеси H₂+H₂O и от того, в каком интервале p_{H_2O} проводились измерения. Для определения влияния каждого из компонентов газовой фазы по отдельности на величину R_h , были выполнены исследования в средах H₂+H₂O+Ar различного состава (рисунок 5.8Б). Несмотря на отчетливую тенденцию к уменьшению R_h с увеличением концентрации электроактивных молекул в газовой фазе, порядки реакций довольно малы, близки между собой и составляют около 0.1.

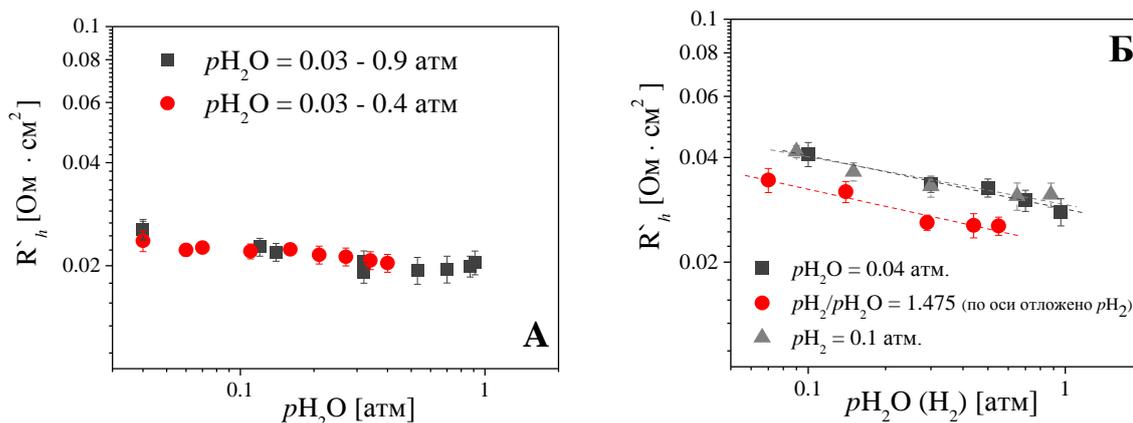


Рисунок 5.8. Концентрационные зависимости R_h Ni(35)-SSZ(9.1)/CeO₂ электрода в газовой смеси H₂+H₂O (А) и H₂+H₂O+Ar (Б) при 900 °С. В случае газовых смесей с постоянным отношением p_{H_2}/p_{H_2O} на оси ОХ отложены парциальные давления водорода.

По аналогии со смесями H₂+H₂O+Ar были выполнены исследования Ni-YSZ/CeO₂ электродов в газовых средах CO+CO₂+Ar (рисунок 5.9). Как и в описанных ранее случаях, зависимости от концентрации электроактивных компонентов газовой среды слабые. Важно отметить, что величины R_h слабо зависят от того, находится электрод в газовой смеси H₂+H₂O+Ar или CO+CO₂+Ar. Это также подтверждают исследования Ni-YSZ/CeO₂ электродов, выполненные в многокомпонентных газовых смесях (рисунок 5.10), из результата которых видно, что высокочастотные части спектров импеданса, полученные в различных газовых средах, совпадают.

Из вышеизложенного экспериментального материала следует, что сопротивление высокочастотного релаксационного процесса для всех типов никель-керамических электродов с введенным оксидом церия практически нечувствительна к их микроструктуре и слабо зависит от состава газовой фазы. Такое поведение можно объяснить, если рассмотреть в качестве природы данной стадии транспорт ионов кислорода в частицах оксида церия. Действительно, при введении в электрод оксида церия увеличивается площадь реакционной зоны, поскольку частицы оксида церия имеют как ионную, так и электронную проводимости в сильно восстановительных газовых средах, и при контакте с никелем и электролитом на их поверхности протекает электрохимическая реакция.

Полученные значения эффективной энергии активации R'_h близки к значениям энергии активации ионной проводимости твердых растворов на основе оксида церия [381]. Необходимо отметить, что Сомов и Перфильев ранее уже сообщали о ключевой роли поверхности оксида церия и диффузии иона кислорода в его частицах при рассмотрении реакции окисления монооксида углерода на металлических и метал-керамических электродах, модифицированных оксидом церия [255].

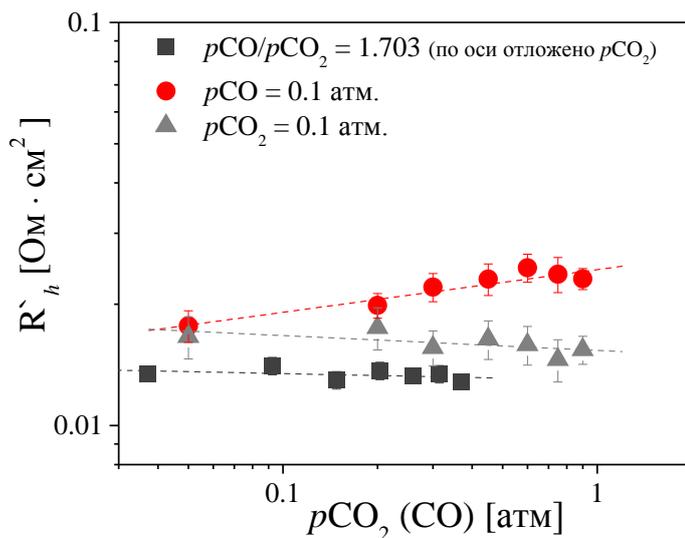


Рисунок 5.9. Концентрационные зависимости R'_h Ni-YSZ/CeO₂ электрода при 900 °C в трехкомпонентных смесях CO+CO₂+Ar. В случае газовых смесей с постоянным отношением p_{CO}/p_{CO_2} на оси OX отложены парциальные давления углекислого газа.

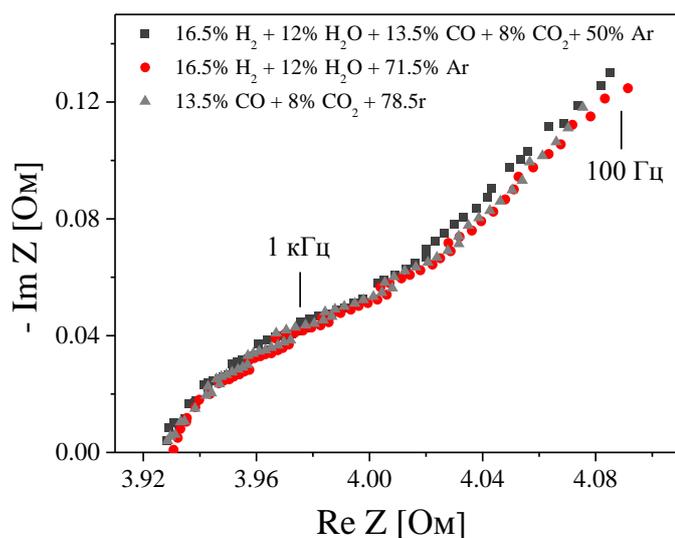


Рисунок 5.10. Высокочастотные ветви спектров электрохимического импеданса ячейки с Ni-YSZ/CeO₂ электродами при 900 °C в различных газовых средах.

5.3. Среднечастотное поляризационное сопротивление

Температурные зависимости сопротивления среднечастотной стадии электродной реакции R'_m на Ni-YSZ/CeO₂ электроде, в различных газовых средах показаны на рисунке 5.11. В отличие от R'_h (рисунок 5.5) поляризационное сопротивление среднечастотного релаксационного процесса довольно сильно зависит от состава газовой фазы. Наибольшие сопротивления характерны для газовых смесей CO+CO₂ со значением энергии активации температурной зависимости около 1.05 эВ. В атмосферах, содержащих водород и воду, сопротивление среднечастотной стадии заметно ниже, так же, как и величина энергии активации, около 0.9 эВ.

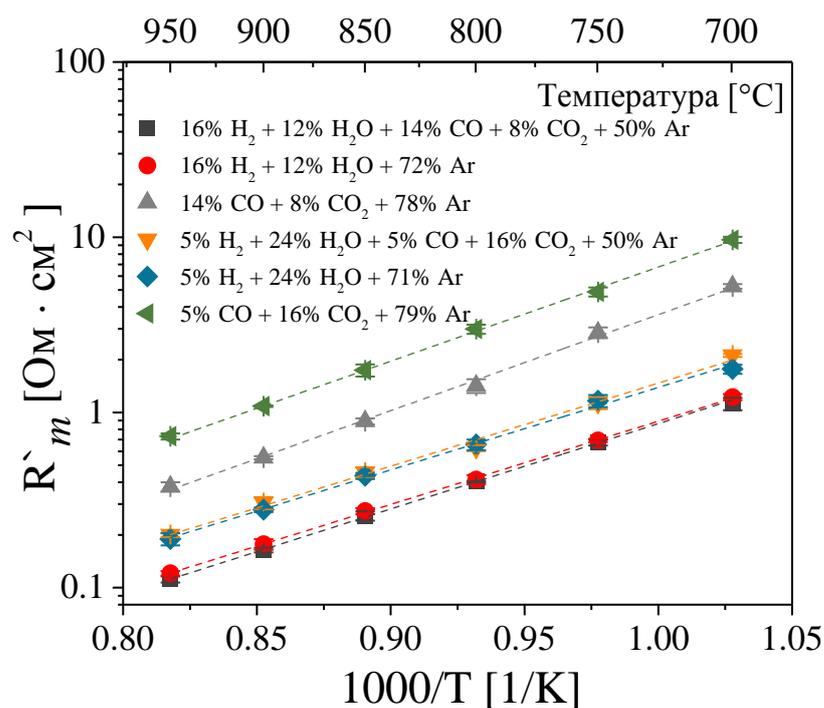


Рисунок 5.11. Температурные зависимости среднечастотного парциального поляризационного сопротивления Ni-YSZ/CeO₂ электрода в различных газовых средах.

Нетипичное поведение среднечастотной стадии электродной реакции было обнаружено для Ni-SSZ/CeO₂ электродов при изготовлении которых были использованы

высокодисперсные порошки оксида никеля и SSZ (см. таблицу 5.1), а именно, слабое влияние температуры на сопротивление данной стадии (рисунок 5.12).

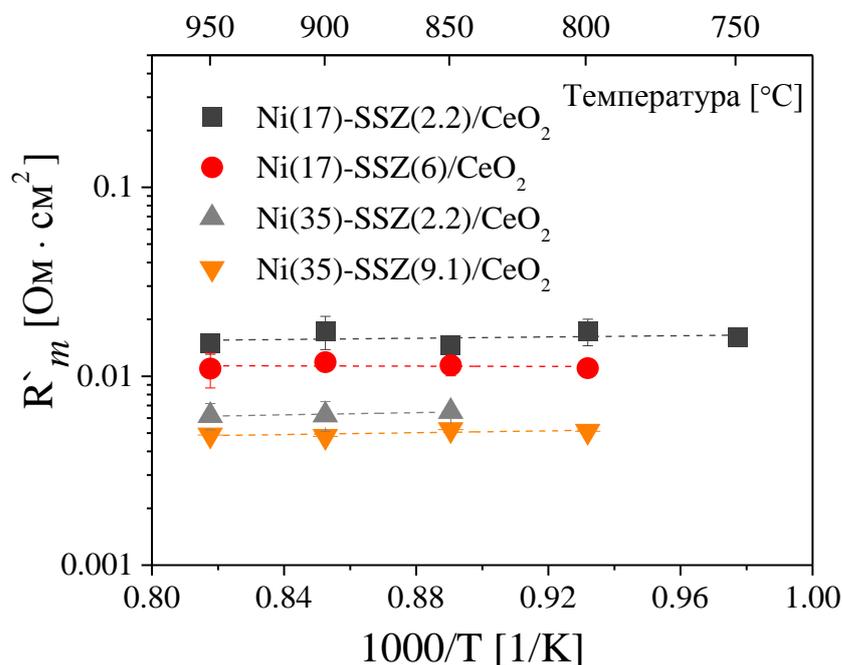


Рисунок 5.12. Температурные зависимости R_m Ni-SSZ/CeO₂ электродов, приготовленных из порошков с различной дисперсностью, в атмосфере влажного водорода.

Исходя из природы самих материалов, из которых изготовлены рассмотренные на рисунки 5.11 и 5.12 электроды, каких-либо существенных изменений в маршруте электродной реакции не должно наблюдаться. Тогда логично предположить, что показанные на рисунок 5.12 зависимости обусловлены структурными особенностями электродов. По всей видимости, основополагающим фактором является низкая величина пористости электродов, содержащих оксид церия, которая составила около 18%, в то время как для аналогичных электродов, но без введенного оксида церия, она составляла около 35% (рисунок 5.13).

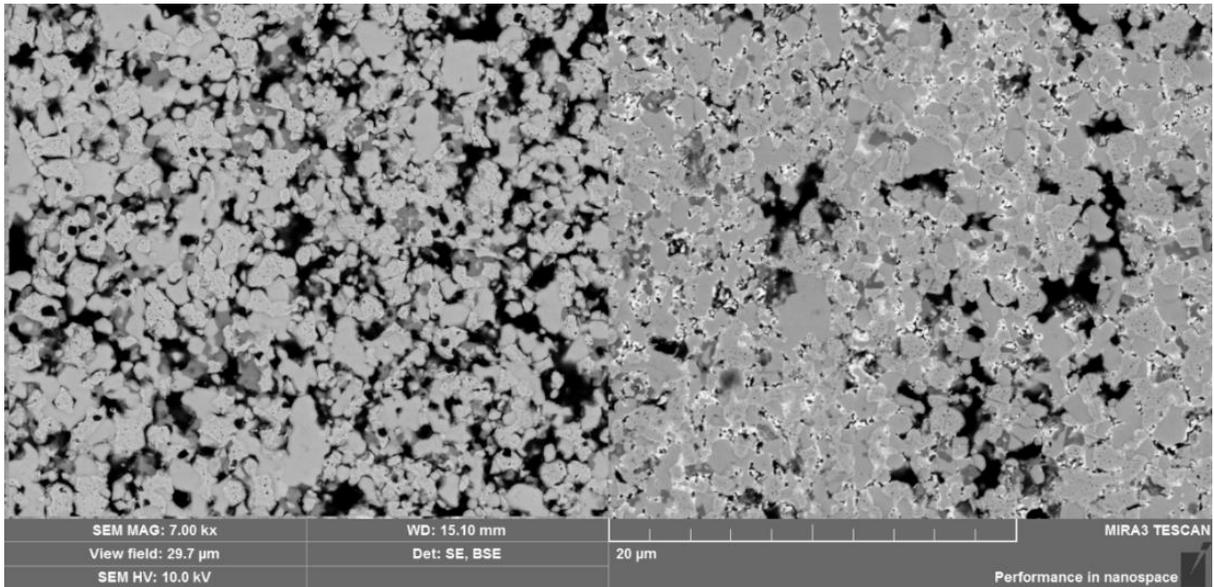


Рисунок 5.13. Микрофотографии шлифа электрода до (слева) и после введения оксида церия (справа), на примере Ni(17)-SSZ(6) электрода.

Тогда можно предположить, что наблюдаемое на рисунок 5.12 поведение сопротивления представляет собой последовательность двух процессов, один из которых аналогичен поведению среднечастотной стадии для Ni-YSZ/CeO₂ электрода, а второй - газодиффузионные затруднения в порах электрода. В случае достаточно узких (мелких) пор, течение газа в них происходит по закону Кнудсена, если радиус поры достаточно велик, то течение газа происходит по закону Пуазеля. Если моделировать пористый электрод набором параллельных капилляров определенного радиуса, то значение предельного диффузионного тока можно записать, как

$$i_{np} = \frac{nFgP}{d} \times \left[\frac{r^2 P}{16\mu RT} + A^{4/3} r \sqrt{\left(\frac{2}{\pi RTM} \right)} \right], \quad (5.1)$$

где n - число электронов, F - постоянная Фарадея, g - пористость, P - давление, d - длина капилляра, r - радиус капилляра, μ - вязкость, R - универсальная газовая постоянная, T - абсолютная температура, A - константа (для простого газа $A = 0.9$, для смесей газов $A = 0.66$), M - молекулярная масса газа [382].

Из уравнения 5.1 следует, что предельный диффузионный ток должен быть пропорционален сумме $T^{-1}+T^{-0.5}$ или $(1+T^{0.5})T^{-1}$. В условиях высоких температур, при которых выполнены исследования, единицей в последнем выражении можно пренебречь, тогда $i_{np} \sim T^{-0.5}$. Следовательно, поляризационное сопротивление диффузионной стадии будет прямо пропорционально корню из температуры. Тогда если бы среднечастотный процесс был обусловлен только диффузионными процессами, то для зависимостей на рисунке 5.12 должен был наблюдаться положительный наклон температурной зависимости, однако для полученных данных он практически равен нулю, что свидетельствует о том, что для Ni-SSZ/CeO₂ электродов, приготовленных из высокодисперсных порошков, в области средних частот релаксирует две стадии с близкими временами релаксации, одной из которых является диффузия газа в порах электрода.

Концентрационные зависимости R_m Ni(35)-SSZ(9.1)/CeO₂ электрода в газовой среде H₂+H₂O при 900 °С показаны на рисунке 5.14. Зависимости соответствуют как прямому ходу (увеличение парциального давления воды в газовой фазе), так и обратному ходу (уменьшение парциального давления водорода в газовой фазе). В случае варьирования парциального давления воды от 0.03 до 0.4 атм. данные, полученные на прямом и обратном ходе по парциальному давлению воды не проявляют гистерезиса и хорошо описываются прямой с тангенсом угла наклона равным 0.5. В случае, когда парциальное давление воды в газовой среде меняется от 0.03 до 0.9 атм., наблюдается увеличение значений среднечастотного поляризационного сопротивления на обратном ходе. Обсуждение такого поведения R_m будет дано в главе 6. Для R_h подобного поведения не наблюдалось (рисунок 5.14).

В связи с этим дальнейшие исследования по установлению взаимосвязи R_m с составом трехкомпонентной газовой смеси H₂+H₂O+Ar проводили в два этапа. Сначала исследовали газовые среды при фиксированном содержании одного из электроактивных компонентов газовой фазы при условии, чтобы парциальное давление воды не превышало

0.4 атм., а равновесный потенциал электрода находился в диапазоне от -950 до -1083 мВ. На втором этапе исследования выполняли в газовых средах, активность кислорода в которых соответствовала значениям равновесного потенциала электрода в диапазоне от -790 до -900 мВ.

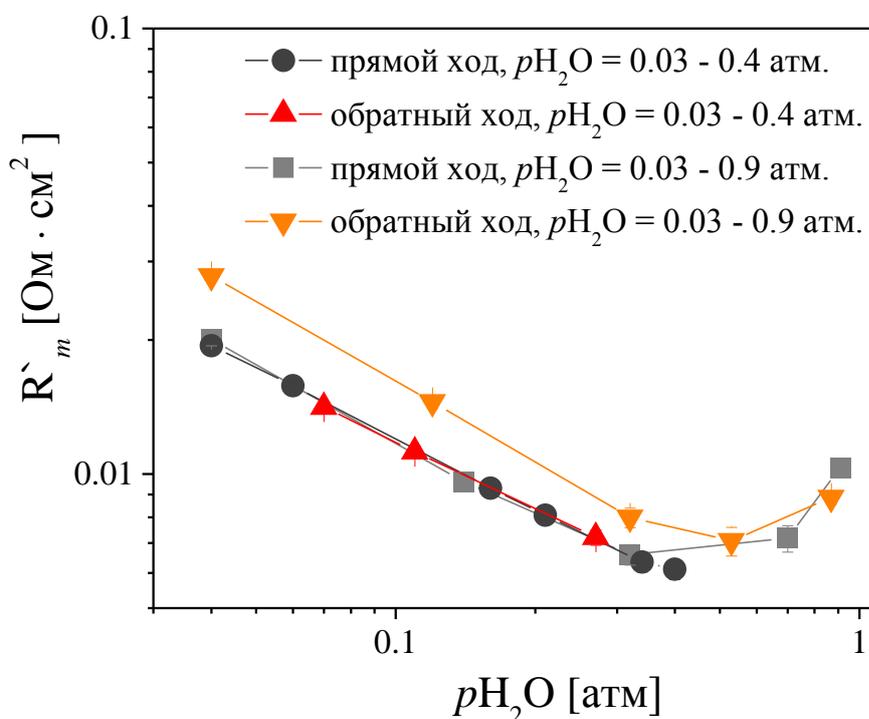
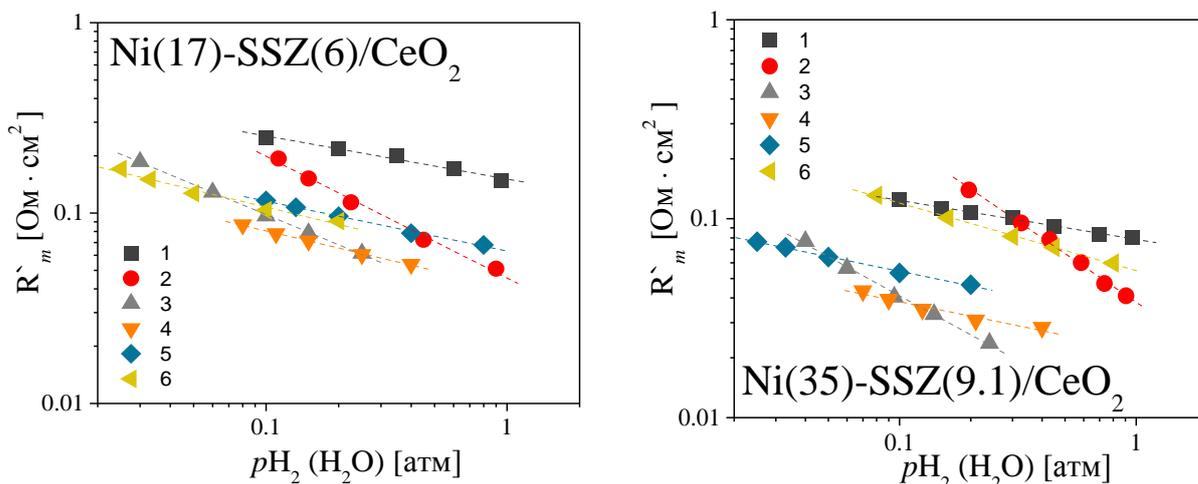


Рисунок 5.14. Концентрационные зависимости R_m Ni(35)-SSZ(9.1)/CeO₂ электродов в газовой среде H₂+H₂O при 900 °С.

Было обнаружено, что в области равновесных потенциалов электрода в диапазоне от -950 до -1083 мВ полученные зависимости близки к степенным (рисунок 5.15 и таблица 5.2), что коррелирует с результатами исследований кинетики электродных процессов на топливном электроде [60, 245]. В области равновесных потенциалов от -790 до -900 мВ полученные порядки реакций довольно близки между собой и находятся в диапазоне 0.24-0.31 для всех исследованных газовых сред.



Рисцнок 5.15. Концентрационные зависимости R_m при 900 °С (пояснения к обозначениям даны в таблице 5.2).

Таблица 5.2.

Условия эксперимента для данных приведенных на рисунке 5.15 и порядки реакций среднечастотной стадии электродной реакции.

Номер зависимости	Парциальное давление	Область равновесного потенциала [мВ]	Порядки реакции	
			Ni(17)-SSZ(6)/CeO ₂	Ni(35)-SSZ(9.1)/CeO ₂
1	$p_{H_2O} = 0.03$ атм.	от -950 до -1083	-0.23 ± 0.02	-0.20 ± 0.01
2	$p_{H_2}/p_{H_2O} = 9$		-0.64 ± 0.01	-0.81 ± 0.02
3	$p_{H_2} = 0.7$ атм.		-0.53 ± 0.01	-0.65 ± 0.03
4	$p_{H_2O} = 0.55$ атм.	от -790 до -900	-0.29 ± 0.01	-0.24 ± 0.03
5	$p_{H_2}/p_{H_2O} = 0.25$		-0.26 ± 0.01	-0.24 ± 0.01
6	$p_{H_2} = 0.1$ атм.		-0.30 ± 0.03	-0.31 ± 0.01

Концентрационные зависимости R_m , полученные в ходе исследований Ni-YSZ/CeO₂ электродов в газовых средах CO+CO₂+Ar показаны на рисунке 5.16. Видно, что сопротивление среднечастотной стадии практически не зависит от парциального давления CO₂ в газовой фазе. Порядки реакций для зависимостей, полученных при постоянном давлении CO₂ и постоянного отношении CO/CO₂, близки между собой и составляют 0.47 и 0.49. Несмотря на широкий диапазон варьирования парциальных давлений CO и CO₂ полученные зависимости имеют линейный вид, гистерезис отсутствует, в отличие от данных, приведенных на рисунке 5.14 для газовых сред H₂+H₂O, объяснение такому поведению будет дано в главе 6.

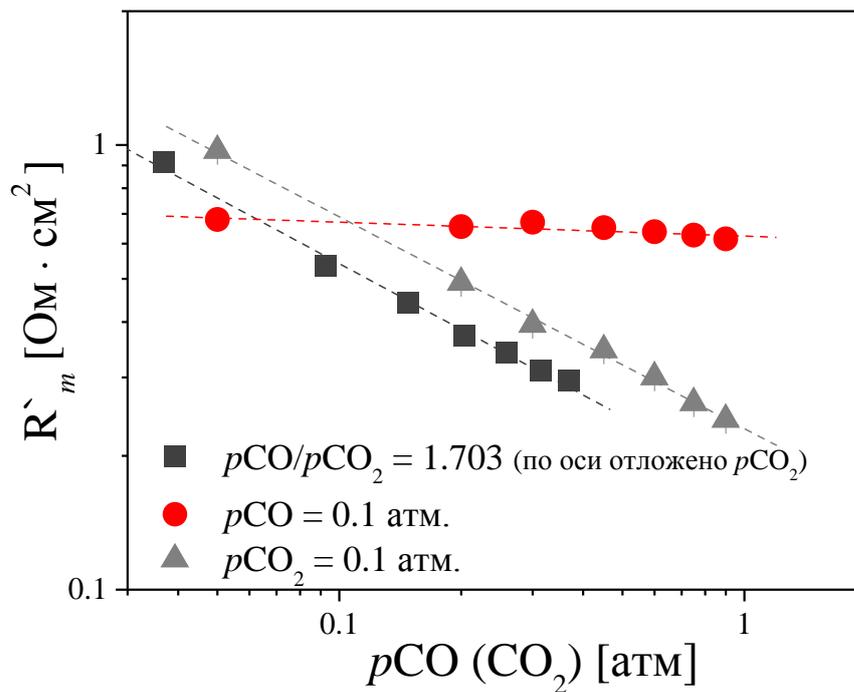


Рисунок 5.16. Концентрационные зависимости R_m Ni-YSZ/CeO₂ электрода при 900 °С в газовых смесях CO+CO₂+Ar.

Рассмотрим температурную зависимость R_m при замещении водородсодержащих компонентов газовой фазы на углеродсодержащие (рисунок 5.17). Видно, что в газовых средах с водородсодержащими компонентами (зависимости 1 и 2), температурные зависимости практически накладываются друг на друга (энергия активации равна 0.95 эВ). После перехода к газовой смеси CO+CO₂+Ar величина R_m существенно возрастает, а значение энергии активации увеличивается до 1.11 эВ. Такое поведение говорит о более быстром или о более предпочтительном окислении водорода в рассматриваемой стадии электродного процесса по сравнению с окислением CO.

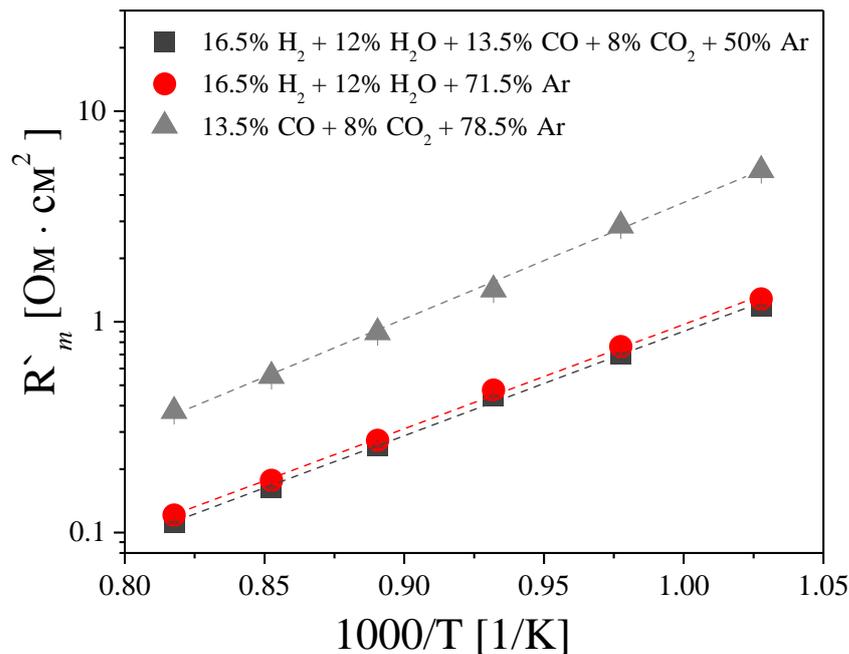


Рисунок 5.17. Температурные зависимости R'_m Ni-YSZ/CeO₂ электрода в различных газовых средах.

Подводя итог относительно поведения среднечастотной стадии электродной реакции можно сказать, что данный парциальный электродный процесс довольно чувствителен как к микроструктуре электрода, так и к составу газового окружения. Для сопротивления среднечастотной стадии (R'_m) 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 (вода, водород) на углеродсодержащее приводит к значительному увеличению вклада данной стадии в полное поляризационное сопротивление электрода (все это нехарактерно для R'_h). Значение эффективной энергии активации R'_m зависит как от условий эксперимента, так и от объектов исследований, 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 R_m заметно меньше. Уменьшение эффективной энергии активации R_m на данных электродах до практически нулевого значения можно объяснить низкой скоростью газодиффузионных процессов в порах электрода.

5.4. Низкочастотная стадия электродной реакции

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 Ф/см², и не характерное для термоактивационных процессов поведение, а именно, увеличение сопротивления данной стадии (R_l) с увеличением температуры, что в качестве примера для двух газовых сред показано на рисунке 5.18.

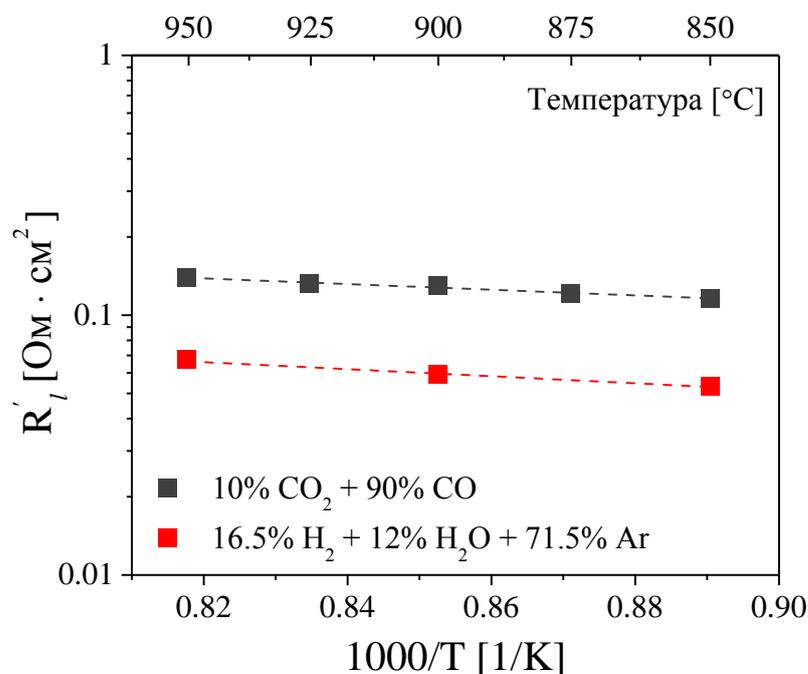


Рисунок 5.18. Температурные зависимости низкочастотного поляризационного сопротивления Ni-YSZ/CeO₂ электрода в различных газовых средах.

Как видно, в зависимости от газового окружения величина R_i изменяется, в то время как значения энергии активации зависимостей близки между собой и составляют около 0.2 эВ. Подобное поведение поляризационного сопротивления от температуры возможно только в том случае, если диффузия потенциалопределяющих молекул в газовой фазе будет оказывать существенное влияние на скорость рассматриваемой стадии. Поскольку значения коэффициента взаимной диффузии газовых смесей зависят от природы молекул, входящих в состав смеси, то должны наблюдаться заметные отличия в значениях R_i в газовых смесях с молекулами различной массы.

Согласно [383], значение коэффициента взаимной диффузии двухкомпонентной газовой смеси (D_{AB}) может быть рассчитано, как

$$D_{AB} = 1.858 \cdot 10^4 \cdot T^{3/2} \cdot \frac{[(M_A + M_B) / M_A \cdot M_B]^{1/2}}{P \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_D}, \quad (5.2)$$

где M_A и M_B - молекулярные массы молекул А и В, соответственно, T - абсолютная температура, P - давление, σ - характеристическое расстояние, Ω_D - интеграл столкновений.

В [384] было показано, что отклонение рассчитанных значений коэффициентов взаимной диффузии от экспериментальных величин не превышает, как правило, 15 %. Это отклонение может быть связано с двумя факторами: более сложной зависимостью значений D_{AB} от температуры, чем в уравнении 5.2 и влиянием соотношения компонентов газовой смеси А/В на значение коэффициента взаимной диффузии. Последний фактор не учитывается в уравнение 5.2, тогда как из экспериментальных данных такое влияние следует [385, 386].

В таблице 5.3 приведены рассчитанные по уравнению 5.2 значения коэффициента взаимной диффузии ряда смесей. Видно, что для смесей в которых присутствуют молекулы с малой массой (H_2 или He), рассчитанные значения в несколько раз выше по сравнению с остальными смесями. Также на основе данных приведенных в таблице 5.3, можно

предположить, что для увеличения значения коэффициента взаимной диффузии “медленной” газовой смеси, например, CO+CO₂, к ней необходимо добавить наиболее “подвижный” газ (He и/или H₂). Также, исходя из общих представлений, можно предположить, что значение коэффициента взаимной диффузии, например, смеси CO+CO₂+Ar будет иметь промежуточное значение между значениями коэффициентов взаимной диффузии двойных смесей CO+CO₂, CO+Ar и CO₂+Ar.

Таблица 5.3.

Рассчитанные по уравнению 5.2 значения коэффициентов взаимной диффузии.

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

На рисунке 5.19 показаны спектры электрохимического импеданса ячейки с Ni-YSZ/CeO₂ электродами в смесях 6.3% CO + 3.7% CO₂ + 90% Ar и 6.3% CO + 3.7% CO₂ + 90% He. Видно, что при замене аргона на гелий общее поляризационное сопротивление электрода снижается за счет уменьшения сопротивления низкочастотной части спектра импеданса.

В многокомпонентных газовых смесях (таблица 5.4 и рисунок 5.20) наблюдается аналогичное показанному на рисунке 5.18 поведение низкочастотного сопротивления в зависимости от температуры, а именно, положительный температурный наклон, а также крайне низкая чувствительность R_i к соотношению восстановленных компонентов газовой

смеси к окисленным (В/О). С другой стороны, сопротивление низкочастотной стадии оказывается намного выше в смесях, не содержащих легкого компонента (водорода), что подтверждает высказанную ранее идею о повышении коэффициента взаимной диффузии газовой смеси через добавление к ней “подвижного” газа.

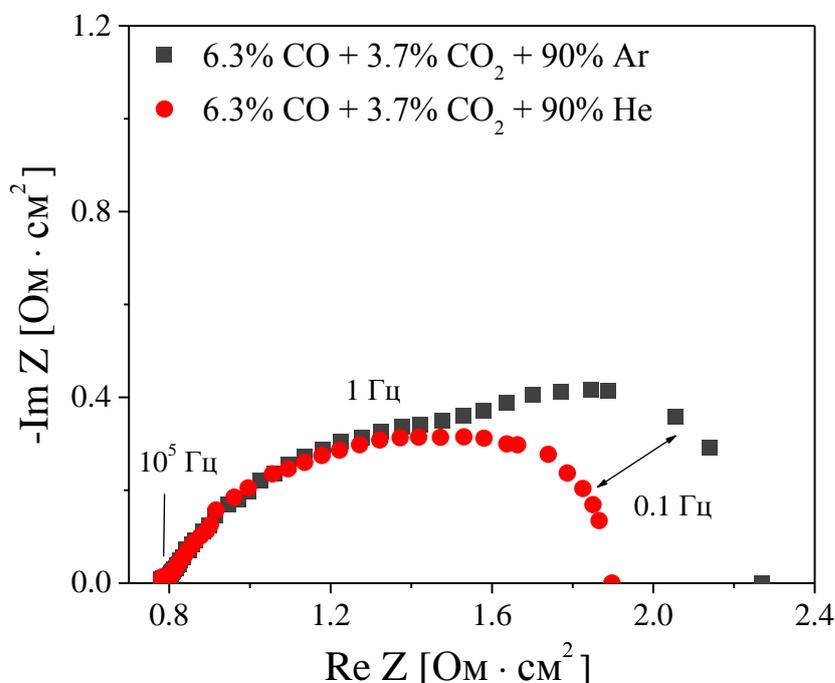


Рисунок 5.19. Спектры импеданса ячейки с Ni-YSZ/CeO₂ электродами при 900 °С.

Таблица 5.4.

Составы и обозначения многокомпонентных газовых смесей

Обозначение	Состав газовой смеси	В/О
1CH	16% H ₂ + 12% H ₂ O + 14% CO + 8% CO ₂ + 50% Ar	1.5
1H	16% H ₂ + 12% H ₂ O + 72% Ar	1.3
1C	14% CO + 8% CO ₂ + 78% Ar	1.7
2CH	5% H ₂ + 24% H ₂ O + 5% CO + 16% CO ₂ + 50% Ar	0.3
2H	5% H ₂ + 24% H ₂ O + 71% Ar	0.2
2C	5% CO + 16% CO ₂ + 79% Ar	0.3

На рисунке 5.21 показаны низко- и среднечастотные (R'_m) парциальные сопротивления, полученные для газовых смесей CO+CO₂+Ar и CO+CO₂+He при фиксированном отношении $p_{CO}/p_{CO_2} = 1.7$. Видно, что замена аргона на гелий приводит к

существенному уменьшению парциального поляризационного сопротивления только низкочастотной стадии электродной реакции, тогда как на поляризационное сопротивление среднечастотной стадии природа инертного газа существенно не влияет.

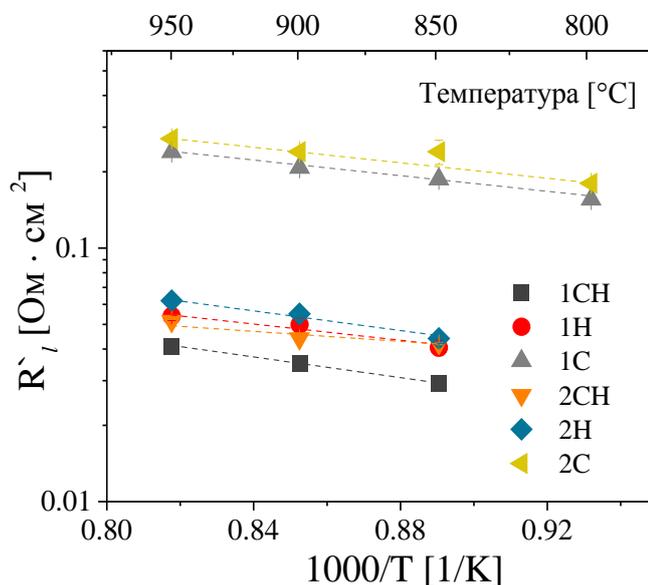


Рисунок 5.20. Температурные зависимости низкочастотного поляризационного сопротивления Ni-YSZ/CeO₂ электрода в многокомпонентных газовых смесях. Составы смесей указаны в таблице 5.4.

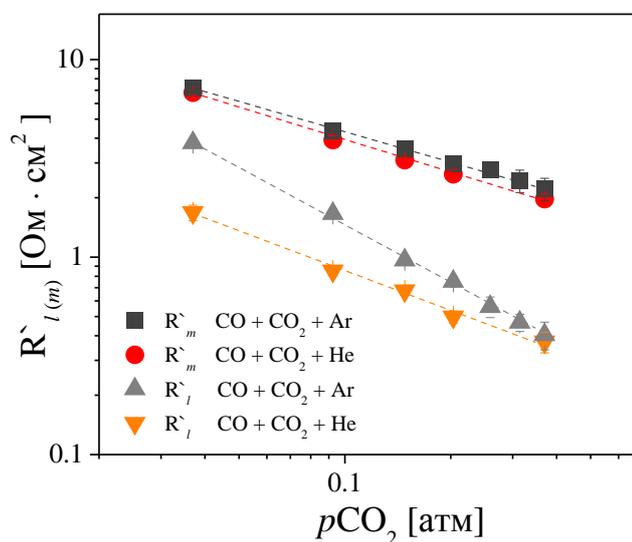


Рисунок 5.21. Концентрационные зависимости низко- (R_l) и среднечастотного (R_m) поляризационных сопротивлений Ni-YSZ/CeO₂ электрода при постоянном соотношении $p_{CO}/p_{CO_2} = 1.703$ при 900 °C.

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

$$\eta_D = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{C_{red} C_{ox}^0}{C_{ox} C_{red}^0} \right), \quad (5.3)$$

где R - универсальная газовая постоянная, T - абсолютная температура, F - число Фарадея, C_{ox}^0 и C_{red}^0 (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

$$I = \frac{2FD\Delta}{l}, \quad (5.4)$$

где D - коэффициент диффузии, Δ - градиент концентрации потенциалопределяющего вещества, l - толщина газодиффузионного слоя.

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

$$R_g = \eta / I = \left(\frac{RT}{2F} \right)^2 \frac{l}{PD} \left(\frac{1}{X_{red}} + \frac{1}{X_{ox}} \right), \quad (5.5)$$

где P - давление, X - мольная доля компонента газовой фазы. Подробный вывод уравнения 5.5 показан в [387]

Из уравнения 5.5 следует, что между поляризационным сопротивлением газодиффузионной стадии электродной реакции и обратным парциальным давлением оксида углерода или диоксида углерода (при фиксированном отношении p_{CO}/p_{CO_2} $p_{CO} \sim p_{CO_2}$) должна существовать линейная зависимость. Действительно, построение

экспериментальных данных в указанных координатах показало наличие линейной зависимости между сопротивлением низкочастотной стадией электродной реакции и $1/p\text{CO}_2$ (рисунок 5.22).

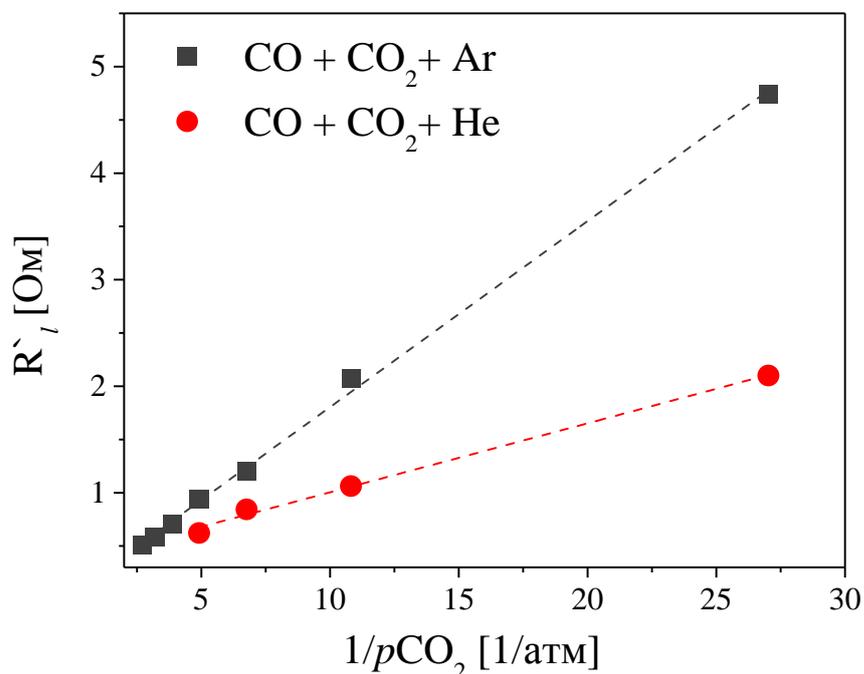


Рисунок 5.22. Зависимости поляризационного сопротивления низкочастотной стадии электродной реакций Ni-YSZ/CeO₂ электрода от обратного давления CO₂ в газовой фазе при 900 °С.

Согласно уравнению 5.5, отношение тангенсов наклонов прямых на рисунке 5.22 должно равняться отношению коэффициентов взаимной диффузии в смесях CO+CO₂+Ar и CO+CO₂+He. Из данных, приведенных на рисунке 5.22, при 900 °С это отношение равно 2.7, тогда как из расчетов, на основе данных, приведенных в таблице 5.3, оно составляет 3.5 и 3.8 для $D_{\text{CO-He}}/D_{\text{CO-Ar}}$ и $D_{\text{CO}_2\text{-He}}/D_{\text{CO}_2\text{-Ar}}$, соответственно. Наблюдаемые различия между отношением коэффициентов взаимной диффузии в смесях CO+CO₂+Ar и CO+CO₂+He, полученных при анализе экспериментальных данных с расчетными значениями, как уже было сказано ранее, могут быть обусловлены более сложной зависимостью значений D_{AB} от температуры, чем в уравнение 5.2 и влиянием соотношения компонентов газовой смеси A/B на значение коэффициента взаимной диффузии. Также стоит отметить, что и в [388]

реакции не проявляется. При более низкой температуре (700 °С) и в газовой среде с бóльшим коэффициентом взаимной диффузии вклад низкочастотной стадии в общее поляризационное сопротивление мал, и различий в спектрах импеданса в зависимости от типа подключения токоподводов не наблюдается.

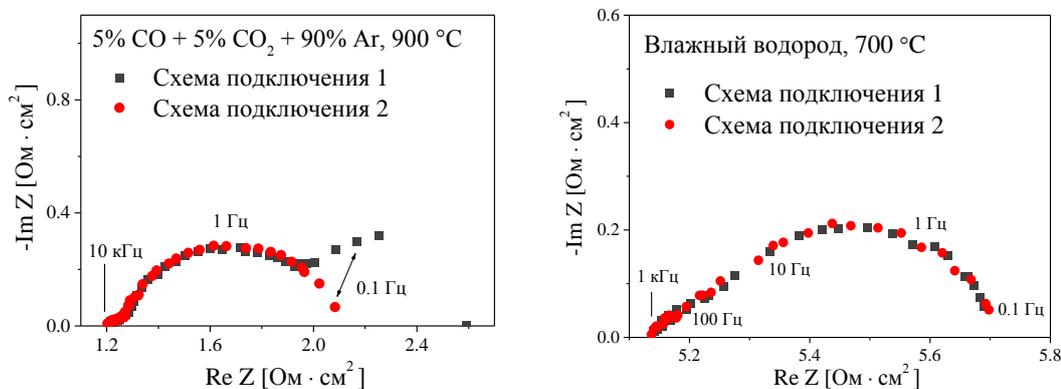


Рисунок 5.24. Спектры импеданса ячейки с Ni-YSZ/CeO₂ электродами при различных условиях и схемах подключения токоподводов.

Изменение скорости потока газа, подаваемого в измерительную ячейку с исследуемыми образцами, от 1 до 9 л/ч в случае смесей H₂+H₂O и от 0.25 до 1 л/ч в случае смесей CO+CO₂ не оказывает заметного влияния ни на величину низкочастотного релаксационного процесса, ни на значения полного поляризационного сопротивления (рисунок 5.25). Это говорит о том, что диффузионный слой не выходит за пределы пространства между образцами (рисунок 5.23).

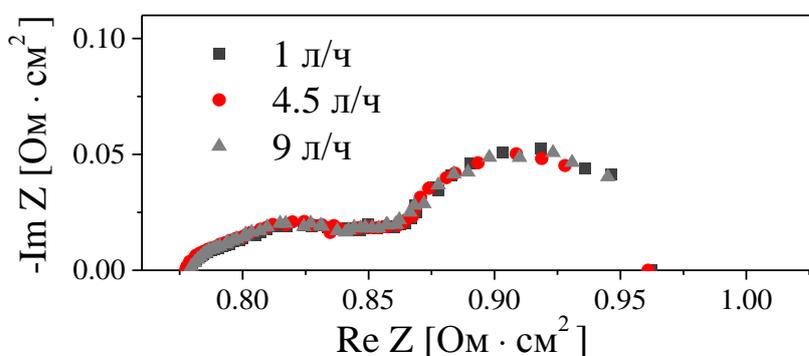


Рисунок 5.25. Спектры импеданса ячейки с Ni-YSZ/CeO₂ электродами в зависимости от скорости подачи влажного водорода при 900 °С.

Поскольку уравнение 5.5 формально описывает экспериментальные зависимости $R \setminus i$ от $1/p\text{CO}_2$ (рисунок 5.22), можно качественно оценить эффективную толщину диффузионного слоя. При размерах исследуемого образца $0.5 \times 0.5 \text{ см}^2$ и возможности диффузии газа по всему его периметру максимальное сечение для диффузии газа не будет превышать 0.04 см^2 . Данное значение получено умножением периметра образца (2 см) на высоту зазора между соседними образцами, который равен толщине платиновой сетки (токового коллектора) и равен 0.02 см (рисунок 5.26). Реальное сечение диффузионного канала должно быть заметно меньше в силу наличия в нем сетки-токосъема.

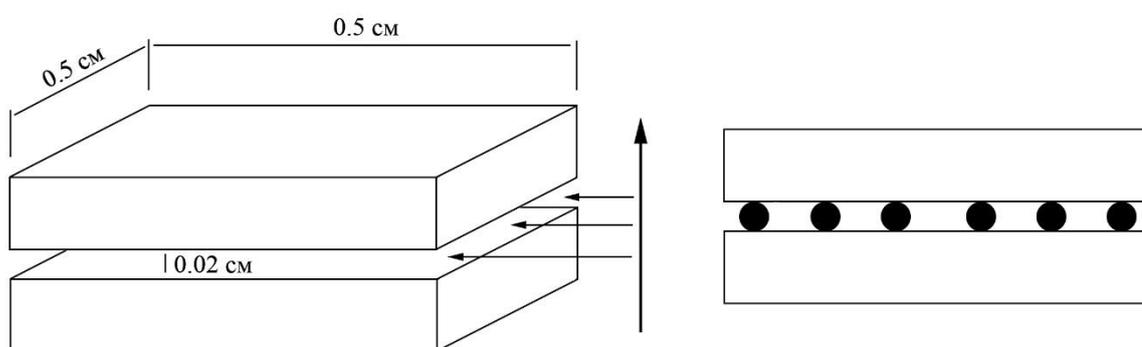


Рисунок 5.26. Слева - схематичное изображение исследуемых образцов в ячейке (вертикальной стрелкой показано направление газового потока в печи, горизонтальными - направление газа вдоль поверхности электродов). Справа - схематичное изображение сечения сетки-токового коллектора между двумя образцами.

Рассчитанные из экспериментальных данных по уравнению 5.5 величины эффективной толщины диффузионного слоя лежат в диапазоне 34–73 мкм (таблица 5.5), что примерно на один порядок меньше их оценочных значений, полученных при учете только протяженности контактов токосъема с электродами в направлении перпендикулярном диффузионному потоку ($0.01 \cdot 3 = 0.03 \text{ см}$, где 0.01 - толщина сетки-токосъема, 3 - число проволок в токосъеме до центра электрохимической ячейки). Такая оценка сделана в предположении, что в отличие от работ [388–390], где поток потенциалопределяющих молекул направлен перпендикулярно поверхности электрода, в наших экспериментах он направлен параллельно поверхности электрода. При этом наибольшие транспортные

затруднения в поставке (отводе) потенциалопределяющих молекул в (из) зону(ы) реакции должны наблюдаться в местах контакта токового коллектора с электродами соседних ячеек (рисунок 5.26). Столь заметная разница между оценочными и полученными величинами указывает на то, что максимальные градиенты концентраций потенциалопределяющих веществ возникают в основном в центральной части поверхности электрода.

Таблица 5.5.

Рассчитанные значения эффективной толщины диффузионного слоя.

Газовая смесь	R_l [Ом]	$R_l \cdot S$ [Ом·см ²]	p_{CO_2} [атм]	L [мкм]
CO+CO ₂ +He	2.100	0.084	0.037	45
	0.844	0.034	0.148	72
	0.623	0.025	0.204	73
	1.063	0.043	0.093	56
CO+CO ₂ +Ar	4.738	0.190	0.037	34
	1.206	0.048	0.148	35
	0.701	0.028	0.259	35
	0.505	0.020	0.370	36
	0.584	0.023	0.315	36
	0.941	0.038	0.204	37
	2.075	0.083	0.093	37

5.5. Выводы по главе 5

В главе приведены результаты исследований электрохимической активности никель-керамических электродов, модифицированных оксидом церия, в интервале температур 700-950 °С в газовых смесях H₂+H₂O+CO+CO₂+Ar (He) вблизи равновесного потенциала электрода.

Показано, что введение оксида церия в никель-керамический электрод приводит к существенному увеличению его электрохимической активности, что связано с появлением быстрого параллельного маршрута электродной реакции.

Установлено, что скорость окисления водорода (монооксида углерода) на исследуемом электроде вблизи равновесного потенциала ограничена скоростями трех стадий: высоко-, средне- и низкочастотной.

Установлено, что сопротивление высокочастотной стадии электродной реакции имеет энергию активации 0.85 эВ и малочувствительно к составу газовой фазы и к морфологии электрода, что объяснено транспортом ионов кислорода в оксиде церия.

Показано, что сопротивление среднечастотной стадии электродной реакции существенно зависит от состава газовой фазы, морфологии электрода, а значение энергии активации варьируется от 1.2 эВ до величин, близких к нулю, в зависимости от газового окружения и дисперсности порошков, из которых изготовлены электроды. Полученные закономерности объяснены медленными скоростями реакций на поверхности электрода между адсорбированными формами потенциалопределяющих частиц. В случае высокодисперсных порошков, использованных для изготовления анода, скорость среднечастотной стадии дополнительно ограничена диффузией газа в порах электрода.

Установлено, что сопротивление низкочастотной стадии электродной реакции имеет нехарактерное для термоактивационных процессов поведение от температуры, а именно, увеличение сопротивления с ростом температуры. Выявлена обратная зависимость между коэффициентом взаимной диффузии газовой смеси и сопротивлением низкочастотной стадии электродной реакции. Установленные закономерности объяснены медленной скоростью транспорта потенциалопределяющих компонентов газовой фазы к месту адсорбции на поверхности электрода.

ГЛАВА 6

ПОВЕДЕНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ Ni-КЕРАМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ЦЕРИЯ, ВО ВРЕМЕНИ

В данной главе приведены результаты долговременных испытаний, модифицированных оксидом церия никель-керамических электродов в газовых средах $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}+\text{CO}_2$ и $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}+\text{CO}_2$ различного состава. Показано влияние газового окружения на изменение электрохимической активности электродов во времени. Предложены оригинальные трактовки полученных результатов, в том числе и с точки зрения влияния знака заряда электрода. Показана возможность реактивации электродов после долговременных испытаний при помощи катодной поляризации и термоциклирования.

6.1. Временные зависимости поляризационного сопротивления

Рассмотрим характер изменения поляризационного сопротивления Ni-YSZ/CeO₂ электрода в газовой смеси $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ при различных парциальных давлениях воды и водорода при 900 °C (рисунок 6.1). Видно, что при переходе от влажного водорода ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ атм.) к атмосфере с $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.3$ атм. наблюдается заметное уменьшение поляризационного сопротивления электрода, что также нами наблюдалось ранее в главе 5. До перехода к газовой среде с $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.45$ атм. изменение электрохимической активности электрода во времени незначительно. Увеличение парциального давления воды до 0.6 атм. приводит к значительному увеличению скорости деградации электрохимической активности. В атмосфере с $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.75$ атм. деградация электродов еще более интенсивна. При обратной замене атмосферы на состав с $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.3$ атм. поляризационное сопротивление электрода

возросло, а скорость деградации электрода упала и осталась примерно на том же уровне, что и до перехода к атмосферам с высоким парциальным давлением воды.

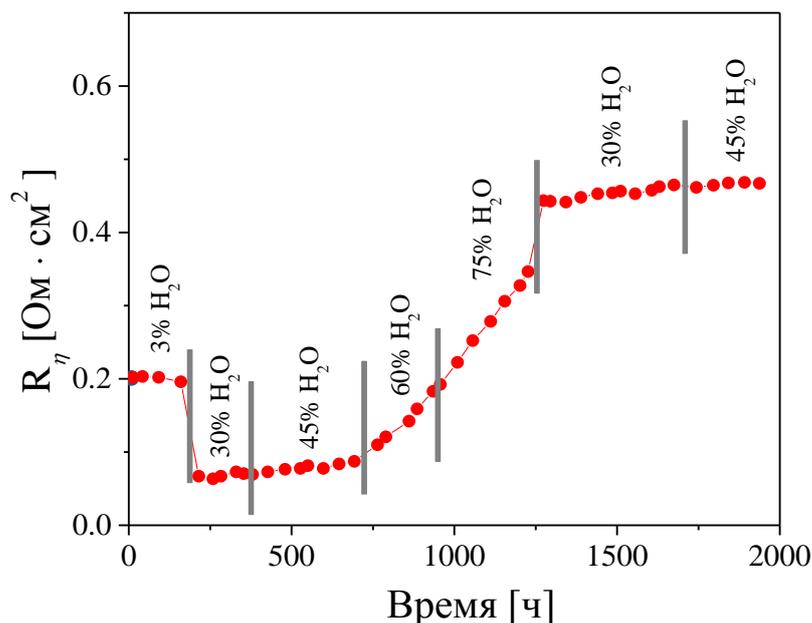


Рисунок 6.1. Зависимость поляризационного сопротивления Ni-YSZ/CeO₂ электрода от времени в атмосферах H₂+H₂O при 900 °C.

Поскольку с изменением парциального давления воды в смеси H₂+H₂O также изменяется и активность кислорода, то оба эти фактора (p_{O_2} и p_{H_2O}) могут обуславливать наблюдаемое изменение электрохимической активности электрода. С целью выяснения какой из этих факторов оказывает большее влияние, нами были проведены длительные испытания электродов в газовых смесях 90% H₂O + 10% H₂ и 90% CO₂ + 10% CO, в которых парциальное давление кислорода имеет близкое значение (около $5 \cdot 10^{-15}$ атм. при 900 °C). На рисунке 6.2 представлены временные зависимости относительных изменений поляризационного сопротивления Ni-YSZ/CeO₂ электродов, который находились в вышеуказанных газовых смесях. Видно, что изменение электрохимической активности во времени в смеси H₂O+H₂ намного выше, чем в смеси CO₂+CO.

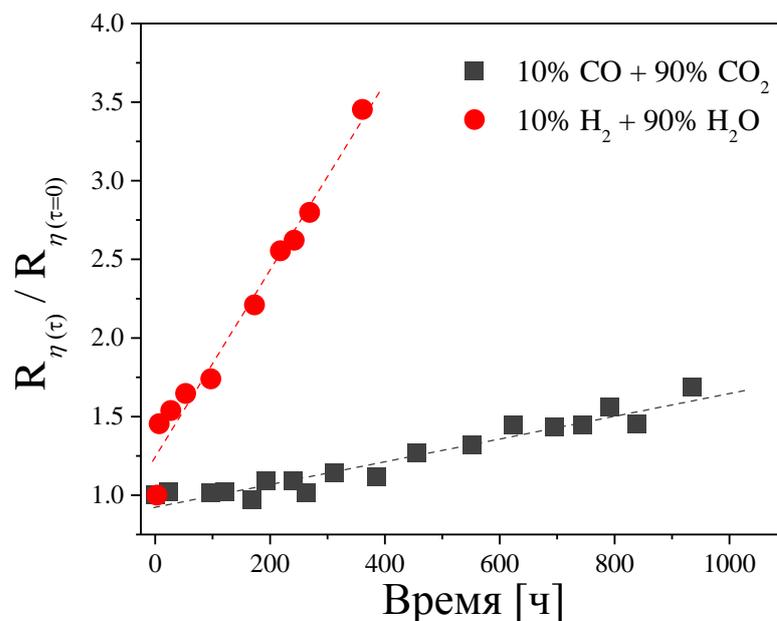


Рисунок 6.2. Временные зависимости относительного изменения поляризационного сопротивления Ni-YSZ/CeO₂ электрода при 900 °C в различных атмосферах.

Для более детального понимания, какой компонент газовой фазы оказывает большее влияние на деградацию электрохимической активности электрода, далее нами были проведены долговременные испытания электродов при температуре 900 °C в газовых средах H₂+H₂O+CO₂+CO различного состава (таблица 6.1). Результаты долговременных испытаний в указанных газовых смесях показаны на рисунке 6.3. Видно, что, как и в двойных смесях H₂+H₂O, в более сложных газовых смесях наиболее интенсивное увеличение поляризационного сопротивления электрода во времени наблюдается для газовой смеси с наибольшим содержанием воды (газовая смесь 1).

Таблица 6.1.

Составы газовых смесей и соответствующие им значения равновесных потенциалов при 900 °C.

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

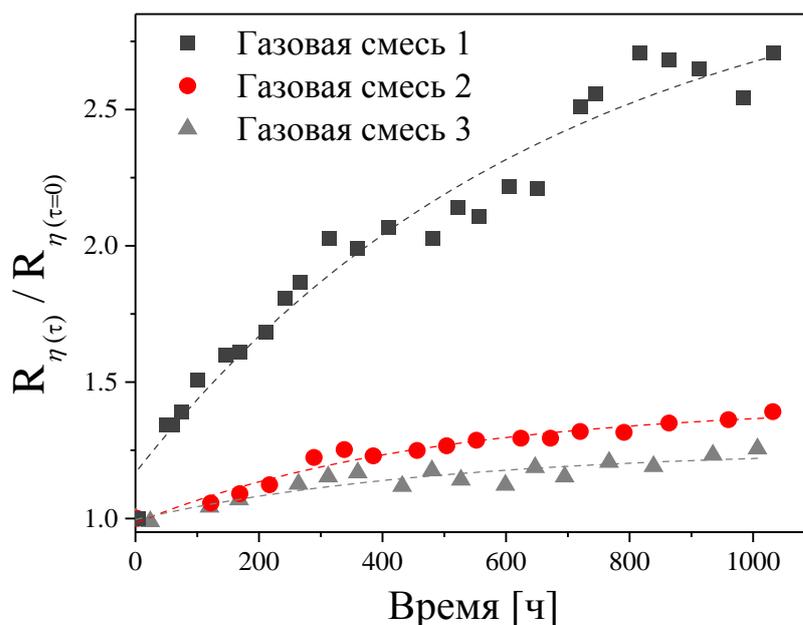


Рисунок 6.3. Временные зависимости относительного изменения поляризационного сопротивления Ni-YSZ/CeO₂ электрода при 900 °С в различных атмосферах (составы газовых смесей указаны в таблице 6.1).

На основе результатов аппроксимации полученных зависимостей уравнением затухающей экспоненты (уравнение 6.1), была сделана оценка изменения относительного поляризационного сопротивления при времени стремящегося к бесконечности.

$$R_{\eta(\tau)} = R_{\eta(\tau=\infty)} - A \exp\left(-\frac{\tau}{B}\right) \quad (6.1)$$

Полученные значения составили: для газовой смеси 1 - 3.12, для 2 - 1.42, для 3 - 1.25.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что основным фактором, определяющим быстрое уменьшение электрохимической активности Ni-YSZ/CeO₂ электрода во времени, является величина парциального давления воды в газовой фазе. Однако пока не ясно, почему даже при относительно низком $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (зависимость для газовой смеси 1 на рисунке 6.3) наблюдается довольно высокая скорость уменьшения электрохимической активности электрода.

6.2. Поведение парциальных поляризационных сопротивлений во времени

Рассмотрим поведение парциальных поляризационных сопротивлений в зависимости от времени испытаний в газовых средах $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ при $900\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 6.4). График построен таким образом, что для каждой газовой среды значение $R_{\eta(\tau=0)}$ брали равным значению $R_{\eta(\tau)}$, измеренному после перехода в данную атмосферу, иными словами для каждой газовой среды первое значение $R_{\eta(\tau)}/R_{\eta(\tau=0)} = 1$. Такой способ построения позволяет более наглядно продемонстрировать тенденции изменения характеристик электрода от времени для каждой газовой атмосферы.

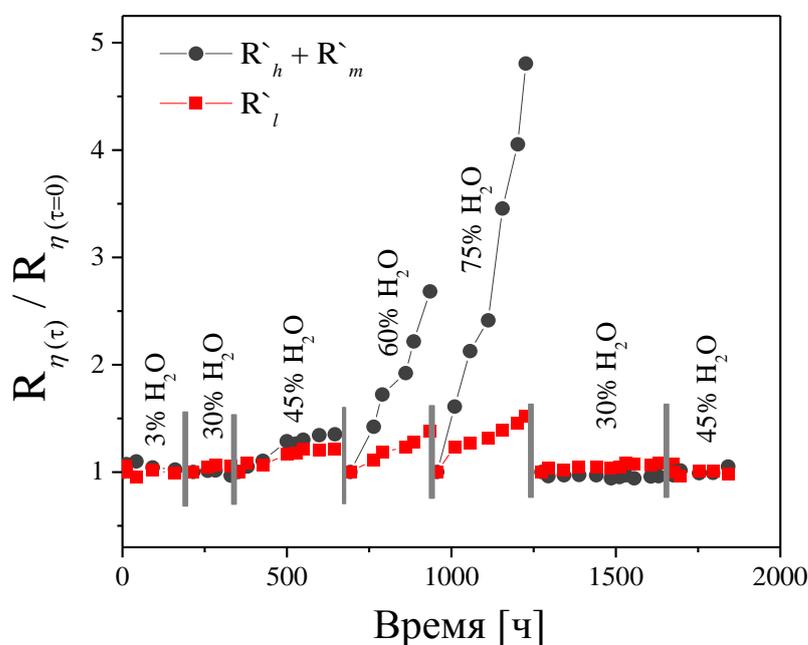


Рисунок 6.4. Временные зависимости относительных изменений парциальных поляризационных сопротивлений Ni-YSZ/CeO₂ электрода при $900\text{ }^\circ\text{C}$ в $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$.

Видно, что относительное изменение низкочастотного парциального поляризационного сопротивления во времени не существенно зависит от состава смеси $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$, что обусловлено его газодиффузионной природой и что подробно рассмотрено в пятой главе. Величина суммы парциальных поляризационных сопротивлений высокочастотной и среднечастотной стадий быстро увеличиваются во времени в газовых

средах с $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.6$ атм. и более. Следует отметить, что в данном эксперименте нам не удалось с высокой степенью достоверности разделить высоко- и среднечастотные процессы из-за неоднозначности анализа спектров электрохимического импеданса, в связи с чем временная зависимость показывает поведение суммарного сопротивления этих двух стадий ($R'_h + R'_m$).

Более подробное исследование поведения высокочастотных процессов во времени в газовых средах $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$ было проведено при смене газового окружения в следующем порядке: $30\% \text{H}_2\text{O} + 70\% \text{H}_2 \rightarrow 90\% \text{H}_2\text{O} + 10\% \text{H}_2 \rightarrow 30\% \text{H}_2\text{O} + 70\% \text{H}_2$ при температуре 900°C (рисунок 6.5). Видно, что в газовой среде с парциальным давлением воды 0.3 атм, парциальные поляризационные сопротивления как R'_h , так и R'_m , довольно слабо зависят от времени, в то время как в газовой среде $90\% \text{H}_2\text{O} + 10\% \text{H}_2$ сопротивление существенно возрастает. При этом для R'_h временная зависимость близка к линейной, в то время как для среднечастотной стадии электродной реакции временная зависимость носит затухающий характер. Обратный перевод электродов в атмосферу $30\% \text{H}_2\text{O} + 70\% \text{H}_2$ заметно снизил скорости изменения парциальных поляризационных сопротивлений во времени.

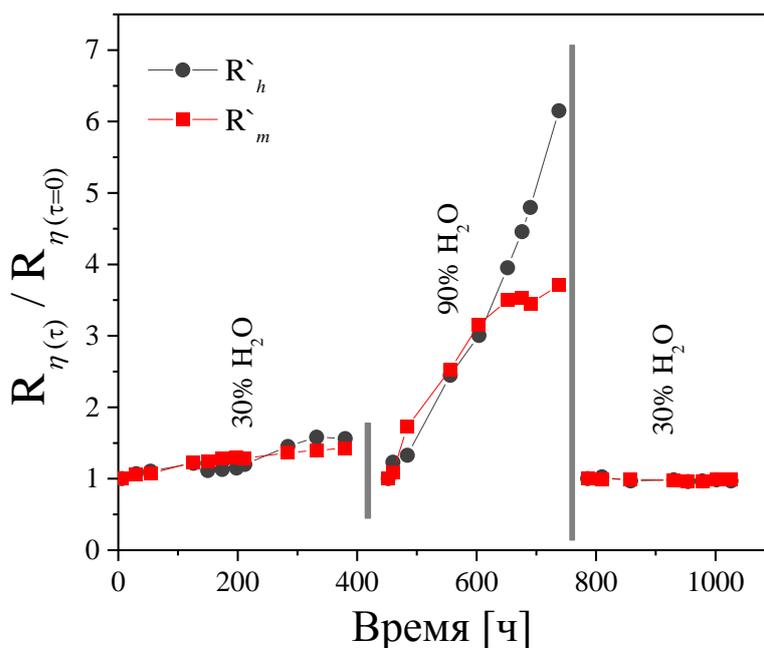


Рисунок 6.5. Временные зависимости относительных изменений парциальных поляризационных сопротивлений Ni-YSZ/CeO₂ электрода при 900°C в $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$.

Близкое описанному выше поведению высокочастотной и среднечастотной стадии электродной реакции было получено для сложных газовых смесей $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}+\text{CO}_2$ (рисунок 6.6), а именно, линейный характер временной зависимости для высокочастотной стадии и спадающей экспоненты для среднечастотной.

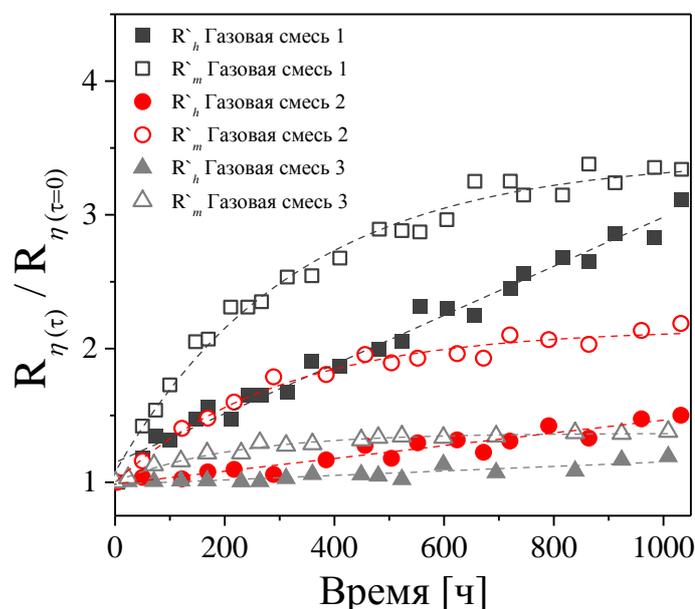


Рисунок 6.6. Временные зависимости относительных изменений парциальных поляризационных сопротивлений Ni-YSZ/CeO₂ электрода при 900 °С (газовые смеси указаны в таблице 6.1).

Поскольку временные зависимости изменения высокочастотного сопротивления имеют линейный характер, можно построить концентрационные зависимости скорости изменения относительного сопротивления высокочастотной стадии от парциальных давлений кислорода и воды (рисунок 6.7).

Как видно, при парциальных давлениях кислорода (воды) от $7.2 \cdot 10^{-19}$ до $4.2 \cdot 10^{-15}$ атм. (от 0.03 до 0.3 атм.), скорость изменения высокочастотного сопротивления незначительна. Однако, при незначительном увеличении парциального давления кислорода (до $1.1 \cdot 10^{-15}$ атм.) и при заметно большем увеличении $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (до 0.9 атм.) скорость деградации возрастает почти в пять раз.

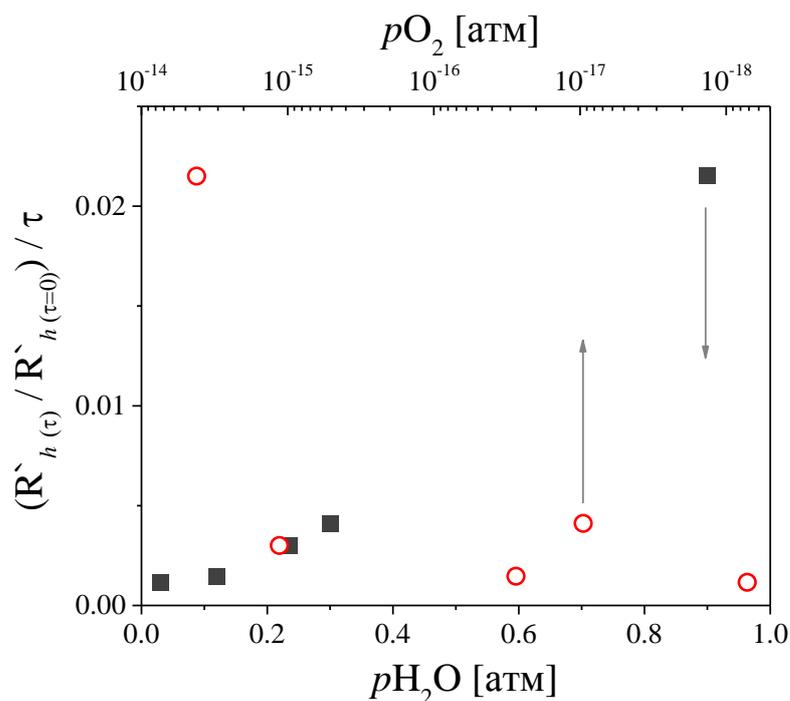


Рисунок 6.7. Зависимости скоростей изменения относительного сопротивления высокочастотной стадии электродной реакции Ni-YSZ/CeO₂ электрода от парциальных давлений воды и кислорода при 900 °С.

В пятой главе было показано, что высокочастотная стадия электродной реакции на Ni-YSZ/CeO₂ электроде связана с транспортом иона кислорода в частицах оксида церия. Тогда логично предположить, что наблюдаемое изменение сопротивления данной стадии во времени может быть связано либо со спеканием частиц оксида церия, либо со “старением” самого оксида церия. Чтобы подтвердить или опровергнуть первое предположение были проведены дополнительные долговременные испытания YSZ электролита с регистрацией его сопротивления 4-х зондовым методом на постоянном токе в наиболее агрессивной атмосфере 90% H₂O + 10% H₂. Выбор проведения такого эксперимента связан с тем, что высокодисперсный оксид церия, введенный в Ni-YSZ электрод методом растворного импрегнирования, локализуется по всей внутренней поверхности электрода, в том числе и на границе электрод/несущий электролит, приводя к расширению зоны электродной реакции и, как следствие, к уменьшению регистрируемого на спектрах импеданса омического сопротивления из-за расширения площади контакта

электрод/электролит. Тогда, в случае интенсивного спекания частиц оксида церия, площадь контакта YSZ/CeO₂ будет уменьшаться. Однако, как показали наши исследования, временные зависимости относительного изменения сопротивления YSZ электролита и омического сопротивления электрохимической ячейки с Ni-YSZ/CeO₂ электродами на протяжении 355 часов вели себя почти идентично (рисунок 6.8).

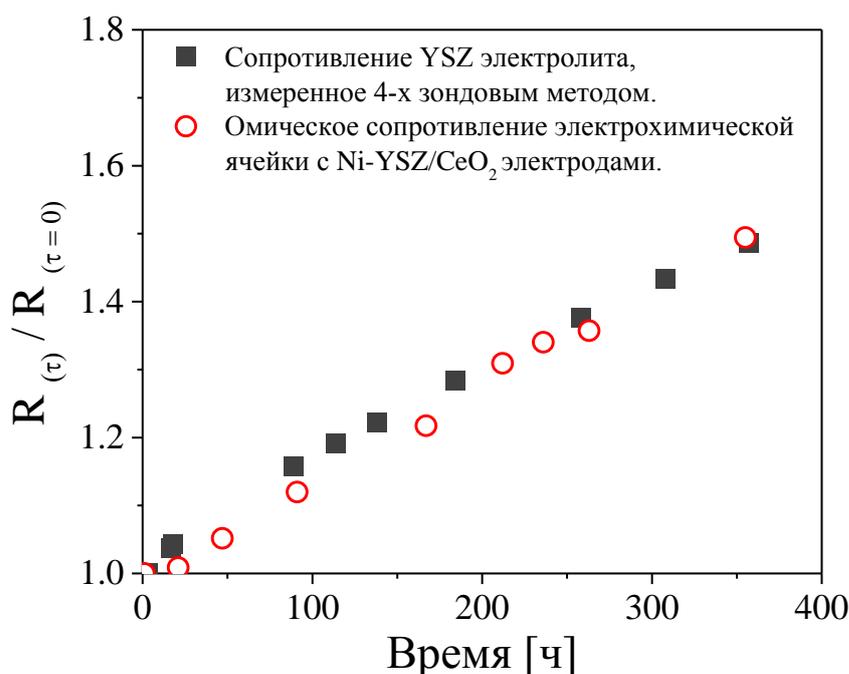


Рисунок 6.8. Временные зависимости относительного сопротивления YSZ электролита и омического сопротивления электрохимической ячейки YSZ/Ni-YSZ/CeO₂ в атмосфере 90% H₂O + 10% H₂ при 900 °С.

Следовательно, можно сделать вывод, что спекание частиц оксида церия незначительно влияет на поведение высокочастотной стадии электродной реакции, и предположить, что рост сопротивления высокочастотной стадии связан с особенностями старения частиц оксида церия. К сожалению, в литературе отсутствует информация о поведении оксида церия во времени в близких к нашим условиям (высокие температуры и сильно восстановительные атмосферы с высоким парциальным давлением воды). Однако исходя из общих представлений можно сказать, что скорее всего сегрегация примесных

катионов на границах зерен частиц оксида церия будет приводить к ухудшению транспорта ионов кислорода.

В главе 5 было показано, что сопротивление высокочастотной стадии электродной реакции на Ni-YSZ/CeO₂ электроде существенно ниже, по сравнению со среднечастотным сопротивлением. Следовательно, основным фактором, определяющим глубину старения электрода будет скорость изменения сопротивления именно среднечастотной стадии электродной реакции.

При исследованиях электрохимического поведения никель-керамических электродов от p_{H_2} и p_{H_2O} авторы [259, 391] 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 [60] и с минимумом емкости двойного электрического слоя никелевого электрода (рисунок 6.9). Таким образом, изменение в поведении зависимостей электрохимического поведения никель-керамических электродов при определенной активности кислорода в газовой фазе, наблюдаемое в [259, 391], по всей видимости, обусловлено изменением знака заряда электрода.

На основе данных, приведенных на рисунке 6.9, можно рассчитать зависимость парциального давления воды в газовой смеси H_2+H_2O от температуры, соответствующую потенциалу нулевого заряда никелевого электрода (рисунок 6.10), выше которой электрод будет иметь положительный заряд, ниже - отрицательный. Из рисунка 6.10 следует, что при температуре 900 °С изменение знака заряда электрода с отрицательного на положительный (или наоборот) должно происходить при парциальном давлении кислорода, которое соответствует составу газовой смеси 89% H_2 + 11% H_2O .

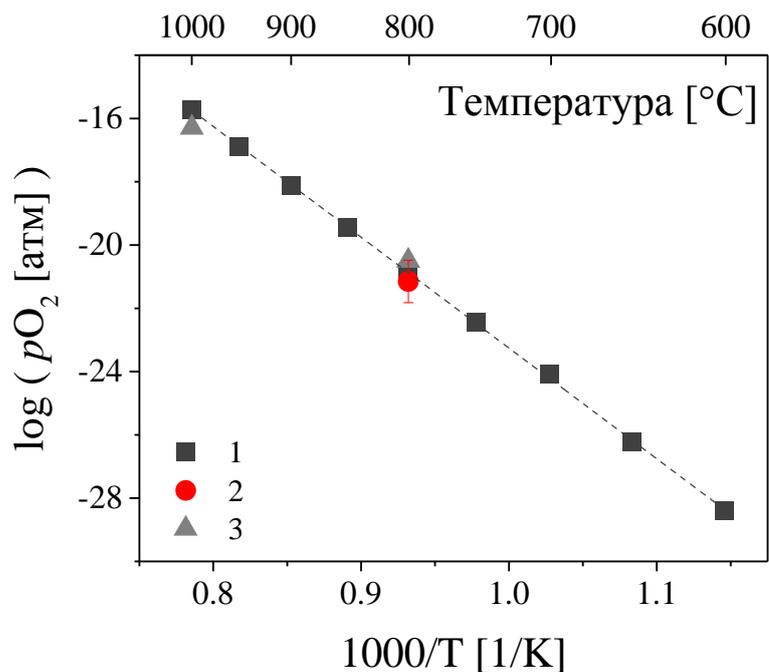


Рисунок 6.9. Температурная зависимость парциального давления кислорода.
 1 - данные, соответствующие потенциалу нулевого заряда никелевого электрода [60],
 2 - данные, соответствующие минимуму емкости двойного электрического слоя
 никелевого электрода [365], 3 - данные, соответствующие точке перегиба
 концентрационной зависимости поляризационного сопротивления никель-керамического
 электрода [259, 391].

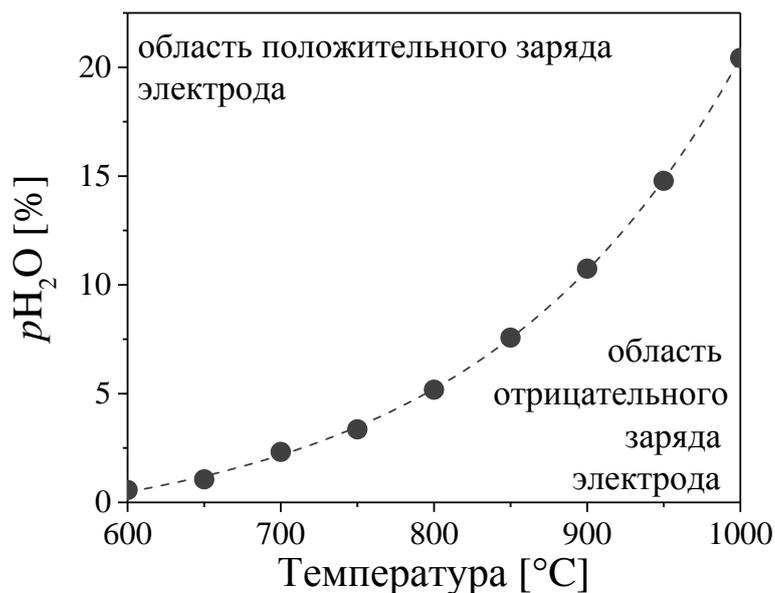


Рисунок 6.10. Температурная зависимость парциального давления воды в газовой смеси
 Н₂+Н₂О при которой происходит смена знака заряда электрода.

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, OH⁻ ионами, о наличие которых на поверхности анода было сказано в разделе 4.4, что и является причиной уменьшения электрохимической активности Ni-YSZ/CeO₂ электрода во времени.

Подтверждением данной гипотезы могут являться результаты исследований Ni-YSZ/CeO₂ электродов в газовых смесях, составы которых приведены в таблица 6.2. Следует отметить, что парциальное давление кислорода в указанных смесях одинаково и составляет около 10⁻¹⁵ атм. при 900 °С.

Таблица 6.2.
Составы газовых смесей.

Газовая смесь	Состав газовой смеси
1	5% H ₂ +16.5% CO ₂ +23.5% H ₂ O+5% CO+50% Ar
2	5% H ₂ +23.5% H ₂ O+71.5% Ar
3	16.5% CO ₂ +5% CO+78.5% Ar

На рисунке 6.11 показаны температурные зависимости R_m для газовых смесей из таблицы 6.2, а также температурная зависимость R_m для смеси 1, которая была получена из данных для тройных смесей 2 и 3 в предположении, что окисление водорода и оксида углерода протекают параллельно и их поляризационные проводимости (т.е. $1/R_m$) можно складывать аддитивно. Тогда сумма R_m в тройных смесях 2 и 3 должна равняться R_m в газовой смеси 1. Из рисунка 6.11 видно, что температурные зависимости R_m Ni-YSZ/CeO₂ электрода в смесях 1 и 2 практически совпадают, тогда как расчетная температурная зависимость для смеси 1 (зависимость 4) лежит ниже экспериментальной. Это указывает на то, что в присутствии водородсодержащих компонентов (H₂, H₂O) углеродсодержащие компоненты (CO, CO₂) вносят незначительный вклад в процесс токообразования. С учетом высказанной выше гипотезы об образовании адсорбционных форм воды на поверхности никеля, скорее всего, именно они ингибируют адсорбцию молекул CO и CO₂.

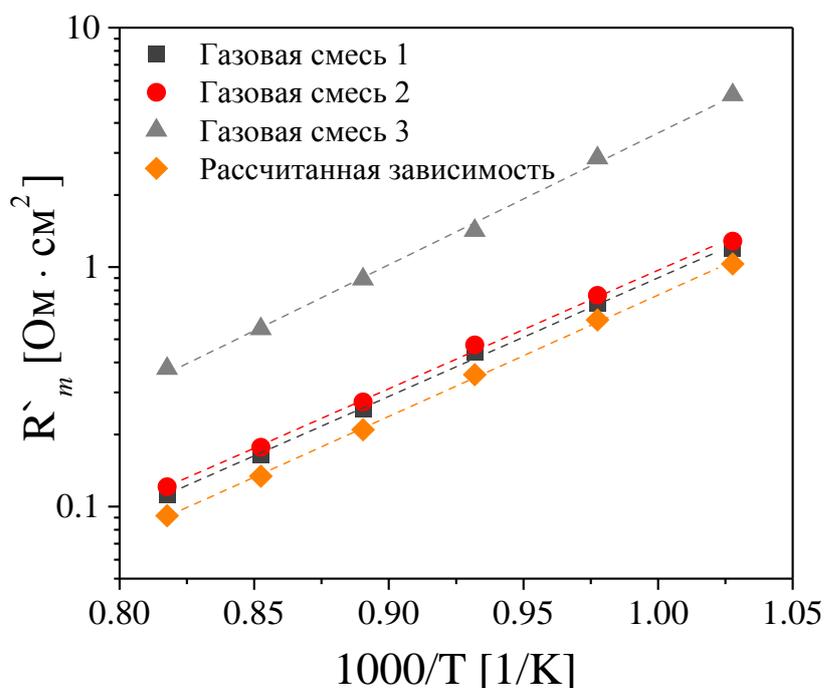


Рисунок 6.11. Температурные зависимости R'_m Ni-YSZ/CeO₂ электрода в различных газовых смесях и рассчитанная для смеси 1 зависимость.

Также одним из подтверждений образования адсорбционных форм воды на положительно заряженном электроде с блокировкой реакционных центров могут служить данные исследований электрохимической активности электродов в зависимости от состава газовой среды H_2+H_2O , приведенные в пятой главе (рисунок 5.14), из которых видно, что при изменении парциального давления воды в газовой фазе от 0.03 до 0.9 атм. происходит расхождение величин R'_m (гистерезис) при прямом и обратном ходе, при этом выдержка образцов перед измерениями не превышала одного часа в каждой газовой среде. Появление данного гистерезиса как раз может быть обусловлено блокировкой реакционных центров прочносвязанными адсорбционными формами воды при положительном заряде электрода. В случае проведения эксперимента в газовых средах H_2+H_2O в меньшем диапазоне изменений парциального давления воды, от 0.03 до 0.45 атм., гистерезис практически отсутствует. Это может говорить о том, что чем глубже смещен равновесный потенциал электрода в область положительного заряда электрода, и чем больше парциальное давление

воды в газовой смеси, тем активнее происходит блокирование активных центров на поверхности анода.

6.3. Реактивация никель-керамического электрода

Рассмотренная выше причина уменьшения электрохимической активности никель-керамических электродов во времени, а именно, ключевая роль потенциала электрода и парциального давления воды в газовой среде, теоретически дает широкие возможности по реактивации электродов. Под реактивацией будем подразумевать возможность уменьшения поляризационного сопротивления электрода после его длительных испытаний в агрессивных атмосферах. Ниже будут рассмотрены два подхода, напрямую связанных с возможностью десорбции частиц, блокирующих активные центры электрода.

6.3.1. Роль катодной поляризации в реактивации никель-керамического электрода

При долговременных испытаниях топливного Ni-SSZ/CeO₂ электрода, аналогичного по своим свойствам рассмотренному выше Ni-YSZ/CeO₂, в атмосфере влажного водорода как при анодной, так и при постоянной катодной поляризациях при 900 °C и плотности тока 0.5 А/см², не было обнаружено существенных изменений перенапряжения электрода во времени (рисунок 6.12). В атмосфере 20% H₂ + 80% H₂O мы также не наблюдали больших изменений в величинах перенапряжения электрода во времени, что не коррелирует с экспериментальными данными, приведенными в разделе 6.2, т.к. вблизи равновесного потенциала электрода в газовых смесях H₂+H₂O при больших парциальных давлениях воды наблюдалась довольно быстрое ухудшение электрохимической активности электрода. При этом стоит отметить, что при анодной поляризации, когда на электроде происходит

окисление водорода и образование воды, его перенапряжение слабо изменяется от времени, в то время как при смене знака поляризации на катодную (в данном случае на электроде происходит электрохимическое разложение воды), в случае атмосферы 20% H₂ + 80% H₂O перенапряжение электрода уменьшается в ходе продолжительных выдержек.

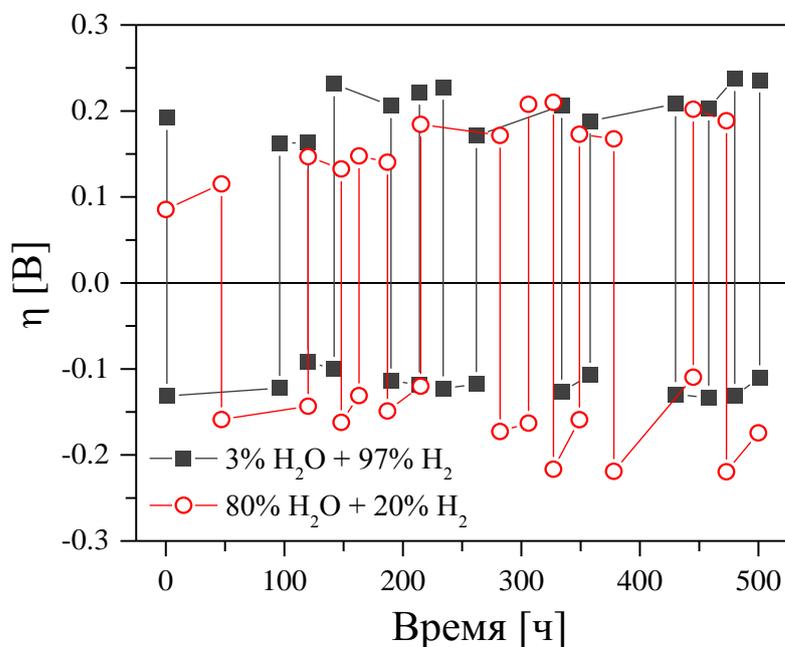


Рисунок 6.12. Временные зависимости перенапряжения Ni-SSZ/CeO₂ электрода при 900 °С и плотности тока 0.5 А/см² в газовых средах H₂ + H₂O и при циклической смене знака поляризации.

На рисунке 6.13 приведены значения потенциала Ni-SSZ/CeO₂ электрода в зависимости от плотности тока, протекающего через электрод. График поделен на четыре области: I и II соответствуют области отрицательного знака заряда электрода, III и IV соответствуют области положительного знака заряда электрода относительно электрода сравнения, I - режим работы Ni-SSZ/CeO₂ электрода в роли катода электролизера, при котором реализуется электровосстановление воды и образование водорода (катодная поляризация), IV - режим работы Ni-SSZ/CeO₂ электрода в роли анода топливного элемента, при котором происходит электроокисление водорода и образование воды (анодная поляризация).

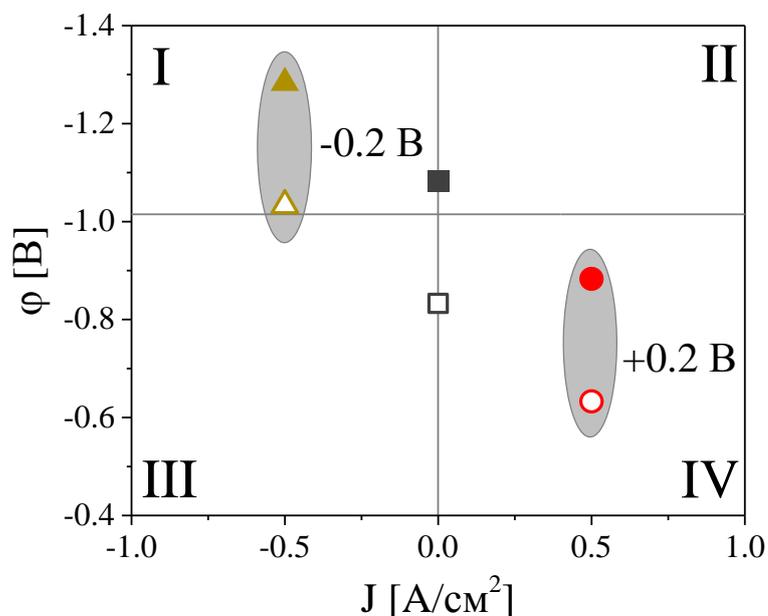


Рисунок 6.13. Зависимости потенциала Ni-SSZ/CeO₂ электрода от плотности тока при 900 °С. Сплошные символы - 3% H₂O + 97% H₂, пустые символы - 80% H₂O + 20% H₂.

Пояснения к римским цифрам даны в тексте.

Вблизи равновесного потенциала электрода, скорости прямой и обратной электродной реакции, которая в общем виде может быть записана уравнением 6.2, равны.



При анодной поляризации, когда равновесие реакции 6.2 смещено в сторону образования воды, а в наших условиях эксперимента при анодной поляризации потенциал Ni-SSZ/CeO₂ электрода находится в области потенциалов при которой электрод имеет положительный заряд (область IV на рисунок 6.13), для протекания реакции по уравнению 6.3



необходима только адсорбированная форма водорода, которая образуется, в основном, на поверхности никеля. Там же, по нашим предположениям, описанным в разделах 4.4 и 6.1, должны находиться адсорбированные гидроксид-ионы, что приводит к заметному ускорению реакции 6.3 и, как следствие, к освобождению адсорбционных центров на

поверхности никеля от OH^- ионов. В связи с чем мы не наблюдаем ухудшения характеристик Ni-SSZ/CeO₂ электрода в газовых смесях 80% H₂O + 20% H₂ при анодной поляризации.

При катодной поляризации, когда равновесие реакции 6.2 смещено влево, происходит электрохимическое восстановление воды. Из рисунка 6.13 видно, что в случае катодной поляризации потенциал электрода находится в области потенциалов, в которой электрод имеет отрицательный знак заряда, что не будет создавать электростатической предрасположенности электрода к избыточной адсорбции на его поверхности гидроксид-ионов. В таком случае, понижение перенапряжения Ni-SSZ/CeO₂ электрода в газовой смеси 80% H₂O + 20% H₂ при длительных выдержках при катодной поляризации можно объяснить диссоциацией по уравнению 6.4 адсорбированных при анодной поляризации OH^- ионов,



что ведет к освобождению активных центров электрода и, как следствие, к реактивации электрода.

6.3.2. Роль термоциклирования в реактивации никель-керамического электрода

Идея термоциклирования для реактивации Ni-SSZ/CeO₂ электрода напрямую исходит из данных, приведенных на рисунке 6.10. Суть ее заключается в том, чтобы после длительных выдержек электрода в области потенциалов, в которой электрод имеет положительный заряд, произвести смену знака заряда электрода.

На рисунке 6.14 показаны зависимости поляризационного сопротивления Ni-SSZ/CeO₂ электрода вблизи равновесного потенциала от времени выдержки в смесях H₂+H₂O. В начале долговременных испытаний была выбрана температура 600 °С, а в качестве исследуемой атмосферы был выбран водород без дополнительного увлажнения. Как видно, в этих условиях в течение 200 часов характеристики электрода не изменились.

При переходе к влажному (3% H₂O) водороду не происходит резких изменений поляризационного сопротивления электрода во времени. После увеличения парциального давления воды до 0.7 атм. с последующей выдержкой активность Ni-SSZ/CeO₂ электрода уменьшилась почти в пять раз примерно за 150 часов. При последующем переходе во влажный водород, скорость “старения” электрода существенно замедлилась.

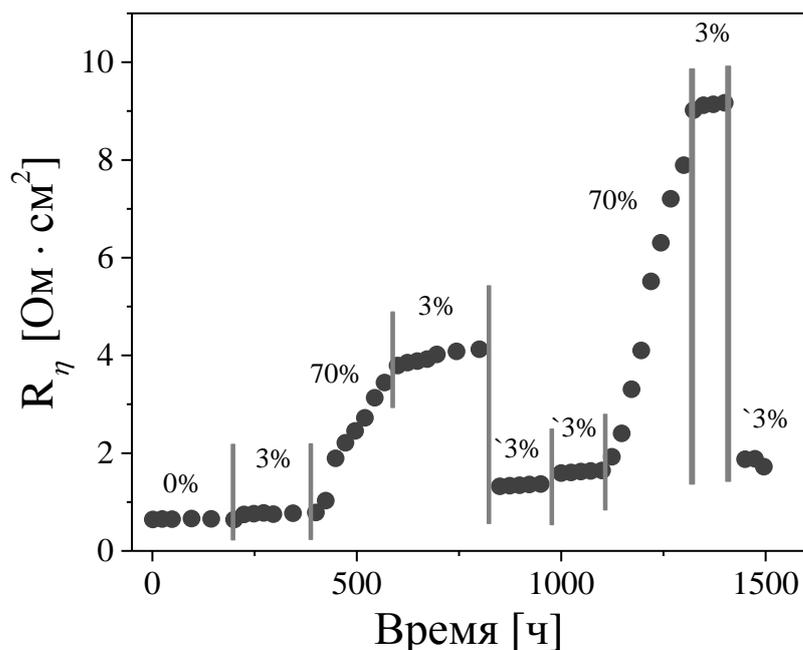


Рисунок 6.14. Временная зависимость поляризационного сопротивления Ni-SSZ/CeO₂ электрода вблизи равновесного потенциала в смесях H₂+H₂O при 600 °C.

Символ ` обозначает, что перед этим шагом образец был переведен во влажный водород, нагрет до 900 °C и выдержан при 900 °C в течении суток с последующим охлаждением до 600 °C. Проценты показывают содержание воды в H₂+H₂O.

После 825 часов испытаний был произведен нагрев образца до температуры 900 °C в атмосфере влажного водорода с последующей выдержкой при данных условиях в течение 24 часов и с последующим охлаждением до 600 °C. После такого термоцикла поляризационное сопротивление Ni-SSZ/CeO₂ электрода уменьшилось, но его величина осталась выше исходной. После последующей выдержки образца во влажном водороде в

течение 180 часов и повторного цикла нагрев-выдержка-охлаждение поляризационное сопротивление снова немного возросло.

Попробуем объяснить полученные зависимости с точки зрения потенциала нулевого заряда никелевого электрода и роли знака заряда электрода. При 600 °С в атмосфере влажного водорода равновесный потенциал Ni-SSZ/CeO₂ электрода находится в более положительной области относительно потенциала нулевого заряда (рисунок 6.15), т.е. в данных условиях электрод имеет положительный заряд, однако уменьшение электрохимической активности в данных условиях не наблюдается. По всей видимости решающее значение имеет степень удаления равновесного потенциала электрода от потенциала нулевого заряда.

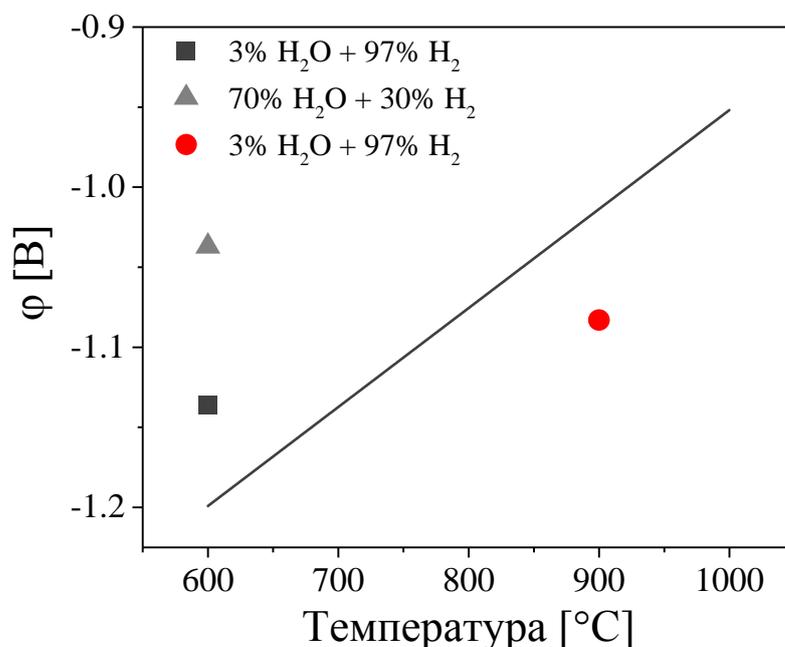


Рисунок 6.15. Линия - рассчитанная из данных показанных на рисунке 6.10 температурная зависимость потенциала нулевого заряда никелевого электрода. Символы - равновесные потенциалы Ni-SSZ/CeO₂ электрода в условиях экспериментов с рисунка 6.14.

В газовой среде с парциальным давлением воды 0.7 атм. при 600 °С электрод приобретает положительный заряд, существенно удаленный от потенциала нулевого заряда (примерно на 170 мВ), что приводит к адсорбции отрицательно заряженных ионов OH⁻ на

его поверхности, что ведет к росту поляризационного сопротивления. После выдержки в атмосфере с парциальным давлением воды 0.7 атм. и при переходе во влажный водород, старение электрода замедляется, т.к. адсорбция OH^- прекращается, однако, десорбции OH^- не происходит, это видно по отсутствию роста активности электрода. Связано это, по всей видимости, с тем, что во влажном водороде при 600 °С электрод имеет слабый положительный заряд.

После 825 часов испытаний был выполнен нагрев образца до 900 °С во влажном водороде и выполнена выдержка при этой температуре в течение 24 часов с последующим охлаждением до 600 °С. Как видно (рисунок 6.14), после термоцикла активность электрода возросла. Наиболее вероятной причиной такого поведения является смена знака заряда электрода с положительного на отрицательный (рисунок 6.15). При переходе в область с отрицательным зарядом, силы электростатического притяжения перестают удерживать OH^- ионы и они становятся активны в отношении реакции 6.3. При последующей выдержке образца при 600 °С в смеси $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ с парциальным давлением воды 0.7 атм. также наблюдалось заметное ухудшение его характеристик, и выполненный повторно цикл нагрева-выдержки-охлаждения опять привел к увеличению активности электрода.

Полученные микрофотографии образца после данного эксперимента показали отсутствие дефектов границы электрод/электролит (рисунок 6.16).

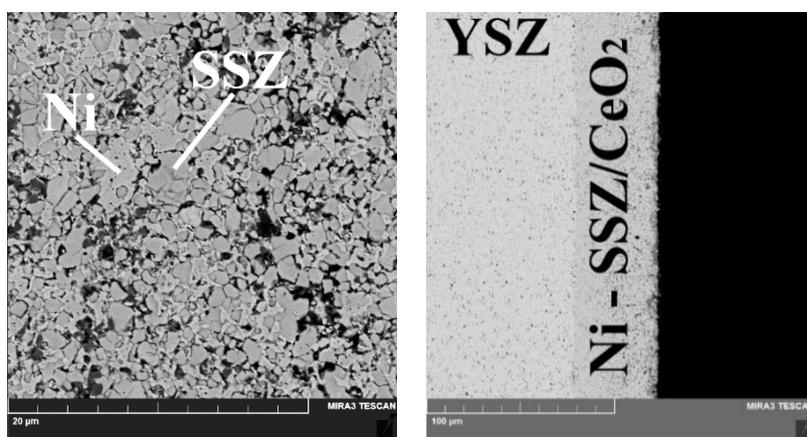


Рисунок 6.16. Микрофотографии поверхности Ni-SSZ/CeO₂ электрода, а также границы электрод/электролит образца после долговременных испытаний с термоциклированием.

6.4. Выводы по главе 6

В настоящей главе приведены результаты долговременных испытаний электрохимической активности модифицированных оксидом церия никель-керамических электродов в газовых средах $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}+\text{CO}_2$ и $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}+\text{CO}_2+\text{Ar}$.

Показано, что в газовых смесях $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ скорость деградации электрохимической активности никель-керамического электрода, модифицированного оксидом церия, резко возрастает при парциальном давлении воды больше 0.45 атм. Установлено, что скорость уменьшения электрохимической активности электрода в смеси 10%CO + 90%CO₂ заметно меньше, чем в смеси 10%Н₂ + 90%Н₂О. Обнаружена высокая скорость деградации активности электрода в газовых смесях $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}+\text{CO}_2+\text{Ar}$ при относительно невысоком парциальном давлении воды, 0.23 атм. Полученные закономерности объяснены адсорбцией OH^- ионов на активных центрах электрода при его потенциале более положительном относительно потенциала нулевого заряда никелевого электрода.

Установлено, что при длительных испытаниях никель-керамического электрода, модифицированного оксидом церия, в газовой смеси 20%Н₂ + 80%Н₂О при катодной поляризации его активность изменяется незначительно, что объяснено диссоциацией OH^- ионов на поверхности электрода.

Предложены способы увеличения электрохимической активности никель-керамических электродов после их длительных испытаний в атмосферах с высоким парциальным давлением воды, заключающиеся в термоциклировании электродов с параллельным уменьшением парциального давления воды в газовой фазе или воздействии катодной поляризации. Данные подходы основаны на изменении знака заряда электрода с положительного на отрицательный, что приводит к десорбции OH^- ионов с активных центров электрода.

ГЛАВА 7

НЕСУЩИЕ Ni-КЕРАМИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОДЫ: ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА, ДЕГРАДАЦИЯ СОПРОТИВЛЕНИЯ И МИКРОСТРУКТУРЫ ВО ВРЕМЕНИ

Тенденции к снижению рабочих температур твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) с традиционных 900 °С до умеренно высоких значений 600–700 °С требуют разработки новых технологий и подходов к формированию компонентов ТОТЭ. Одним из таких подходов является изготовление тонкопленочных (как правило, 10–30 мкм) электролитных слоев, что позволяет колоссально снизить потери мощности ТОТЭ за счет уменьшения омического сопротивления элемента. Особенность изготовления тонкопленочного электролита связана с необходимостью его формирования на несущем слое. В случае твердооксидных топливных элементов в подавляющем большинстве случаев формирование пленочного электролита происходит на несущем никель-керамическом электроде большой толщины [392–394], как правило около 0.5–1 мм, что более чем на порядок больше толщин электродов, рассмотренных в главах 4–6. Также отметим, что несущие никель-керамические электроды являются хорошим модельным объектом для изучения деградационных процессов, что связано с возможностью получения высокого контраста между фазами никеля и керамики при проведении микроскопических исследований с последующим анализом микроструктуры несущего электрода.

В настоящей главе рассмотрены подходы к варьированию некоторых технологических параметров 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).

7.1. Влияние условий формирования несущих никель-керамических электродов на их функциональные характеристики

В качестве методов синтеза никель-керамических порошков состава 56% NiO + 44% YSZ (здесь и далее в главе указаны массовые проценты) были использованы классический твердофазный метод и метод сжигания нитратов с использованием глицина в качестве топлива.

Получение порошков методом сжигания проводили тремя способами (таблица 7.1):

- сжигание смеси, содержащей все компоненты электрода в виде азотнокислых солей в стехиометрическом соотношении;
- предварительный синтез методом сжигания порошка YSZ электролита и его смешивание с раствором нитрата никеля и глицина с последующим инициированием реакции горения, в результате которой на поверхности частиц YSZ происходило формирование частиц оксида никеля;
- 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 инициированием реакции горения, в результате которой поверхность обедненного порошка покрывалась частицами оксида никеля.

Таблица 7.1.

Способы получения NiO-YSZ порошков и их условные обозначения.

Способ получения порошка 56% NiO + 44% YSZ	Обозначение
Керамический (твердофазный)	NiO(Ni)-YSZ _(crm)
Сжигание	NiO(Ni)-YSZ _(c.s.)
Сжигание (с предварительным синтезом YSZ)	NiO(Ni)-YSZ _(YSZ c.s.)
Сжигание (с предварительным синтезом 28%NiO+72% YSZ)	NiO(Ni)-YSZ _(1/2 NiO c.s.)

Дифрактограммы композитных порошков, полученных методами сжигания, показаны на рисунке 7.1. Видно отсутствие примесных фаз, что говорит о полноте протекания химической реакции в отношении формирования YSZ электролита. Для композитного порошка, приготовленного твердофазным методом, рентгенограмму приводить неуместно, так как в данном случае речь о синтезе не идет, поскольку композитный порошок изготавливается смешиванием готовых и аттестованных порошков NiO и YSZ.

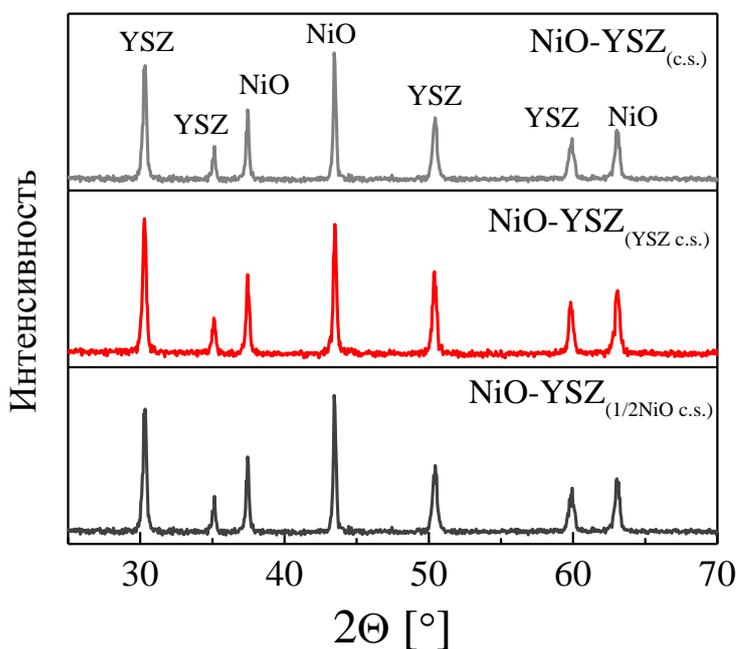


Рисунок 7.1. Дифрактограммы композитных NiO-YSZ порошков, приготовленных методами сжигания.

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% для NiO-YSZ_(сrm) и 57-62% для образцов, приготовленных из порошков, полученных методами сжигания. Ухудшение упаковки частиц, т.е. большая пористость, в последнем случае может быть объяснена различной морфологией частиц NiO-YSZ порошков рисунок 7.2.

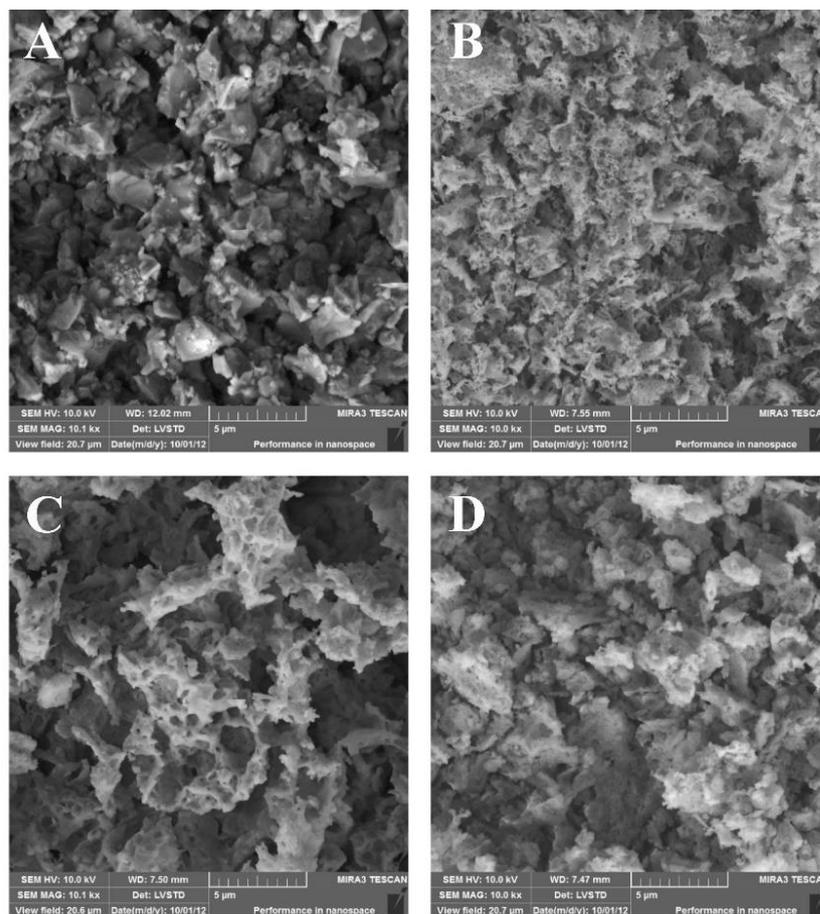


Рисунок 7.2. Микрофотографии NiO-YSZ порошков, полученных разными способами:

A - NiO-YSZ_(crm), B - NiO-YSZ_(c.s.), C- NiO-YSZ_(YSZ c.s.), D - NiO-YSZ_(1/2NiO c.s.)

Как видно на рисунке 7.2, порошок, полученный по керамической технологии, имеет выраженные границы между частицами, тогда как порошки, полученные методами сжигания, представляют собой подобие губки, что, по всей видимости, и мешает образованию плотной упаковки при их прессовании. Однако способность к спеканию (т.е. $d\varepsilon/dT$, где ε - пористость, а T - температура) у таких образцов заметно выше (рисунок 7.3). Видно, что с увеличением температуры спекания, разница в пористости между NiO-YSZ_(crm) и NiO-YSZ_(c.s.) образцами сокращается. Из рисунка 7.3 также следует, что с увеличением температуры спекания пористость образцов уменьшается, а введение порообразователя (в данной работе в качестве порообразователя был использован высокочистый графит) ведет к ее увеличению.

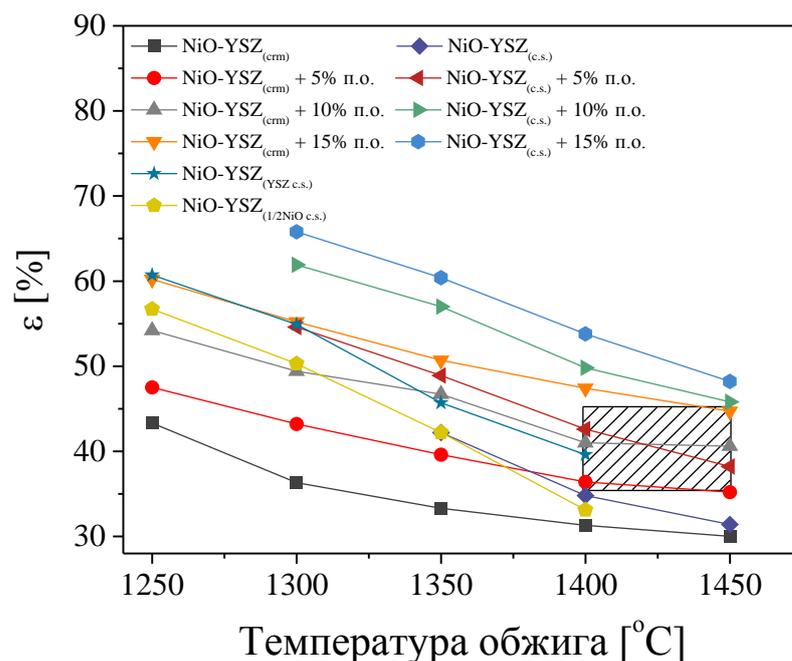


Рисунок 7.3. Зависимости пористости NiO-YSZ образцов от температуры спекания, количества порообразователя (п.о.) и способа изготовления NiO-YSZ порошков. Выделенная область показывает оптимальную пористость (35-45 %) при высоких температурах спекания.

Как было сказано во введении к данной главе, несущие никель-керамические электроды рассматриваются как несущие слои для последующего формирования на их поверхности тонких слоев электролита, что выдвигает ряд требований к условиям изготовления несущих электродов. Во-первых, температура формирования несущего никель-керамического электрода должна быть довольно высока, как правило, 1400 °C и выше, что обусловлено последующим высокотемпературным обжигом электролитного слоя для достижения его газоплотного состояния. Во-вторых, оптимальный уровень пористости, который одновременно должен обеспечивать и механическую прочность несущего электрода, и не препятствовать транспорту газообразных веществ. Считается, что оптимальный уровень пористости находится на уровне 35-45%. При керамическом способе изготовления NiO-YSZ порошков необходимая пористость электрода при температурах

спекания 1400-1450 °С достигается при введении 10-15 мас.% порообразователя. В случае NiO-YSZ_(YSZ c.s.) порошков, появляется возможность полностью отказаться от использования порообразователя или свести его содержание к минимуму.

При восстановлении NiO-YSZ образцов их пористость увеличивается за счет разницы удельных объемов NiO и Ni, но сам образец практически не изменяет своего объема из-за керамической компоненты. Представляется возможным рассчитать относительное увеличение пористости Δε после восстановления образцов от исходной пористости по уравнению 7.1:

$$\Delta \varepsilon = \left(\frac{\varepsilon_{red} - \varepsilon_{ox}}{\varepsilon_{ox}} \right) \cdot 100, \quad (7.1)$$

где ε_{red (ox)} пористость образцов в восстановленном (окисленном) состоянии.

На рисунке 7.4. показаны относительные изменения пористости NiO-YSZ образцов после восстановления от исходной пористости. Видно, что независимо от способа изготовления исходных порошков, количества порообразователя и температуры спекания экспериментальные значения Δε хорошо согласуются с расчетными, что говорит о полном восстановлении оксида никеля до металла даже для образцов с наименьшей пористостью в окисленном состоянии.

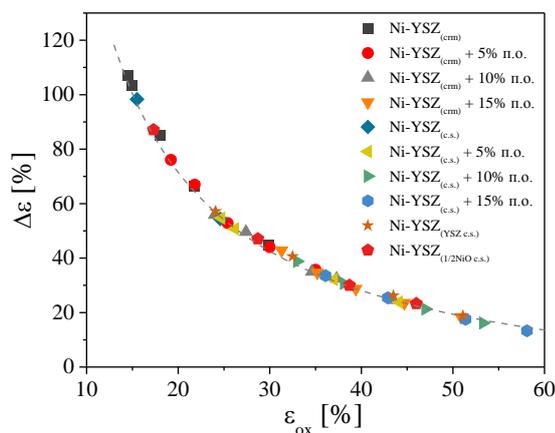


Рисунок 7.4. Относительное изменение пористости NiO-YSZ образцов после восстановления от исходной пористости. Пунктирная линия - рассчитанная по уравнению 7.1 зависимость.

Измерение коэффициента термического расширения NiO-YSZ образцов, спеченных при 1400 °С показало, что его величина слабо зависит от количества порообразователя и от способа изготовления исходных порошков (таблица 7.2).

Таблица 7.2.

Коэффициенты термического расширения (КТР) NiO-YSZ образцов.

Образец	КТР · 10 ⁻⁶ [1/К]
NiO-YSZ _(crm)	11.9
NiO-YSZ _(crm) + 15% п.о.	12.2
NiO-YSZ _(c.s.)	11.9
NiO-YSZ _(YSZ c.s.)	12.5
NiO-YSZ _(1/2 NiO c.s.)	12.2

Столь высокое внимание, уделяемое пористости несущего никель-керамического электрода, связано в первую очередь с тем, что она определяет одну из основных функциональных характеристик несущего анода - газопроницаемость.

Значения коэффициентов газопроницаемости Ni-YSZ электродов в восстановленном состоянии и спеченных при температуре 1400 °С, показаны на рисунке 7.5. Видно, что независимо от способа получения NiO-YSZ порошков, значения газопроницаемости от пористости можно описать одной зависимостью.

Поскольку коэффициент газопроницаемости анода связан с его пористостью, размерами пор, их извилистостью и распределением по объему, представляется возможным оценить плотность предельного диффузионного тока (I_{diff}) без модельных представлений о микроструктуре электрода как

$$I_{diff} = \frac{2 \cdot F \cdot K \cdot P_i}{\eta \cdot h \cdot V} \quad , \quad (7.2)$$

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

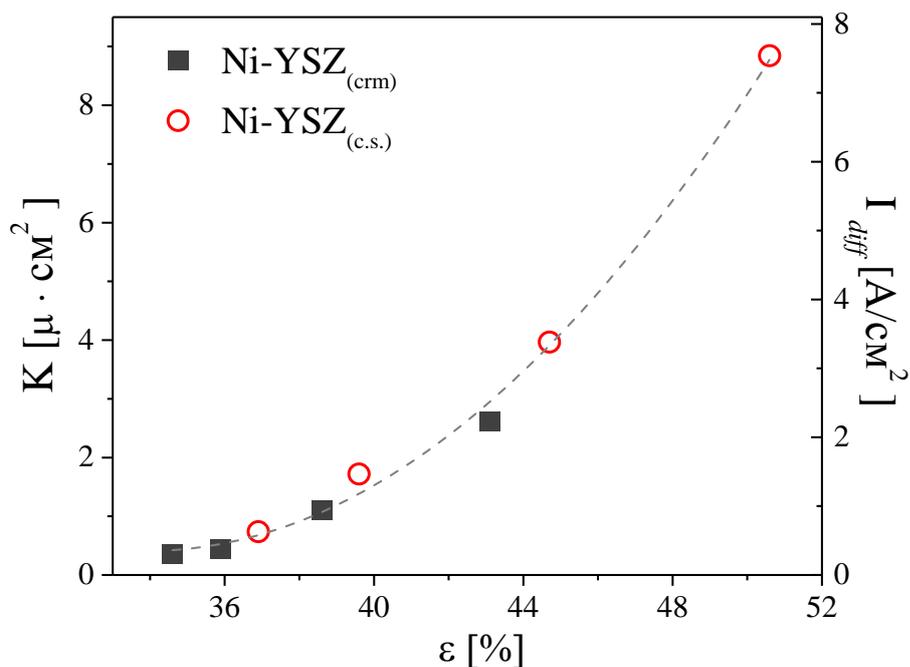


Рисунок 7.5. Измеренные коэффициенты газопроницаемости и рассчитанные по уравнению 7.2 значения предельного диффузионного тока в зависимости от пористости Ni-YSZ электродов.

Для расчетов предельного диффузионного тока по уравнению 7.2 для газовой смеси газопроницаемости K , величину h брали равную толщине электрода (1 мм), а вязкость газовой смеси рассчитывали исходя из объемных долей компонентов и значений вязкостей воды и водорода (при 900 °С вязкость водорода и воды равны $4.15 \cdot 10^{-5}$ и $2.23 \cdot 10^{-5}$ Па·с, соответственно). Результаты расчетов показаны на рисунке 7.5. Видно, что при пористости 40-50% рассчитанная величина предельного диффузионного тока лежит в диапазоне от 1.7 до 7.6 А/см². При пористости ниже 38% рассчитанный предельный диффузионный ток составляет менее 1 А/см². 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.

Следует отметить, что рассчитанный по закону Фика (уравнение 7.3) предельный диффузионный ток составил около 179 А/см², что существенно превышает рассчитанные значения по уравнению 7.2.

$$I_{diff} = \frac{2 \cdot F \cdot D_{AB} \cdot \Delta C}{h}, \quad (7.3)$$

где D_{AB} - коэффициент взаимной диффузии газовой смеси (при 900 °С $D_{AB} = 8.95$ см²/с, см. таблицу 5.3), ΔC - изменение концентрации водорода, в случае предельного диффузионного тока $\Delta C = C$, h - толщина диффузионного слоя.

Столь существенные различия в рассчитанных значениях связаны с тем, что в 7.3 никак не учитывается микроструктура электрода, т.е. полученные 179 А/см² это значения предельного диффузионного тока при величине пористости электрода, стремящейся к 100%. Если принять во внимание экспоненциальный характер зависимости, показанной на рисунке 7.5, рассчитанные по 7.3 значения I_{diff} кажутся вполне правдоподобными.

В случае твердооксидных топливных элементов с пленочным электролитом, несущий электрод должен обладать электропроводностью, существенно превышающей электропроводность тонкопленочного электролита при рабочих условиях ТОТЭ, чтобы омическое сопротивление электрода не оказывало заметного влияния на мощностные характеристики ТОТЭ. Зная величину электропроводности YSZ электролита, около 0.1 См/см при 900 °С, несложно оценить падение напряжения на нем. При плотности тока 1 А/см² и толщине электролита 10 мкм оно составит 0.01 В. Для того, чтобы падение напряжения на несущем электроде толщиной 1 мм из-за его омического сопротивления было на порядок ниже, чем на электролите, его электропроводность должна составлять около 100 См/см при 900 °С. Как несложно предположить, с увеличением толщины пленочного электролита, допустим, в два раза, падение напряжения на нем так же возрастет вдвое и, следовательно, требование к величине электропроводности несущего электрода снизится также в два раза.

Измеренные значения электропроводности электродов в восстановленном состоянии при комнатной температуре указывают на то, что независимо от способа изготовления NiO-YSZ порошков и количества порообразователя электропроводность анодов возрастает с увеличением температуры спекания (рисунок 7.6). При этом характер зависимостей для Ni-сжигания, различен. Это связано со способностью к спеканию порошков, полученных различными способами, о чем говорилось ранее.

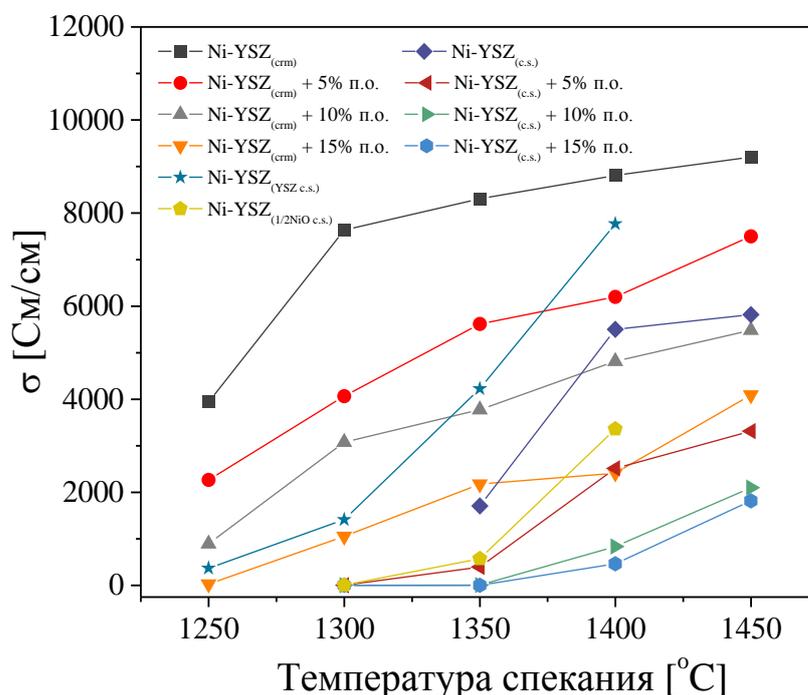


Рисунок 7.6. Зависимости электропроводности Ni-YSZ электродов от температуры спекания, количества порообразователя (п.о.) и способа изготовления NiO-YSZ порошков.

Измерения выполнены при 25 °С.

Видно, что электропроводность Ni-YSZ_(сrm) электрода при одинаковой температуре спекания и количестве порообразователя всегда превышает электропроводность Ni-YSZ_(с.s.) электрода. Модификация метода сжигания для получения NiO-YSZ порошков приводит к заметному изменению электропроводности. При высоких температурах спекания электропроводность Ni-YSZ_(YSZ c.s.) электрода соизмерима с проводимостью Ni-YSZ_(сrm) и

заметно превышает значения электропроводности для Ni-YSZ_(c.s.) и Ni-YSZ_(1/2NiO c.s.). Это связано с тем, что при оседании частиц оксида никеля на поверхности YSZ электролита (см. способы получения порошков методом сжигания) при последующем прессовании и спекании порошков образуется хорошо развитый контакт между металлическими частицами в объеме электрода, поскольку большая часть никеля находится на поверхности YSZ электролита. Низкая электропроводность Ni-YSZ_(1/2NiO c.s.) электрода связана с тем, что в промежуточном продукте (28% NiO + 72% YSZ) оксид никеля не образует непрерывного контакта и добавление дополнительных 28% NiO оказывается недостаточным для полноценной перколяции оксида никеля в объеме электрода. Полученные величины электропроводности хорошо соотносятся с данными по пористости (таблица 7.3). В целом, все исследованные образцы при температуре спекания 1450 °С имеют достаточную электропроводность и близкую к оптимальной пористость для их практического использования в качестве несущих анодов ТОТЭ.

Таблица 7.3

Значения электропроводности никель-керамических электродов в восстановленном состоянии при различных способах изготовления NiO-YSZ порошков, температуры спекания и количества порообразователя (п.о.). Измерения выполнены при 25 °С.

Образец	Мас.% п.о.	Электропроводность [См/см] и пористость [%] (указана в скобках) электродов.				
		1250 °С	1300 °С	1350 °С	1400 °С	1450 °С
Ni/YSZ _(сrm)	0	3936 (43)	7633 (36)	8307 (33)	8809 (31)	9203 (30)
	5	2265 (48)	4065 (43)	5618 (40)	6203 (37)	7501 (35)
	10	897 (54)	3076 (49)	3774 (47)	4812 (41)	5487 (39)
	15	25 (60)	1053 (55)	2174 (51)	2417 (47)	4094 (44)
Ni/YSZ _(c.s.)	0	-	-	1706 (42)	5521 (35)	5816 (32)
	5	-	0* (55)	392 (49)	2517 (41)	3314 (39)
	10	-	0* (62)	6 (57)	833 (50)	2132 (46)
	15	-	0* (66)	0* (60)	464 (54)	1823 (42)
Ni/YSZ _(YSZ c.s.)	0	369 (51)	1412 (55)	4226 (46)	7731 (40)	-
Ni/YSZ _(1/2NiO c.s.)	0	0* (56)	4 (50)	569 (43)	3359 (33)	-

- измерения не проводились

* сопротивление образца превышало 10⁹ Ом

7.2. Долговременные испытания несущих никель-керамических электродов

На стабильность омического сопротивления несущих никель-керамических анодов ТОТЭ может оказывать влияние множество факторов: внешние условия, фазовый и химический состав композиционного материала, параметры микроструктуры и др. Анализ влияния большого количества факторов на сопротивление исследуемых электродов в течение многих тысяч часов эксперимента затруднителен без оптимизации количества экспериментов. Рассмотрим подход к выбору условий проведения долговременных испытаний.

7.2.1. Планирование эксперимента

При проведении долговременных испытаний, результаты которых будут приведены ниже, регистрируемыми характеристиками являлись сопротивление электрода и его микроструктура, а факторами эксперимента, т.е. изменяемыми внешними условиями, являлись ток, температура, парциальное давление воды в смеси $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ и скорость потока газовой смеси $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$.

Для непрерывного мониторинга сопротивления электродов во времени, через исследуемый образец необходимо непрерывно пропускать электрический ток той или иной величины, что также может повлиять на изменения характеристик электрода во времени. В связи с этим, на начальном этапе планирования эксперимента были проведены исследования, заключающиеся в постоянной регистрации сопротивления образца при непрерывном пропускании через него тока и при пропускании тока только в процессе регистрации сопротивления (один раз в 333 часа). Как показали результаты экспериментов, непрерывное пропускание тока через образец практически не влияет на скорость изменения электропроводности несущего никель-керамического анода в атмосфере влажного (3 об.%)

водорода (рисунок 7.7). В связи с этим, при дальнейшем планировании условий эксперимента мы предполагали, что постоянное пропускание тока через образец не оказывает существенного влияния на деградационные процессы.

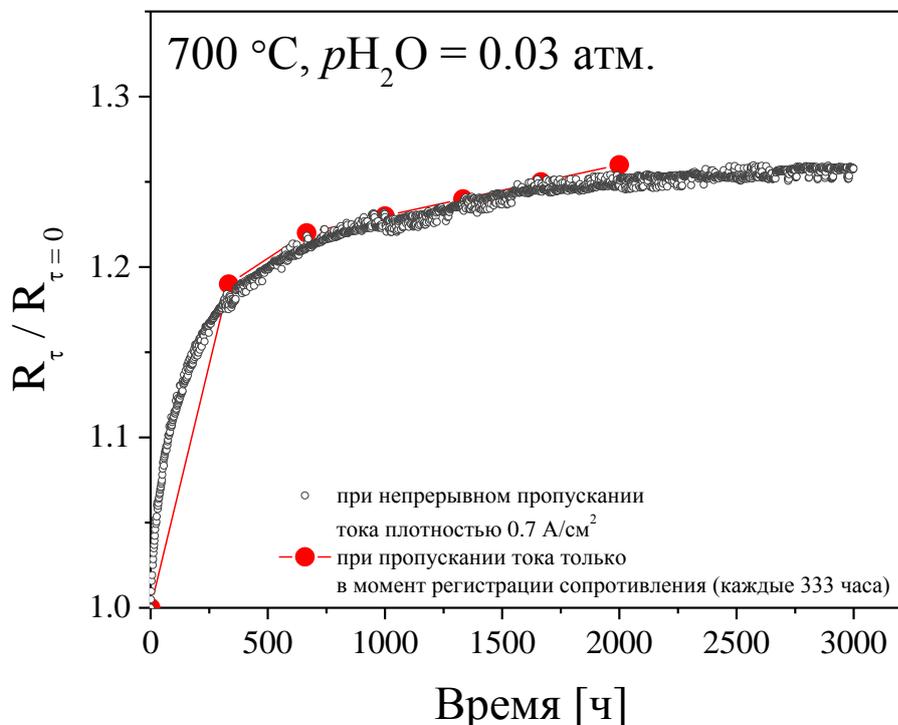


Рисунок 7.7. Временные зависимости относительного сопротивления никель-керамического электрода при непрерывном пропускании через электрод тока плотностью 0.7 А/см² и при пропускании тока только в момент регистрации сопротивления.

Рассмотрим далее трехфакторный план эксперимента, предложенный д.х.н. Ананьевым М.В. при выполнении с диссертантом совместных исследований. Данный план в координатах XYZ может быть представлен в виде куба. При этом каждому фактору задается по два уровня значений, каждый из которых находится в вершинах куба, т.е. всего восемь значений. Помимо этого, были рассмотрены дополнительные значения факторов, лежащих как внутри, так и за пределами куба. При планировании эксперимента в качестве основных значений факторов эксперимента были выбраны: температура 700 и 800 °C, парциальные давления воды 0.03 и 0.8 атм. и скорости потока газовой смеси 1 и 5 л/ч (рисунок 7.8). Для набора статистической информации о поведении сопротивления и об

изменениях микроструктуры несущих никель-керамических электродов в каждом эксперименте исследования начинали на шести идентичных образцах с промежуточными охлаждениями и извлечением двух образцов через 300, 1000 и 3000 часов испытаний для микроскопического и рентгенофлуоресцентного анализов.

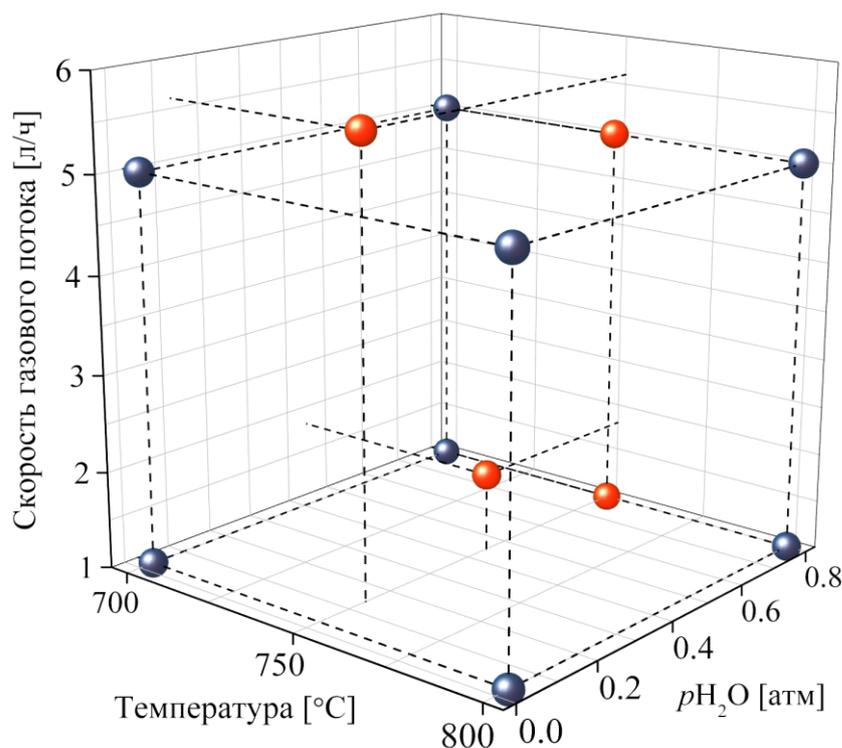


Рисунок 7.8. Графическое представление трехфакторного плана эксперимента.

7.2.2. Поведение сопротивления никель-керамических электродов во времени

Первые долговременные испытания были выполнены при одинаковом составе газовой смеси H_2+H_2O с парциальным давлением воды 0.8 атм. и при скорости потока газовой смеси 5 литров в час, но при разных температурах: 700, 750 и 800 °C (рисунок 7.9). Отметим, что в экспериментах со столь высоким парциальным давлением воды нами ожидалось наибольшие деградационные явления в никель-керамических образцах и наибольшие изменения их сопротивления, что было обусловлено полученными ранее данными по поведению электрохимической активности электродов (глава 6). Однако,

вопреки нашим ожиданиям, относительное изменение сопротивления образцов по истечении 3000 часов эксперимента составило около 25%, что существенно ниже по сравнению с изменением поляризационного сопротивления никель-керамических электродов при их длительных выдержках в атмосферах с высоким парциальным давлением воды (см. рисунок 6.1). Также было отмечено, что даже незначительное снижение температуры, приводит к резкому увеличению стабильности сопротивления образцов во времени. Так, при 750 °С за 3000 часов испытаний, сопротивление образцов возросло примерно на 5%, а при 700 °С всего на 3%.

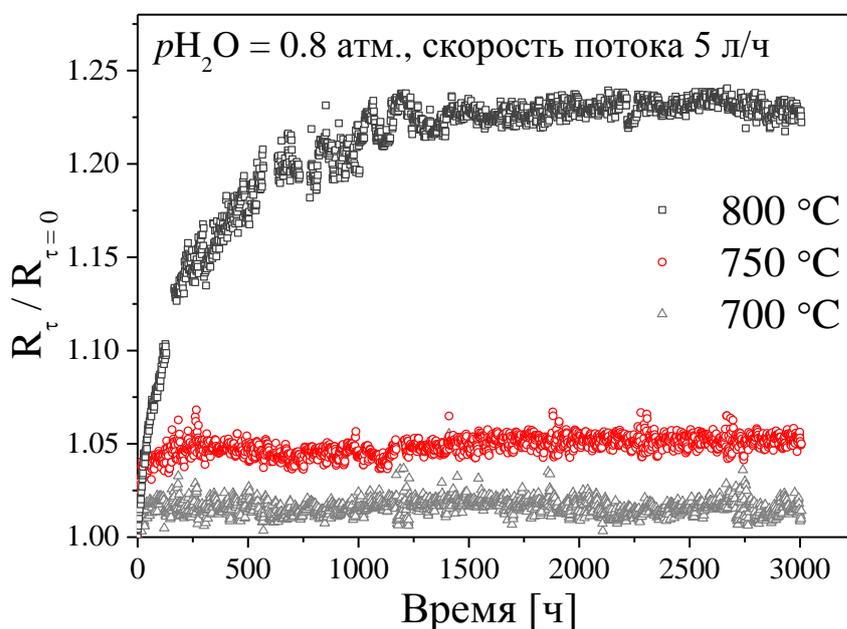


Рисунок 7.9. Временные зависимости относительного сопротивления электрода при различных температурах в смеси 20% H₂ + 80% H₂O.

Следующие долговременные исследования были выполнены в диагонально-противоположных условиях (см. рисунок 7.8), а именно при минимальной влажности водорода (0.03 атм.) и скорости потока газовой смеси 1 л/ч. Результаты испытаний показали, что наблюдается обратная тенденция в изменении электропроводности образцов от температуры испытаний, а именно, большее изменение относительного сопротивления при понижении температуры (рисунок 7.10). Также была отмечена примерно такая же

глубина изменения сопротивления при 800 °С, как и в случае газовой смеси с парциальным давлением воды 0.8 атм. и скоростью потока газа 5 л/ч. Это однозначно показало, что природа процессов, приводящих к изменению омического сопротивления никель-керамических электродов во времени, существенно отличается от природы явлений, обуславливающих ухудшение электрохимической активности никель-керамических электродов (см. главу 6).

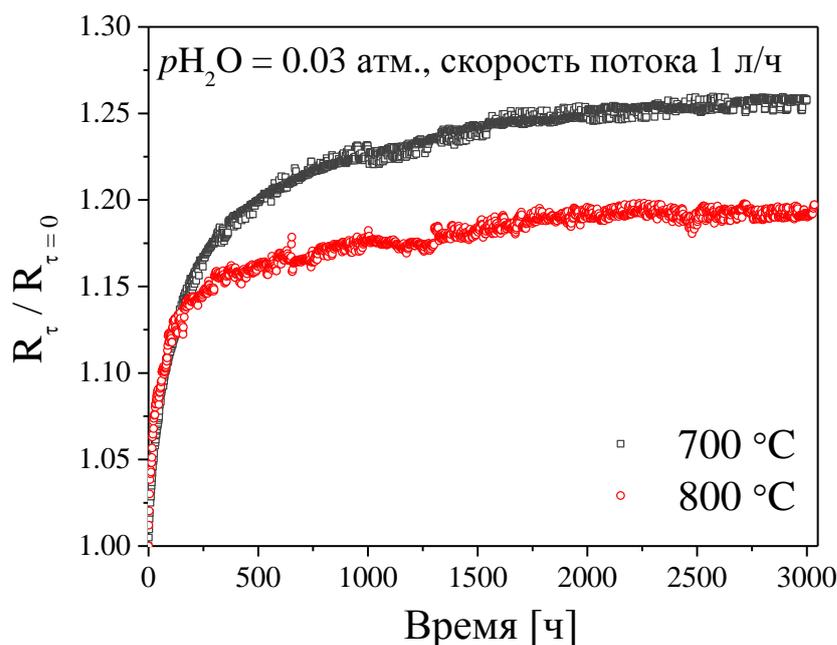


Рисунок 7.10. Временные зависимости относительного сопротивления несущих никель-керамических электродов при различных температурах в атмосфере влажного водорода.

Из характера временных зависимостей, приведенных на рисунок 7.9 и 7.10, 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:

$$\frac{R_{\tau}}{R_{\tau=0}} = R_{\tau \rightarrow \infty} - A \cdot e^{(-\tau/\tau_1)} - B \cdot e^{(-\tau/\tau_2)}, \quad (7.4)$$

где $R_{\tau \rightarrow \infty}$ - сопротивление, которое образец будет иметь при полном завершении деградиационных процессов, А и В - предэкспоненциальные множители, равные

парциальным значениям изменения сопротивления во времени за счет 1-го и 2-го деградационных процессов, соответственно, а τ_1 и τ_2 - характерные времена 1-го и 2-го деградационных процессов, соответственно, практически во всех случаях показывает намного более точный результат при фитинге экспериментальных данных (рисунок 7.11).

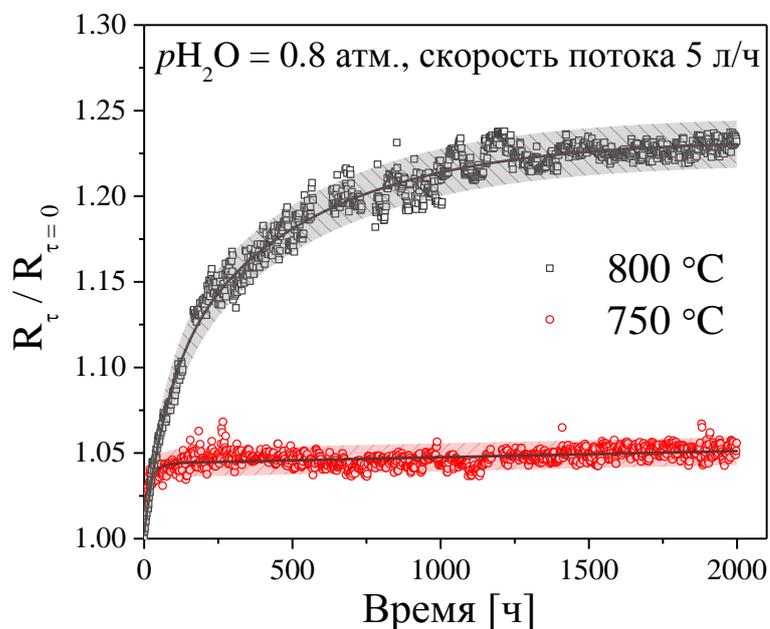


Рисунок 7.11. Пример обработки экспериментальных данных уравнением затухающей экспоненты второго порядка. Цветные поля на рисунке показывают 95% доверительные интервалы описания экспериментальных данных уравнением 7.4.

Принимая во внимание хорошую точность описания экспериментальных данных уравнением 7.4, что дополнительно подтверждается высокими факторами корреляции, около 0.97, были выполнены аппроксимации полученных экспериментальных зависимостей на начальных временных участках различной протяженности (рисунок 7.12). Подобный подход к анализу данных выполнен с целью сокращения временных затрат на проведение долговременных испытаний. Как показали результаты такого анализа, с высокой достоверностью определить “предельное” значение сопротивления можно уже после 1000 часов испытаний. В случае, когда экспериментальная зависимость имеет более быстрый выход на насыщение вполне достаточно около 500 часов испытаний.

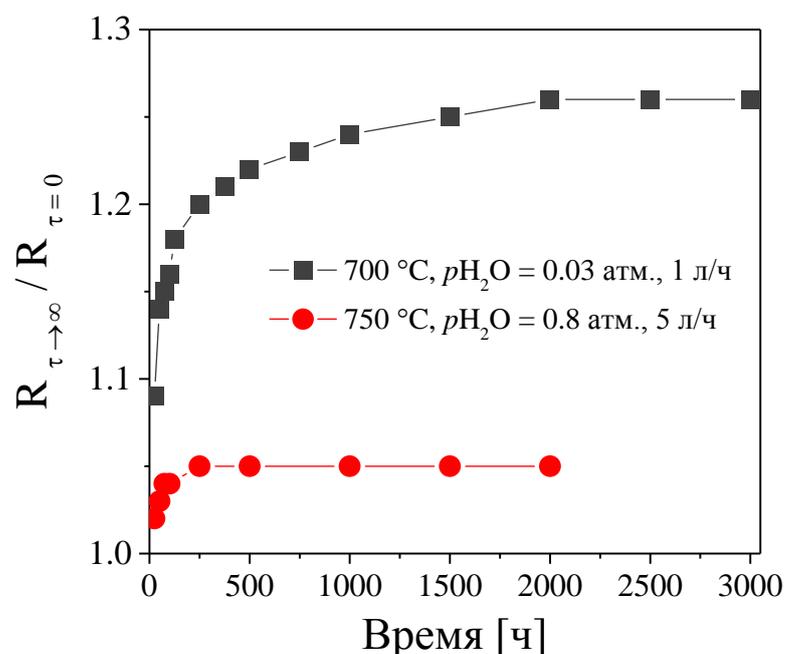


Рисунок 7.12. Отношения сопротивлений, полученных при анализе временных зависимостей уравнением 7.4 к величинам сопротивлений в начальный момент эксперимента. Значения получены при анализе экспериментальных данных для различных временных участков.

Результаты остальных долговременных испытаний, запланированных в графическом виде на рисунке 7.8, показаны на рисунках 7.13-7.15, а значения сопротивлений образцов, полученные при фитинге временных зависимостей уравнением 7.4 показаны в таблице 7.4.

Для графического представления полученных величин в зависимости от трех факторов эксперимента необходимо использование срезов в определенных плоскостях, однако такой способ не совсем нагляден. Для более наглядной графической демонстрации данных мы представили их в трехмерных координатах, по аналогии с рисунком 7.8. В качестве “четвертого измерения” мы выбрали размер точки на графике, который прямо пропорциональным значению $R_{\tau \rightarrow \infty}$ (рисунко 7.16), что, на наш взгляд, позволяет более наглядно проследить изменение сопротивления от внешних условий эксперимента.

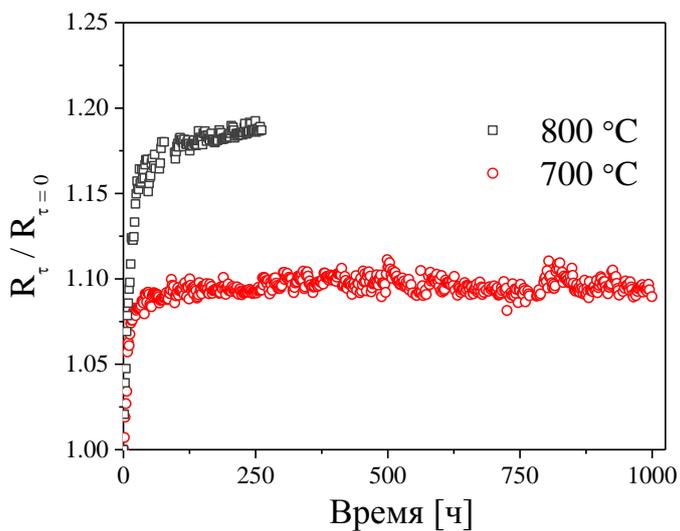


Рисунок 7.13. Временные зависимости относительного сопротивления образцов при различных температурах в смеси 20% H_2 + 80% H_2O и при скорости потока газа 1 л/ч.

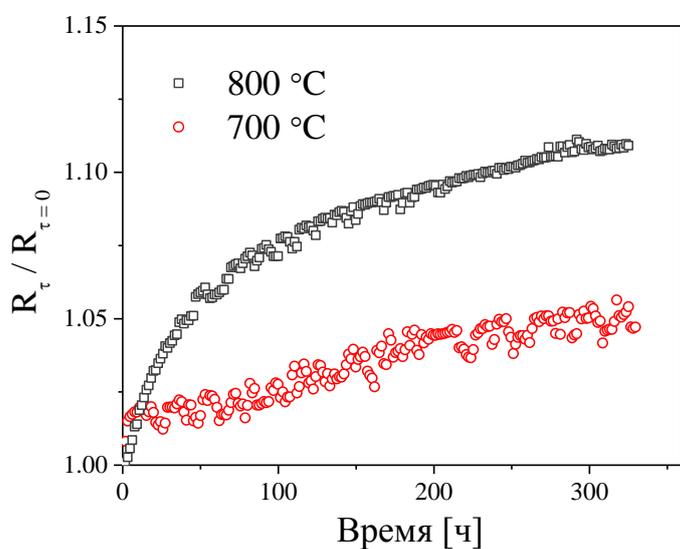


Рисунок 7.14. Временные зависимости относительного сопротивления образцов при различных температурах в атмосфере влажного водорода и при скорости потока газа 5 л/ч.

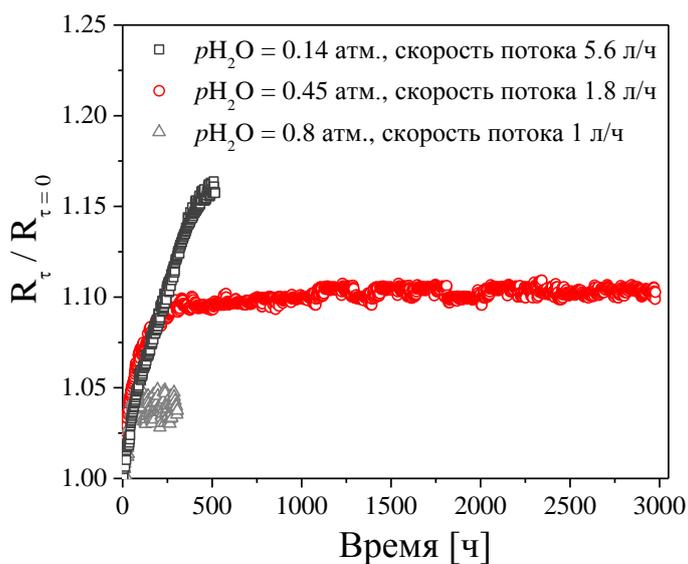


Рисунок 7.15. Временные зависимости относительного сопротивления образцов при 750 °C в смеси вода-водород при различных парциальных давлениях воды и скоростей потока газа.

Таблица 7.4.

Условия эксперимента и величины относительного сопротивления электродов, полученные при анализе временных зависимостей уравнением 7.4

Температура [°C]	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ [атм]	Скорость потока газа [л/ч]	Относительное изменение сопротивления [%]
800	0.8	5	23
800	0.03	1	19
700	0.8	5	2
700	0.03	1	26
750	0.8	5	5
750	0.45	1.8	11
700	0.8	1	9
700	0.03	5	9
800	0.8	1	19
800	0.03	5	14
750	0.8	1	4
750	0.14	5.6	23

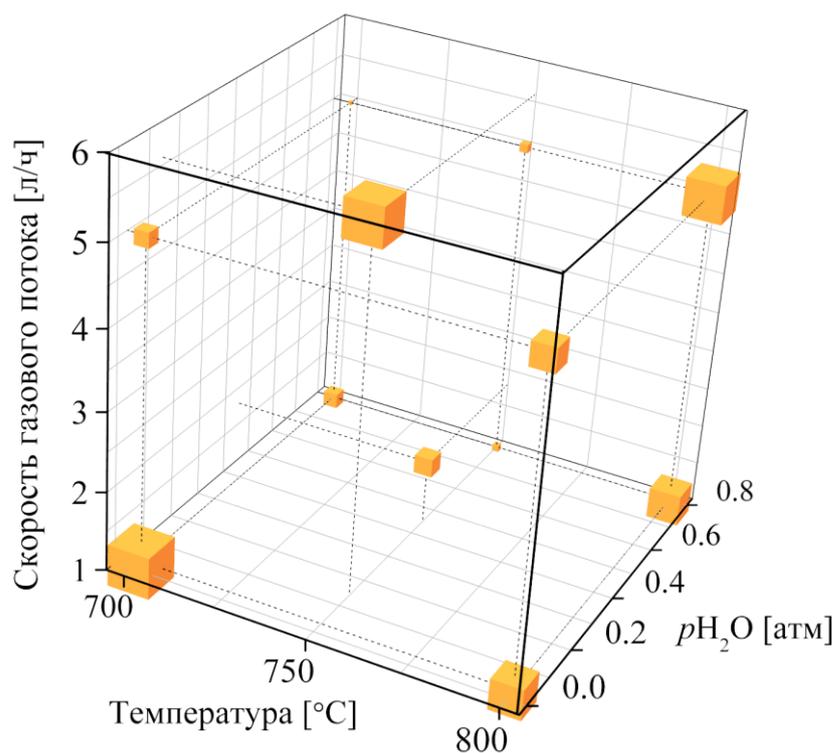


Рисунок 7.16. Графическое представление данных, приведенных в таблице 7.4. Размер точки на графике пропорционален значению $R_{\tau \rightarrow \infty}$.

Из данных, приведенных в таблице 7.4 и на рисунке 7.16 можно сказать, что в подавляющем числе экспериментов наблюдаемая глубина старения электрода выше в случае высоких температур. Также довольно высокая скорость деградации была отмечена при: 750 °С, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.14$ атм., 5.6 л/ч и 700 °С, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ атм., 1 л/ч. Также отметим, что отсутствие прямых зависимостей между поведением сопротивления электрода от внешних условий и возможность описания экспериментальных данных уравнением затухающей экспоненты второго порядка с высокой долей вероятности может говорить о том, что изменение сопротивления никель-керамических электродов во времени связано с параллельным протеканием нескольких, минимум двух, процессов.

7.2.3. Эволюция микроструктуры никель-керамического электрода при долговременных испытаниях

Проводимость никель-керамических анодов полностью определяется микроструктурными особенностями фазы никеля в электроде. В связи с этим ответ на вопрос о природе процессов, приводящих к деградации электропроводности может дать подробный анализ их микроструктуры.

Микрофотография шлифа никель-керамического электрода до испытаний показана на рисунке 7.17. Величины пористости и массовой доли никеля, полученные при анализе микроизображений в параллели из двух образцов приведены в таблице 7.5. Рассчитанная из микрофотографии массовая доля никеля в исследуемых образцах до испытаний соответствует величине, рассчитанной, исходя из разницы массы образца в исходном окисленном состоянии и после восстановления.

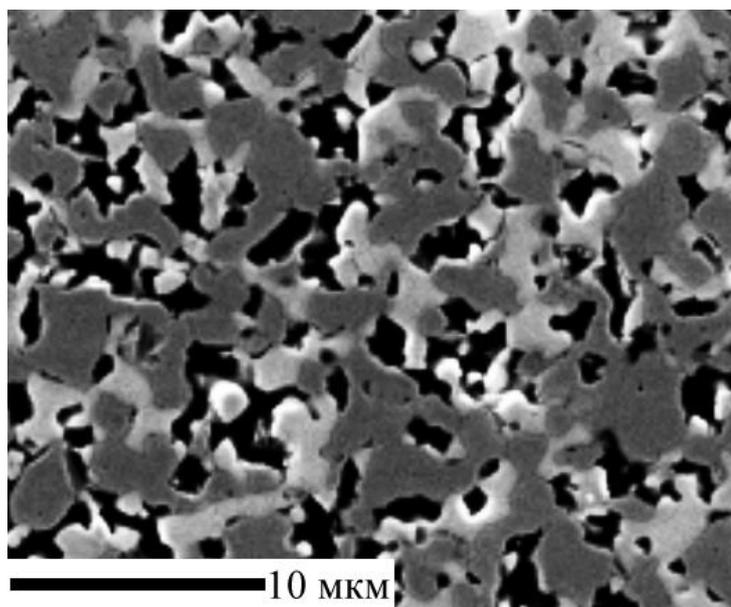


Рисунок 7.17. Микрофотографии исследуемого образца до испытаний. Светлые участки - YSZ, темные - никель, черные - поры.

Таблица 7.5.

Пористость и содержание никеля в никель-керамических образцах до испытаний.

Параметр	Номер образца		Среднее значение
	1	2	
Пористость	0.317 ± 0.017	0.306 ± 0.029	0.312
Массовая доля никеля	0.528 ± 0.018	0.531 ± 0.008	0.530

В отличие от сопротивления мониторинг микроструктуры во время проведения эксперимента невозможен. Для этого после каждых 300, 1000 и 3000 часов эксперимента выполняли охлаждение экспериментальной установки, извлекали по два образца и готовили их шлифы для съемки микрофотографий. Для статистического анализа результатов определения микроструктурных параметров микрофотографии получали для трех случайно взятых участков поверхности шлифа.

На рисунках 7.18-7.23 приведены типичные примеры микрофотографий образцов, на различных временных участках испытаний, в том числе и после 3000 часов. Отчетливо видно различное изменение микроструктуры никель-керамических электродов в зависимости от условий эксперимента. Так, приведенные на рисунке 7.18,

микроизображения электродов не показывают существенного изменения микроструктуры даже после 3000 часов испытаний в атмосфере с $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.8$ атм. при 700°C и скорости потока 5 л/ч. С другой стороны, при испытаниях в аналогичной газовой среде, но при 800°C , наблюдается заметное увеличение пористости электрода (рисунок 7.19). Аналогичное поведение характерно и для сред с $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ атм. при 700°C и скорости потока 1 л/ч (рисунок 7.20). Другое поведение микроструктуры было зафиксировано для газовых сред с $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ атм. при 800°C и скорости потока 1 л/ч, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.45$ атм. при 750°C и скорости потока 1.8 л/ч, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.8$ атм. при 750°C и скорости потока 5 л/ч, а именно, существенное укрупнение зерен никеля. (рисунки 7.21-7.23). Наиболее наглядное сравнение изменения микроструктуры для всех условий экспериментов, испытания при которых были выполнены в течение 3000 часов, показано на рисунке 7.24.

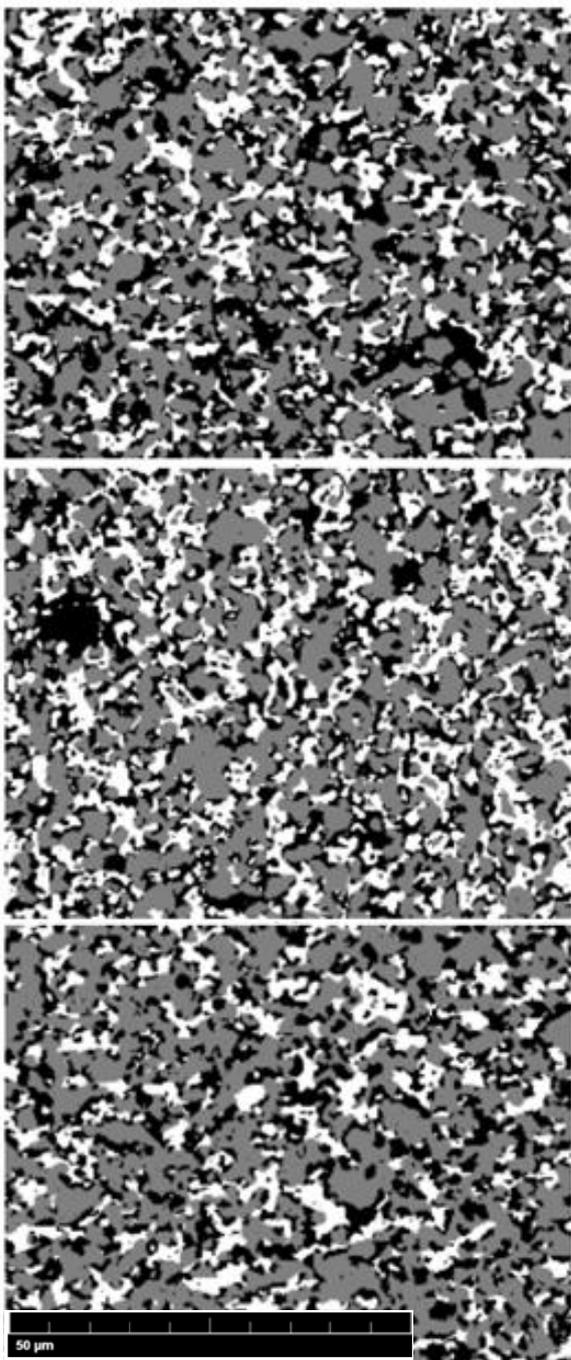


Рисунок 7.18. Микрофотографии никель-керамических образцов после испытаний при 700 °С, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.8$ атм. и скорости потока 5 л/ч. Вверху - после 300 часов, в центре - после 1000 часов, внизу - после 3000 часов испытаний.

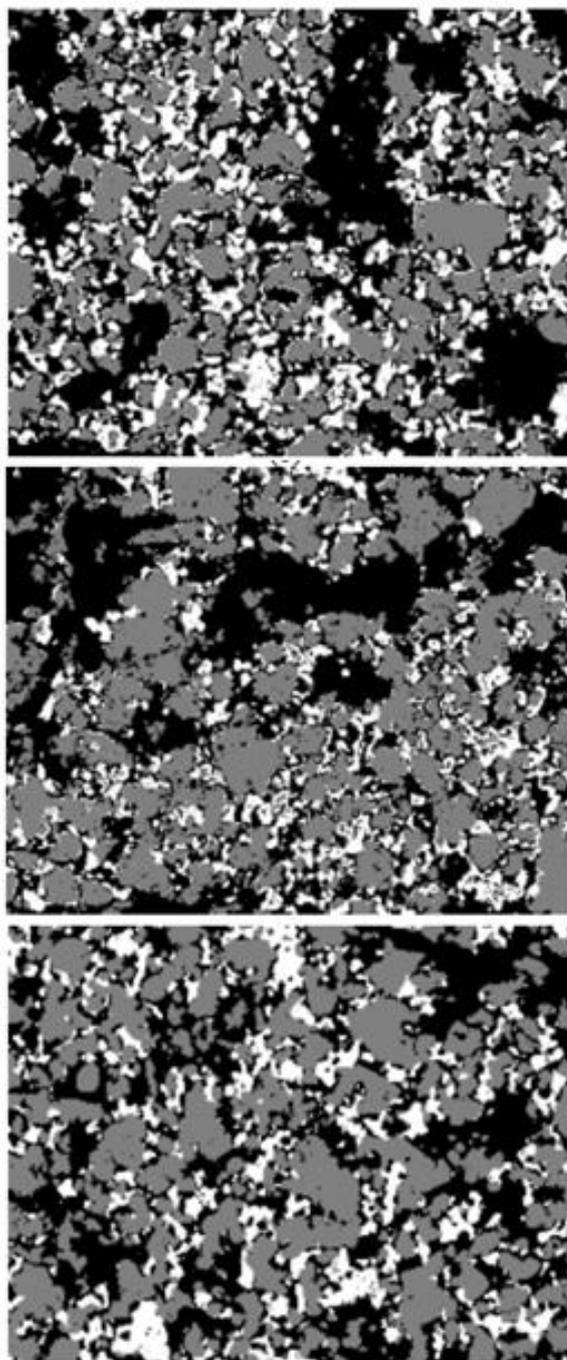


Рисунок 7.19. Микрофотографии никель-керамических образцов после испытаний при 800 °С, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.8$ атм. и скорости потока 5 л/ч. Вверху - после 300 часов, в центре - после 1000 часов, внизу - после 3000 часов испытаний.

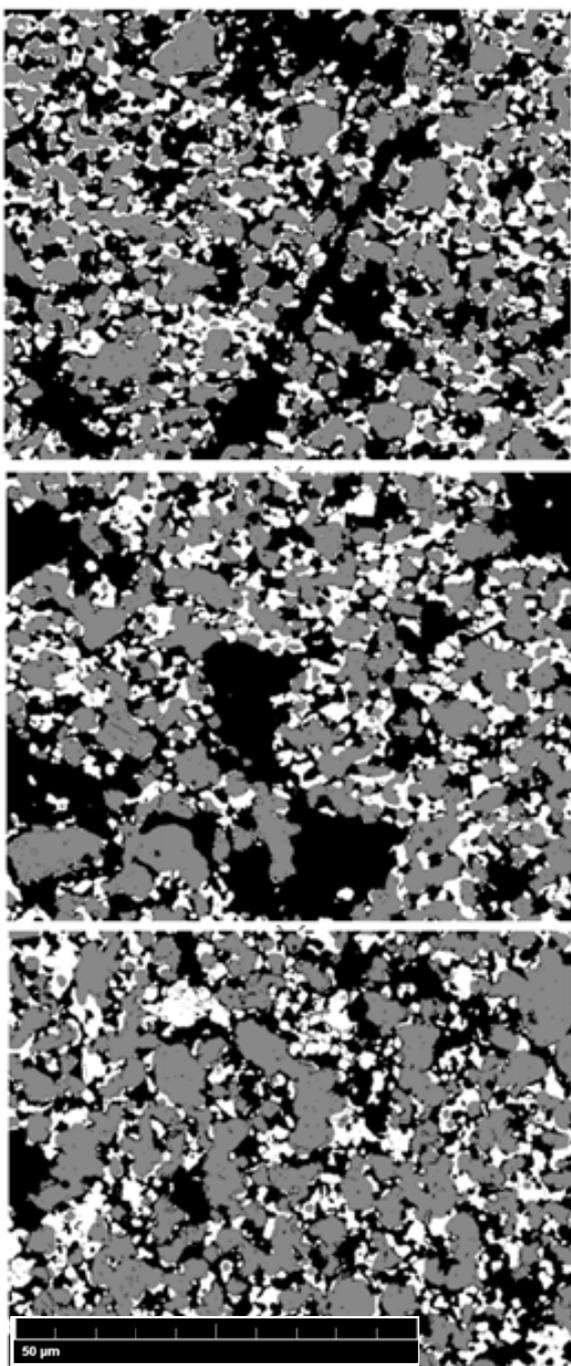


Рисунок 7.20. Микрофотографии никель-керамических образцов после испытаний при 700 °С, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ атм. и скорости потока 1 л/ч. Вверху - после 300 часов, в центре - после 1000 часов, внизу - после 3000 часов испытаний.

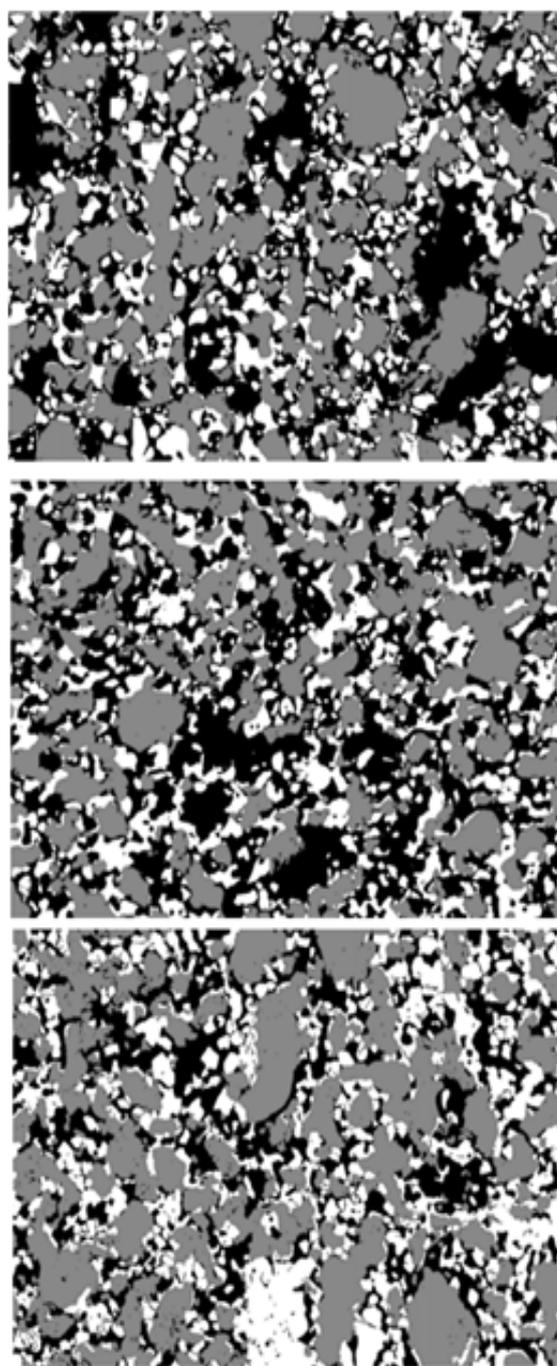


Рисунок 7.21. Микрофотографии никель-керамических образцов после испытаний при 800 °С, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ атм. и скорости потока 1 л/ч. Вверху - после 300 часов, в центре - после 1000 часов, внизу - после 3000 часов испытаний.

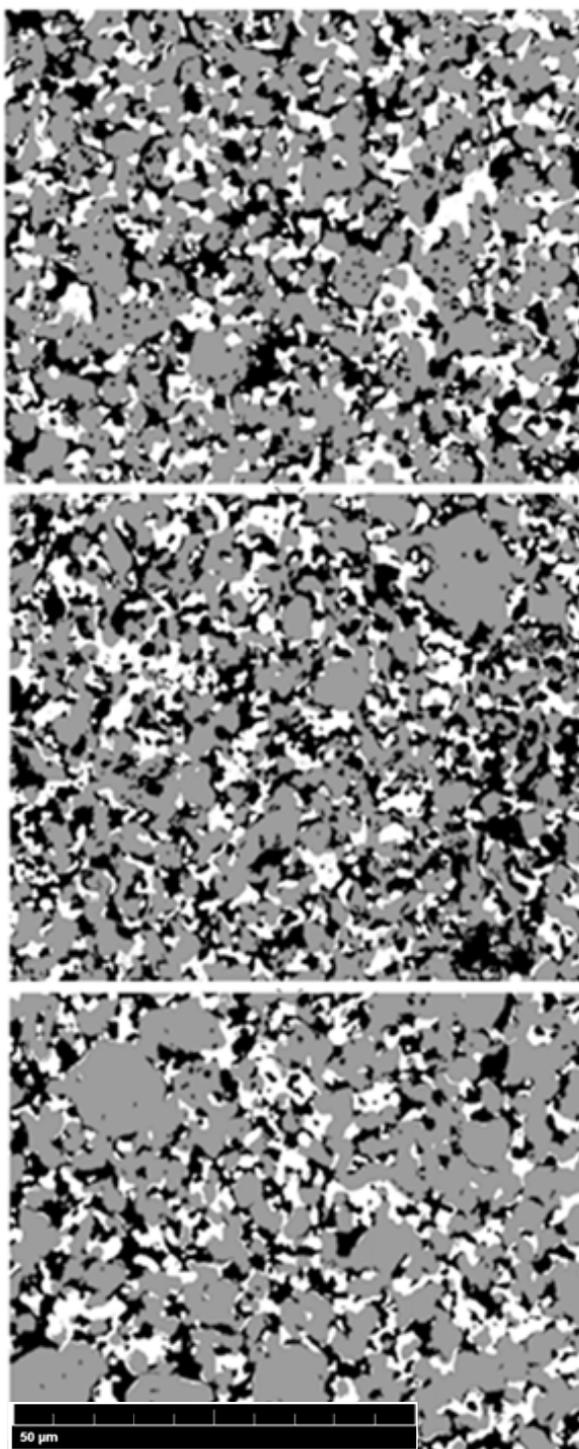


Рисунок 7.22. Микрофотографии никель-керамических образцов после испытаний при 750 °С, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.45$ атм. и скорости потока 1.8 л/ч. Вверху - после 300 часов, в центре - после 1000 часов, внизу - после 3000 часов испытаний.

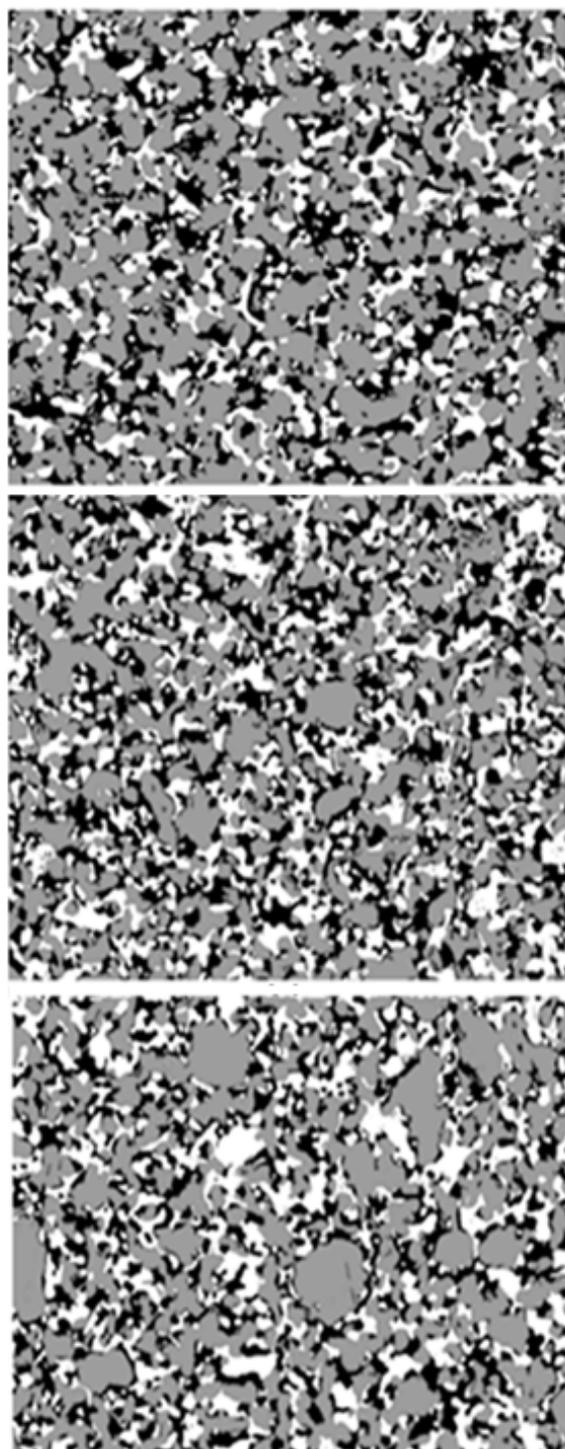


Рисунок 7.23. Микрофотографии никель-керамических образцов после испытаний при 750 °С, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.8$ атм. и скорости потока 5 л/ч. Вверху - после 300 часов, в центре - после 1000 часов, внизу - после 3000 часов испытаний.

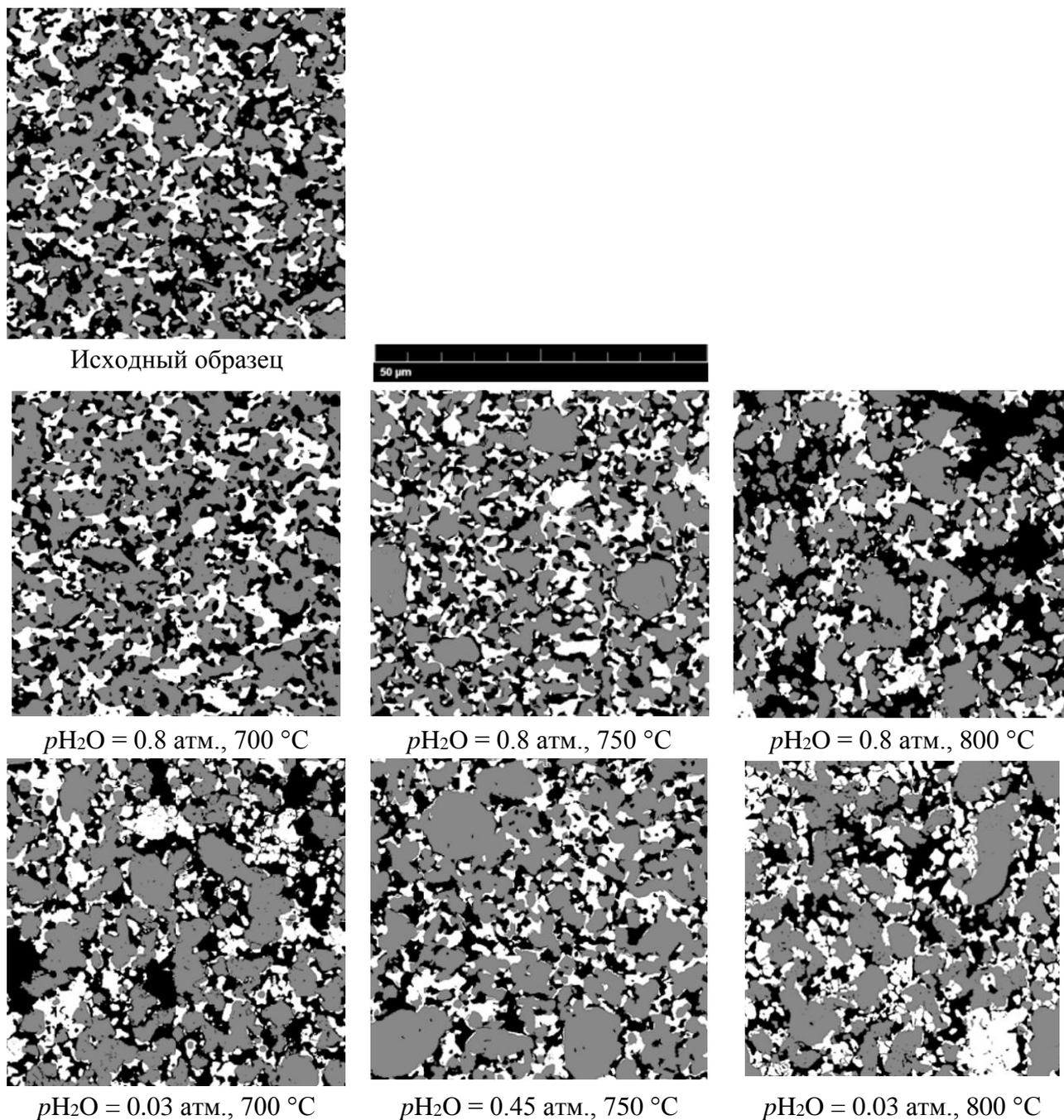


Рисунок 7.24. Микрофотографий никель-керамических образцов до и после 3000 часов испытаний в различных условиях.

7.2.4. Результаты микроскопических исследований и рентгенофлуоресцентного спектрального анализа

Несмотря на отчетливо видимое изменение в микроструктуре электродов после долговременных испытаний в зависимости от продолжительности испытаний и факторов

эксперимента, провести количественную оценку изменения микроструктуры без специализированных сред обработки микроизображений невозможно. В данной работе для анализа микроизображений было использовано специализированное программное обеспечение, разработанное сотрудниками Института высокотемпературной электрохимии [395, 396]. В данной диссертационной работе мы не будем останавливаться на подходах и алгоритмах проведения компьютерного анализа микроизображений, подробнее о них можно прочитать в [397].

На рисунке 7.25 приведены значения пористости электрода, полученные при анализе микроизображений в различные временные интервалы испытаний в шести разных условиях. Как видно, величина пористости ведет себя по-разному в зависимости от условий эксперимента, особенно это отчетливо видно на начальных временах эксперимента. Так, при температуре 750 °С наблюдается уменьшение пористости за первые 300 часов испытаний независимо от парциального давления воды в газовой фазе и от скорости потока. При всех остальных условиях пористость никель-керамического электрода возрастает за первые 300 часов эксперимента. Во временном интервале 300-1000 часов поведение пористости электрода также существенно зависит от внешних условий. Так, например, было отмечено ее уменьшение примерно на 10% для температуры 700 °С, парциального давления воды 0.03 атм. и скорости потока газовой смеси 1 л/ч. С другой стороны, при 750 °С, парциальном давлении воды 0.8 атм. и скорости потока газовой смеси 5 л/ч наблюдалось незначительное ее увеличение. Исходя из общих представлений о поведении пористых композитных электродов при высоких температурах можно предположить, что сложный характер поведения пористости во времени обусловлен несколькими конкурирующими процессами: спекание частиц электрода и их испарение. В результате первого процесса пористость будет уменьшаться, в результате второго - возрастать, а массовая доля материала, способного к испарению в условиях эксперимента, будет уменьшаться. При этом стоит отметить, что испарение керамической компоненты

электрода крайне маловероятно из-за высокой термодинамической стабильности YSZ фазы в условиях эксперимента. Испарение никеля более вероятно и может протекать через стадию образования оксидных и/или гидроксидных фаз: NiO, Ni(OH)₂, NiOOH [398].

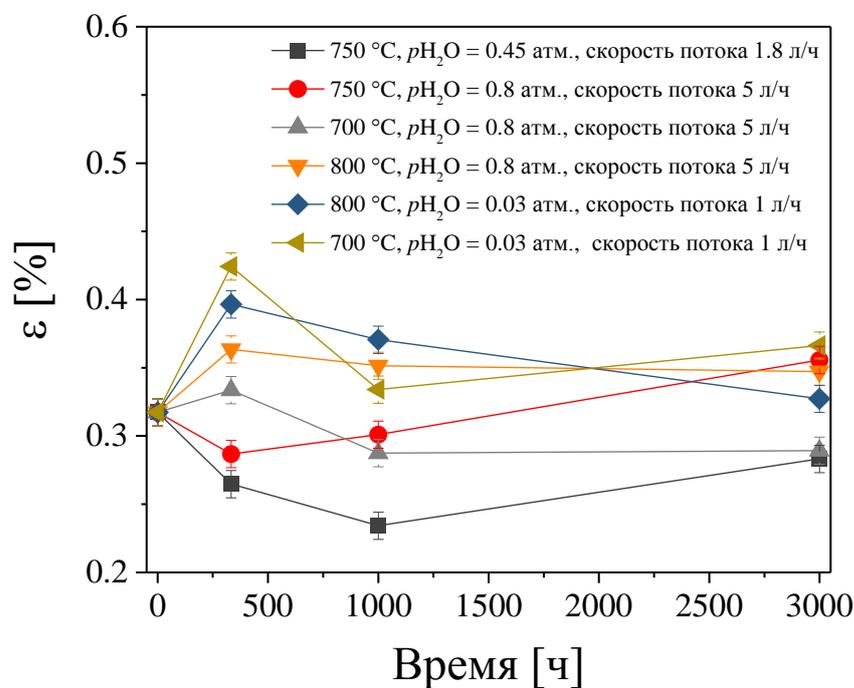


Рисунок 7.25. Величины пористости никель-керамических электродов в зависимости от времени испытаний в различных условиях.

На рисунке 7.26 показаны зависимости среднего диаметра частиц фазы YSZ электролита, входящего в состав никель-керамического электрода. В пределах погрешности определения размеров частиц можно сказать, что за 3000 часов испытаний заметных изменений размеров частиц фазы YSZ не происходит.

Зависимость размеров частиц никеля в никель-керамическом электроде от времени выдержки в различных условиях представлена на рисунке 7.27. Можно отметить общую тенденцию увеличения диаметра частиц никеля во времени.

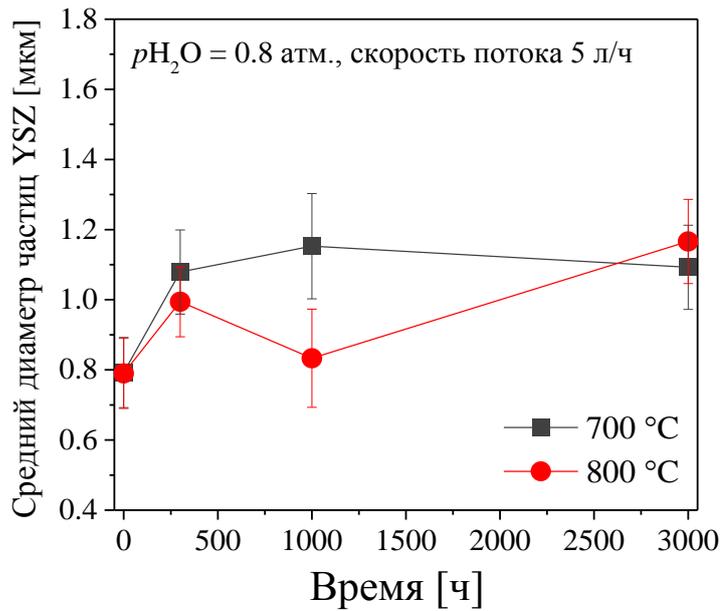


Рисунок 7.26. Зависимости среднего диаметра частиц YSZ в никель-керамическом электроде от времени испытаний.

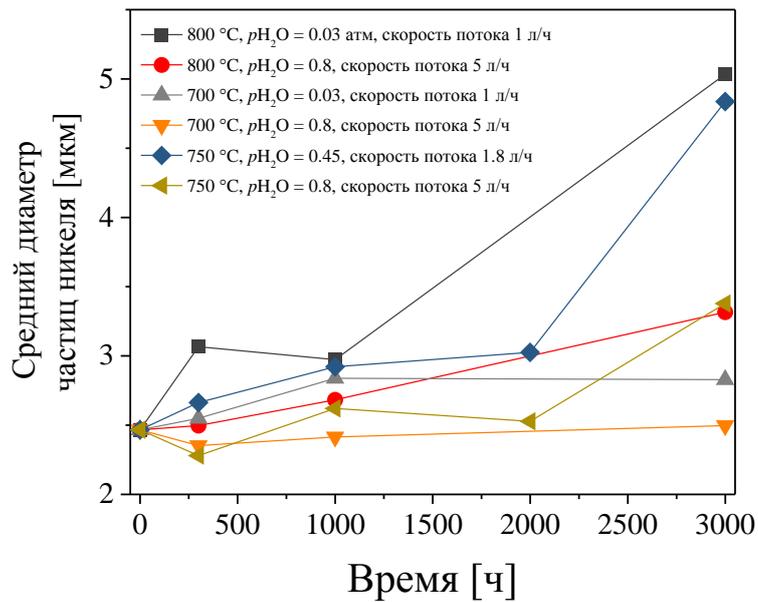


Рисунок 7.27. Средний размер частиц никеля в никель-керамическом электроде от времени испытаний в различных условиях.

Как было сказано выше, изменение микроструктуры электродов во времени является причиной нескольких конкурирующих процессов, один из которых был только что рассмотрен (спекание частиц никеля). Сейчас рассмотрим результаты количественной

оценки содержания никеля в никель-керамическом электроде в зависимости от условий эксперимента. На рисунке 7.28 показаны зависимости содержания никеля от времени эксперимента, полученные двумя независимыми методами: анализ микрофотографий, полученных с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ), и рентгенофлуоресцентный анализ (РФСА). Оба метода дают согласующиеся результаты, что позволяет сделать однозначный вывод о том, что в ходе длительных испытаний содержание никеля в никель-керамическом электроде уменьшается. Уменьшение содержания никеля в электроде, как уже было сказано ранее, происходит через образование летучих оксидных и/или гидроксидных фаз: NiO, Ni(OH)₂, NiOOH [398].

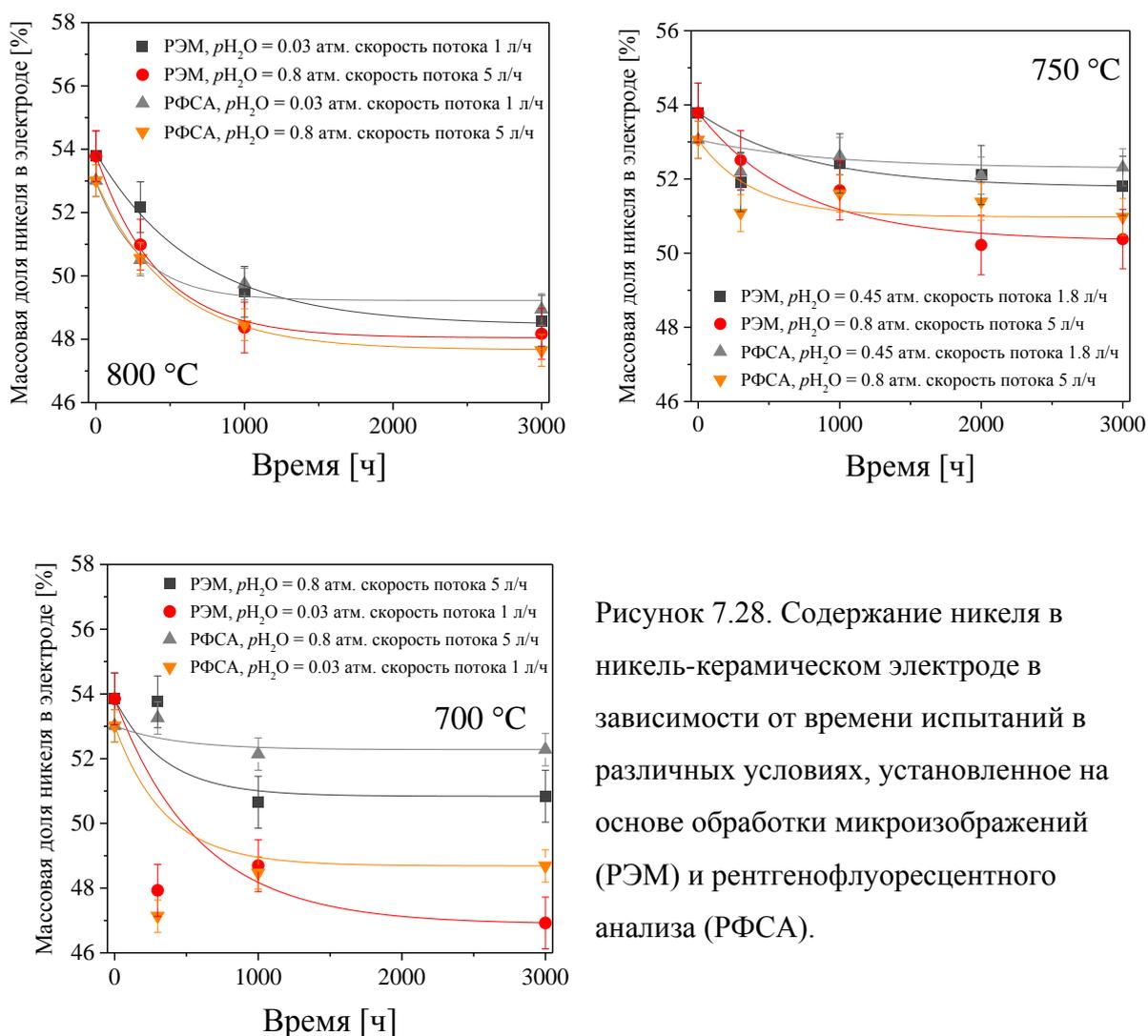


Рисунок 7.28. Содержание никеля в никель-керамическом электроде в зависимости от времени испытаний в различных условиях, установленное на основе обработки микроизображений (РЭМ) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФСА).

На основе полученных микрофотографий, д.х.н. Ананьевым М.В. была выполнена реконструкция 3D микроструктуры электродов, прошедших 3000 часов испытаний при

800 °С в атмосфере с парциальным давлением воды 0.8 атм. и были определены параметры микроструктуры. Реконструированные трехмерные модели дают возможность рассчитать параметры микроструктуры, определение которых может быть дано только в трехмерном пространстве, в частности, протяженность трехфазной границы и фактор извилистости. На рисунке 7.29 в качестве примера показано изменение в структуре электрода после испытаний в течение 3000 часов при 800 °С в атмосфере с парциальным давлением воды 0.8 атм по сравнению с исходной структурой.

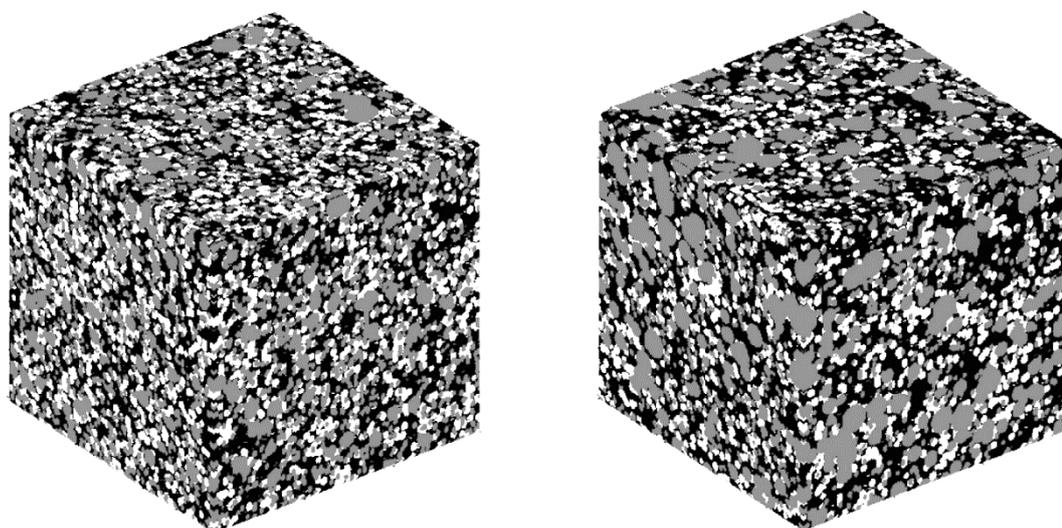


Рисунок 7.29. Пример 3D реконструкции микроструктуры никель-керамического электрода до (слева) и после 3000 часов испытаний при 800 °С и парциальном давлении воды 0.8 атм. (справа).

Расчет протяженности трехфазной границы (ТФГ) для участка электрода указанном на рисунке 7.29, дает значения: 0.58 ± 0.02 и 0.41 ± 0.02 мкм^{-2} для исходной микроструктуры и после 3000 часов испытаний, соответственно. Единица измерения протяженности ТФГ ($\text{мкм}^{-2} = \text{мкм}/\text{мкм}^3$) обусловлена отнесением длины границы к единице объема. Из полученных значений видно, что за 3000 часов испытаний при 800 °С и парциальном давлении воды 0.8 атм. протяженность ТФГ уменьшилась на 28%. Эта информация представляет большую значимость, поскольку, как нами было показано в четвертой главе,

скоростьюопределяющие стадии окисления водорода и восстановления воды на Ni-SSZ электроде локализованы вблизи трехфазной границы. Следовательно, можно предположить, что явления, приводящие к деградации электропроводности никель-керамического электрода, будут влиять и на деградацию электрохимической активности Ni-SSZ электрода.

Среди параметров микроструктуры, характеризующих транспортные свойства функциональных материалов, можно выделить фактор извилистости. Фактор извилистости определяется как отношение среднеквадратичного смещения блуждающей частицы в свободной среде к среднеквадратичному смещению блуждающей частицы в извилистой среде того же объема. Значение фактора извилистости всегда больше единицы, поскольку, по сравнению с движением блуждающей частицы в свободном пространстве, ее движение в извилистой среде встречает препятствия. Величина фактора извилистости (τ) отличается от величины извилистости, которая определяется как отношение средней длины пор к толщине пористого материала. В отличие от таких параметров микроструктуры как пористость или доля фазы, которые являются интегральными, величина фактора извилистости, в зависимости от того для какой среды она рассчитывается, может быть пропорциональна физико-химическим величинам. В случае пористого электрода фактор извилистости пропорционален коэффициенту газопроницаемости и связан с удельным сопротивлением материала.

Для образцов, подвергнутых испытаниям при 800 °С в смесях с парциальным давлением воды 0.03 и 0.8 атм. была обнаружена взаимосвязь между фактором извилистости и сопротивлением, которая может быть записана как

$$\frac{R_t}{R_{t=0}} = F_{Ni} \sqrt{\tau} \quad , \quad (7.5)$$

где F_{Ni} - объемная доля никеля в электроде, τ - фактор извилистости.

Из рисунка 7.30 видно, что имеется качественная корреляция между изменением фактора извилистости и относительным сопротивлением исследуемых электродов. Как было показано выше, в результате выдержки в течение 3000 часов происходят два параллельных процесса: испарение никеля и спекание его частиц. Первый процесс приводит к уменьшению фактора извилистости, а второй, напротив, к его росту за счет увеличения связности фазы никеля.

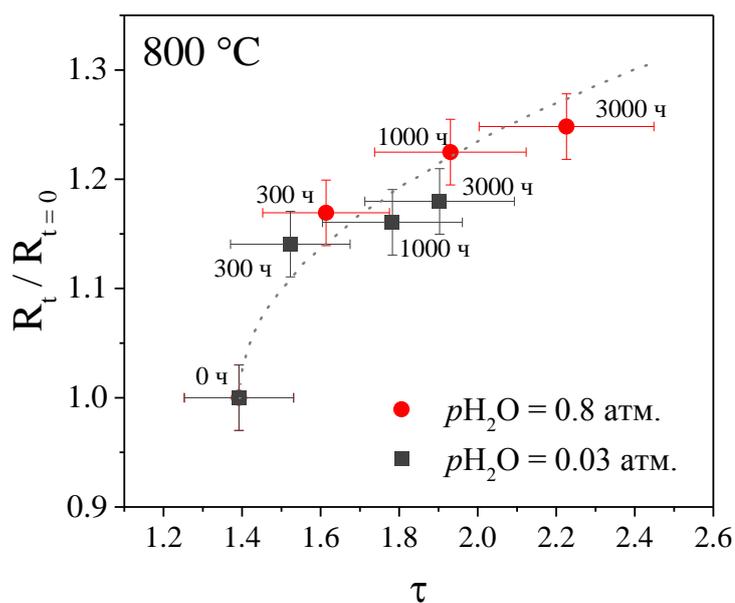


Рисунок 7.30. Зависимость относительного сопротивления никель-керамического электрода от фактора извилистости. Пунктирная линия соответствует уравнению 7.5.

7.3. Выводы по главе 7

В настоящей главе рассмотрено влияние способов изготовления композитного порошка, температуры спекания и использование порообразователя на функциональные характеристики (электропроводность, пористость, газопроницаемость) несущих никель-керамических электродов. Приведены результаты долговременных (до 3000 часов) испытаний несущих никель-керамических электродов при варьировании внешних условий: температуры, парциального давления воды (до 0.8 атм.) в смеси вода-водород, скорости потока газовой смеси и протекающего через электрод тока.

Установлено, что в случае никель-керамических порошков, приготовленных твердофазным синтезом, оптимальный уровень пористости несущего никель-керамического электрода при высоких температурах спекания возможно получить только при использовании порообразователя. В случае никель-керамических порошков, приготовленных методом сжигания, использование порообразователя не обязательно, что обусловлено разной способностью к спеканию порошков, полученных различными методами.

Показано, что скорость уменьшения электропроводности несущего никель-керамического электрода зависит от температуры, скорости потока газовой смеси вода-водород, парциального давления воды, и не зависит от того, пропускается ли через электрод ток в течение длительного времени или нет.

Показано, что уменьшение электропроводности электрода тем слабее, чем меньше скорость газового потока при условии, что парциальное давление воды в газовой смеси высоко. Обнаруженный сложный характер механизма деградации электропроводности объяснен параллельным протеканием двух разнонаправленных процессов.

Установлена природа двух параллельных разнонаправленных процессов в деградации электропроводности электрода: спекание частиц никеля, которое приводит к увеличению пористости и электропроводности, и уменьшение содержания никеля в электроде, приводящее к уменьшению электропроводности.

Анализ микроструктуры никель-керамических электродов выявил увеличение пористости, уменьшение содержания никеля и уменьшение протяженности трехфазной границы никель/электролит/газ во времени. Установленные закономерности в изменениях микроструктурных и электрических характеристик электрода могут быть использованы при моделировании деградационных явлений на длительные времена и позволят подбирать условия эксплуатации электродов для минимизации скоростей деградационных процессов.

ГЛАВА 8

СКОРОСТЬОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СТАДИИ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА И ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ ЭЛЕКТРОДАХ

Определенная в пятой главе природа скоростьопределяющих стадий окисления водорода на никель-керамическом аноде, модифицированном оксидом церия, а именно, транспорт иона кислорода в оксиде церия, реакции на поверхности электрода между адсорбированными формами потенциалопределяющих частиц и газодиффузионные процессы, позволяет осознано подойти к выбору нового электродного материала для которого данные стадии не будут ограничивать скорость электродной реакции. Для этого электрод должен иметь высокую кислородионную проводимость, вся его поверхность должна быть электрохимически активной, анод должен эффективно работать в области пониженных температур, чтобы вклад сопротивления газовой диффузии в поляризационное сопротивление электрода был минимален. На основе анализа литературных данных (раздел 1.3.3), в качестве такого электродного материала нами был выбран оксид состава $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$.

В настоящей главе приведены результаты исследований электрохимического поведения $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ электрода в контакте с электролитами на основе галлата лантана и силиката 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-керамической аноде, модифицированном оксидом церия (глава 5). Предложены механизмы окисления водорода и монооксида углерода, а также восстановления кислорода на $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ электроде, установлена природа скоростьопределяющих стадий.

8.1. Электрохимическое поведение $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ электрода в восстановительных газовых средах

Несмотря на то, что оксид $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ (далее SFM) является относительно новым (см. раздел 1.3.3) его основные электрические и физические свойства уже хорошо исследованы [162, 167, 170–172, 176, 399–405]. В связи с чем в данной диссертационной работе будут рассмотрены только электрохимические особенности протекания электродных реакций на $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ электродах, которые лишь поверхностно рассмотрены в литературе.

Синтезированный SFM по данным рентгенофазового анализа являлся однофазным. Полученная рентгенограмма с хорошей точностью ($R_p = 5.1\%$, $R_{wp} = 11.6\%$, $\chi^2 = 2.16$) была обработана с помощью метода Ритвелда в рамках кубической симметрии с пространственной группой $Pm\bar{3}m$ (рисунок 8.1). Параметр элементарной ячейки составил $3.9227(6)$ Å. Убыль массы SFM в восстановительной атмосфере 5% $\text{H}_2 + \text{Ar}$ не превысила трех процентов в интервале температур 200 - 900 °C (рисунок 8.1), что хорошо коррелирует с результатами, приведенными в [405]. В воздушной атмосфере убыль массы оксида составила менее 0.5%.

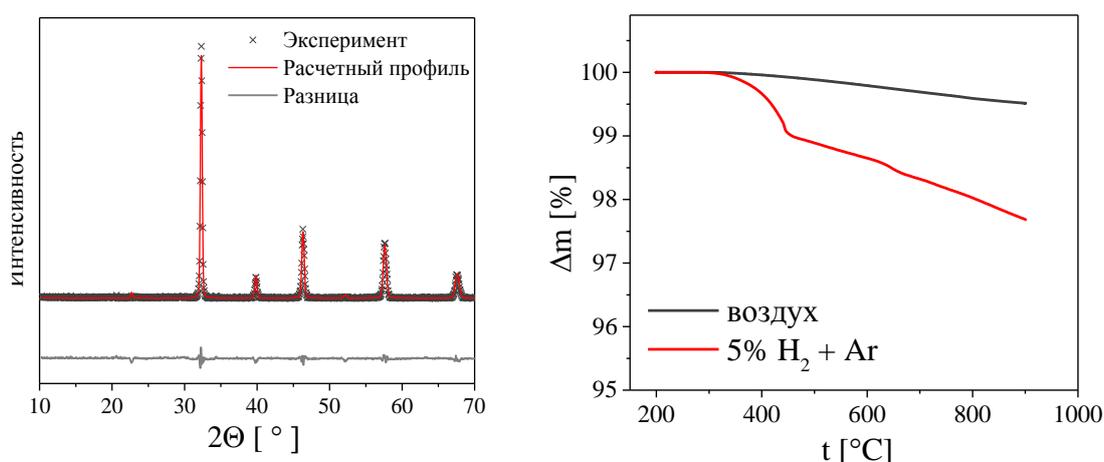


Рисунок 8.1. Пример уточнения рентгенограммы SFM (слева) и результаты термогравиметрических исследований (справа).

В начале обсуждений результатов исследований электрохимического поведения SFM электродов рассмотрим функции распределения времен релаксаций (рисунок 8.2), рассчитанные из спектров электрохимического импеданса. Также на рисунке 8.2 приведены функции DRT исследованных в главах четыре и пять никель-керамических электродов.

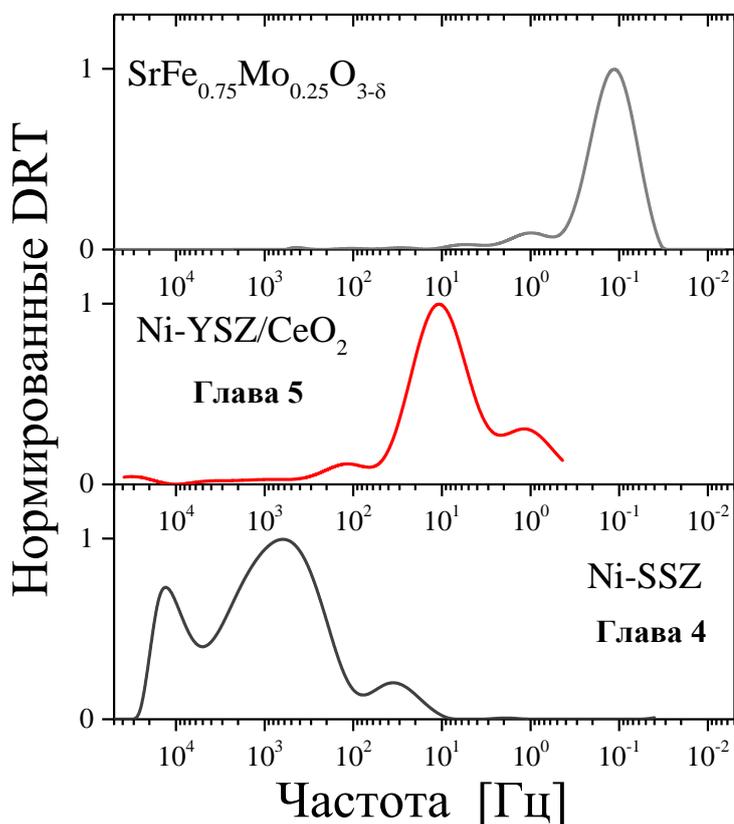


Рисунок 8.2. Нормированные на интенсивность максимального пика функции распределения времен релаксации, рассчитанные из спектров импеданса (влажный водород, 800 °С).

Из функции DRT SFM электрода видно отсутствие высокочастотных (выше 100 Гц) релаксационных процессов, что является принципиальным отличием от поведения никель-керамических электродов. Отмечается доминирующий вклад низкочастотного сопротивления, с частотой релаксации около 0.1 Гц. Забегая немного вперед, скажем, что в отличие от низкочастотной стадии электродной реакции на Ni-YSZ/CeO₂ электроде, рассмотренной в пятой главе, в случае SFM электрода низкочастотная стадия не связана с газодиффузионным сопротивлением.

8.1.1. Поведение $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ электрода в водородсодержащих газовых смесях

Исследование электрохимической активности $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ электродов в восстановительных газовых средах $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ было выполнено методом спектроскопии электрохимического импеданса на образцах с симметричными SFM электродами и несущим $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ (далее LSO) электролитом при равновесном потенциале электрода. Температурная зависимость поляризационного сопротивления в координатах Аррениуса в атмосфере 95% H_2 + 5% H_2O имеет линейный вид в исследованном интервале температур (рисунок 8.3). Рассчитанная из наклона температурной зависимости энергия активации составила 1.24 ± 0.05 эВ. В области низких температур, величина поляризационного сопротивления оказалась довольно высока и составила $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ при $600 \text{ }^\circ\text{C}$. С повышением температуры активность SFM электрода заметно возрастает и при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет около $0.4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$.

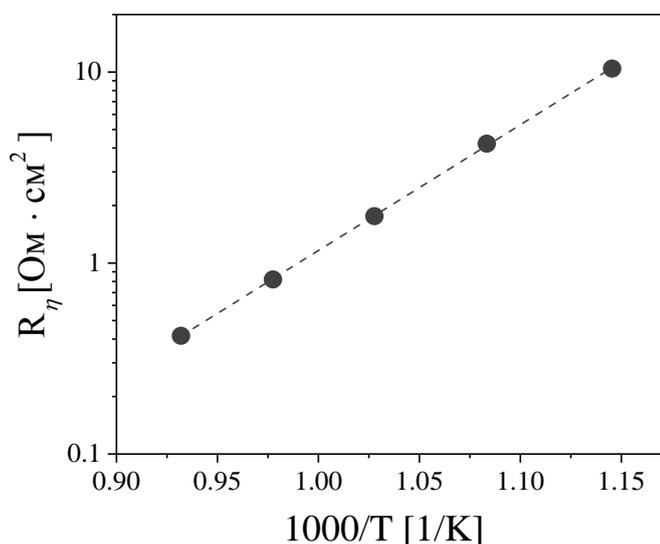


Рисунок 8.3. Температурная зависимость поляризационного сопротивления $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ электрода в атмосфере 95% H_2 + 5% H_2O .

Концентрационные зависимости поляризационного сопротивления в двухкомпонентных смесях $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$ при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ показаны на рисунке 8.4. Из зависимостей видно, что в газовом окружении $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ с увеличением парциального

давления воды поляризационное сопротивление электрода увеличивается. Напомним, что для никель-керамических электродов характерна противоположная зависимость (см. главы 4 и 5). Такое поведение $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ электрода может быть объяснено как минимум двумя причинами: молекулы воды блокируют активные центры адсорбции водорода на SFM электроде и низкой активностью SFM электрода к дегидрированию воды.

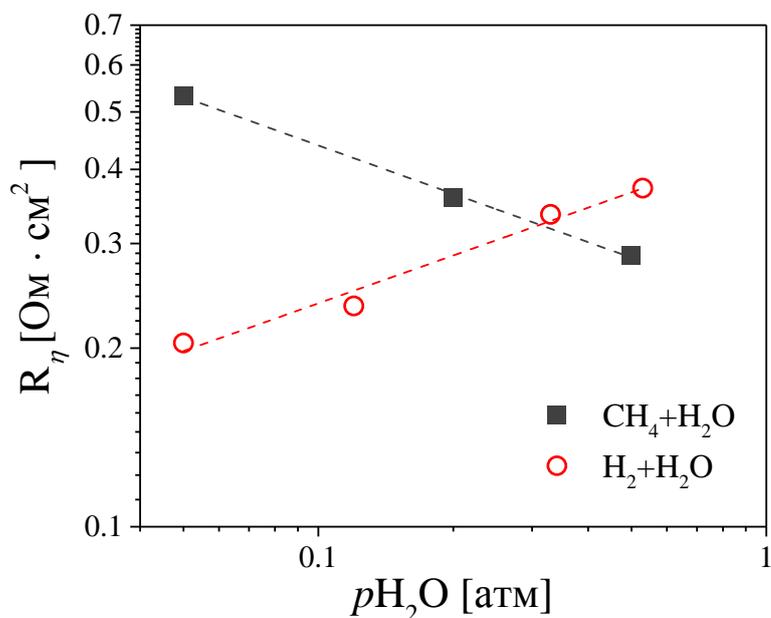


Рисунок 8.4. Зависимость поляризационного сопротивления $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ электрода от парциального давления воды в смесях водород-вода и метан-вода при 800 °С.

В газовых смесях метан-вода наблюдается противоположное поведение поляризационного сопротивления, а именно, его уменьшение с увеличением парциального давления воды. Вплоть до того, что в смеси 50% CH_4 + 50% H_2O (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% H_2 + 50% H_2O . Такое поведение можно объяснить реакцией 8.1



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.

На рисунке 8.5А в качестве примера показан типичный спектр импеданса симметричной SFM/LSO/SFM ячейки при 700 °С в 95% H₂ + 5% H₂O с вычтенным омическим сопротивлением. Спектр имеет относительно простой вид, без четко различимых полуокружностей, что может говорить о близости времен релаксации отдельных стадий электроокисления водорода на SFM электроде. На рассчитанной функции DRT (рисунок 8.5Б) видно три пика, которые соответствуют нескольким скоростьопределяющим стадиям с характерными частотами релаксаций 20, 4 и 0.5 Гц.

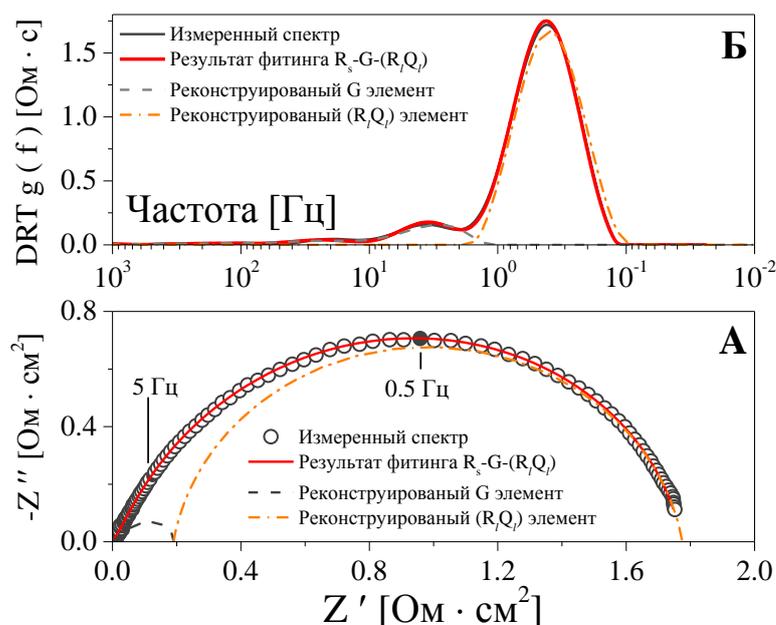


Рисунок 8.5. Спектр импеданса электрохимической ячейки с симметричными SFM электродами и несущим La₁₀(SiO₄)₆O₃ электролитом при 700 °С в 95% H₂ + 5% H₂O (А).

Рассчитанная функция DRT и парциальные функции DRT (Б).

Исходя из данных DRT анализа, а именно, наличия трех максимумов, был выполнен анализ спектров импеданса методом наименьших квадратов по классической эквивалентной схеме, состоящей из трех последовательно-соединенных (RQ) элементов. Однако такой подход не привел к положительному результату. Экспериментальный спектр

не смог быть описан в рамках данной эквивалентной схемы, особенно в области высоких частот, что может быть связано либо с близкими временами релаксации отдельных стадий, либо с неверно выбранной эквивалентной схемой.

Далее нами была предпринята попытка использовать импеданс Геришера (см. раздел 1.4.1) в составе эквивалентной электрической схемы для анализа высокочастотных процессов, что довольно редко, но все же встречается в литературе, как для металл-керамических [406, 407], так и для оксидных [408] анодов. Обоснованием для выбора импеданса Геришера послужили результаты исследований SFM методом релаксации электропроводности, которые показали, что SFM в восстановительных атмосферах имеет невысокую скорость межфазного обмена кислородом с газовой фазой [409]. Также нами было отмечено, что два высокочастотных пика на функции DRT аналогичны функции DRT, рассчитанной для симулированного импеданса Геришера (рисунок 8.6).

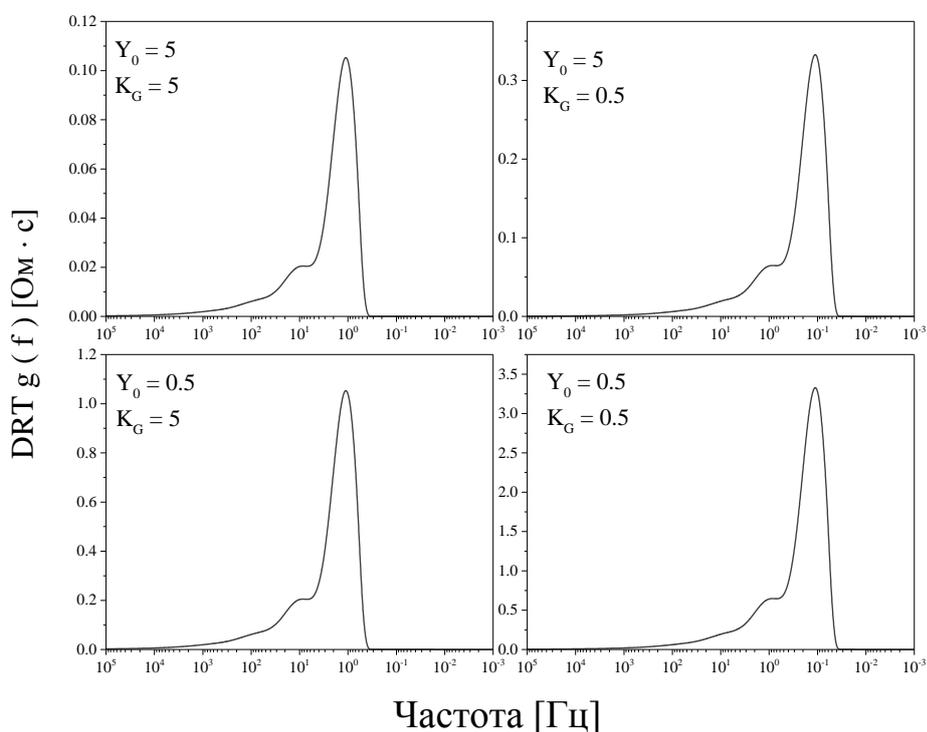


Рисунок 8.6. Функция DRT рассчитанные из симулированного импеданса Геришера (G) с различными параметрами Y_0 и K_G .

Использование эквивалентной схемы $R_s-G-(R/Q)_l$ для анализа спектров импеданса приводит к хорошему результату фитинга, с погрешностью определения каждого из параметров не более 5 % и с суммарным отклонением фитинга χ^2 менее 10^{-5} . Также хорошая корреляция наблюдается между функциями DRT для измеренного спектра и спектра, полученного в результате фитинга. Парциальные функции DRT, рассчитанные из симулированных G и (RQ) элементов, также хорошо описывают общую DRT зависимость (рисунок 8.5Б).

Полученные в результате анализа параметры импеданса Геришера (Y_0 и K_G) и рассчитанные по уравнению 8.2 значения химического сопротивления (R_{chem}) показаны на рисунок 8.7. Как видно, Y_0 и K_G имеют термоактивационный характер, т.к. Y_0 связан с транспортом ионов кислорода, а K_G со скоростью межфазного обмена кислорода [230].

$$R_{chem} = \left(Y_0 \sqrt{K_G} \right)^{-1} \quad (8.2)$$

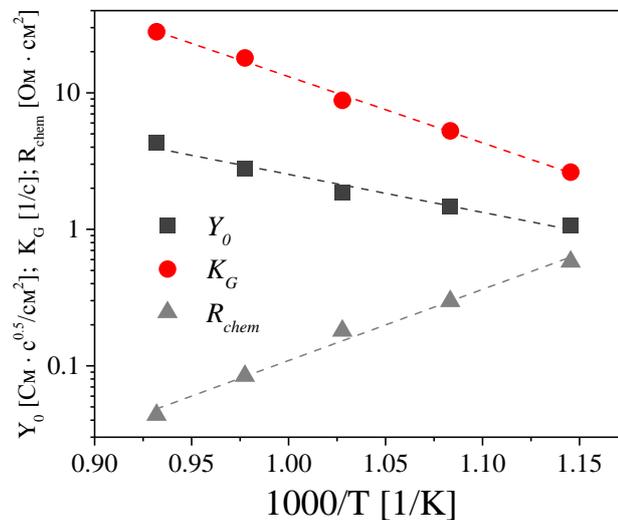


Рисунок 8.7. Температурные зависимости параметров импеданса Геришера и химического сопротивления для электродной системы SFM/LSO/SFM в 95% H_2 + 5% H_2O .

Рассчитанные энергии активации составили 0.53 ± 0.04 и 0.93 ± 0.03 эВ для Y_0 и K_G , соответственно. Энергия активации для химического сопротивления составила

-1.01 ± 0.05 эВ. Сравнить полученные данные с литературными не представляется возможным из-за отсутствия таковых для SFM анодов.

Крайне важным, на наш взгляд, является близость значения энергии активации Y_0 с величиной энергии активации кислородионной проводимости $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$, полученной Хе с соав. [402] для восстановительных атмосфер, которая составила около 0.63 эВ. Близость этих величин может указывать на справедливость выбора импеданса Геришера при анализе спектров.

Температурные зависимости низкочастотного сопротивления электродной реакции (R_l), емкости и частоты релаксации показаны на рисунке 8.8. Видно, что температурная зависимость R_l имеет полупроводниковый характер со значением энергии активации около 1.2 эВ, что сразу исключает газодиффузионную природу низкочастотной стадии (см. рисунок 5.18 в пятой главе). Обращает на себя внимание, что величины емкости низкочастотной стадии практически не зависят от температуры, так же, как и показатель степени Q элемента - n (не показан на графике), значение которого для всех температур находится в диапазоне 0.96-0.98. При этом сами величины емкостей оказались довольно высокими и составили около 0.2-0.3 $\text{Ф}/\text{см}^2$.

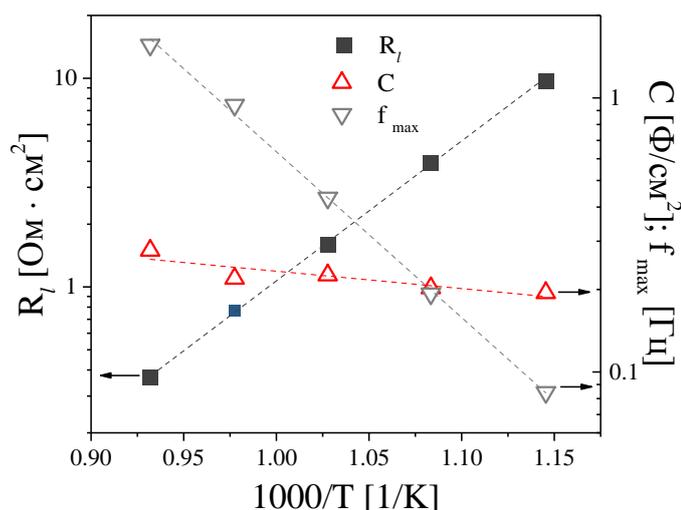


Рисунок 8.8. Температурные зависимости сопротивления, емкости и частоты релаксации низкочастотной стадии электронной реакции на $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ электроде в 95% H_2 + 5% H_2O .

Для более детального рассмотрения природы низкочастотной стадии электродной реакции рассмотрим поведение SFM электрода в трехкомпонентных газовых смесях $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{Ar}$. В отличие от вышеприведенных данных, эксперименты были выполнены на SFM электродах с небольшой (10 мас.%) добавкой $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ и в контакте с $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_3$ электролитом. Добавка $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ в SFM нами была сделана с целью незначительного уменьшения термического расширения электрода. Принимая во внимание незначительную долю добавленного $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ можно считать, что данная добавка не повлияет на механизм электродной реакции.

Рассчитанные для данных электродов функции DRT (рисунок 8.9), указывают на смещение низкочастотного процесса в высокочастотную область с понижением температуры, что близко к результатам, показанным на рисунке 8.8.

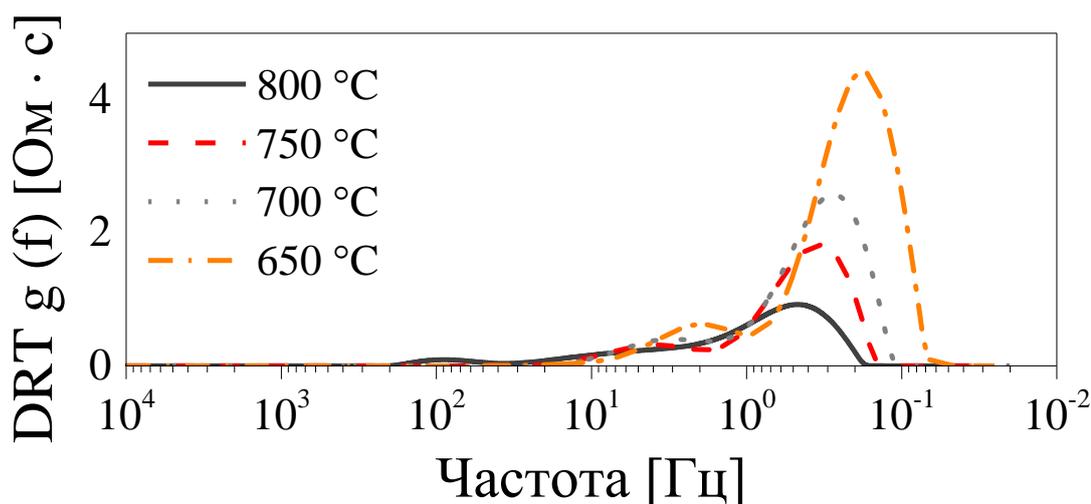


Рисунок 8.9. Функции DRT, рассчитанные из спектров импеданса SFM+SDC/LSGM/SFM+SDC ячейки для разных температур во влажном водороде.

К сожалению, в данном эксперименте нам не удалось добиться низких погрешностей при фитинге спектров импеданса по $R_s-G-(R/Q)_l$ эквивалентной схеме. Однако если обратить внимание на результаты, показанные на рисунках 8.5, 8.7 и 8.8, видно, что в поляризационное сопротивление SFM электрода основной вклад вносит низкочастотный процесс, величина которого примерно на порядок превышает R_{chem} . Следовательно, можно

предположить, что зависимости, полученные для поляризационного сопротивления SFM электрода, в первом приближении, будут аналогичны поведению именно низкочастотной стадии электродной реакции.

При независимом варьировании парциальных давлений воды и водорода было обнаружено (рисунок 8.10), что с увеличением содержания водорода поляризационное сопротивление электрода уменьшается (порядок реакции равен 0.5), в то время как с ростом парциального давления воды в газовой фазе наблюдалось увеличение поляризационного сопротивления (порядок реакции -0.15). В случае порядка реакции по водороду, равным 0.5, его можно объяснить медленной диссоциацией водорода на поверхности SFM электрода по уравнению 8.3

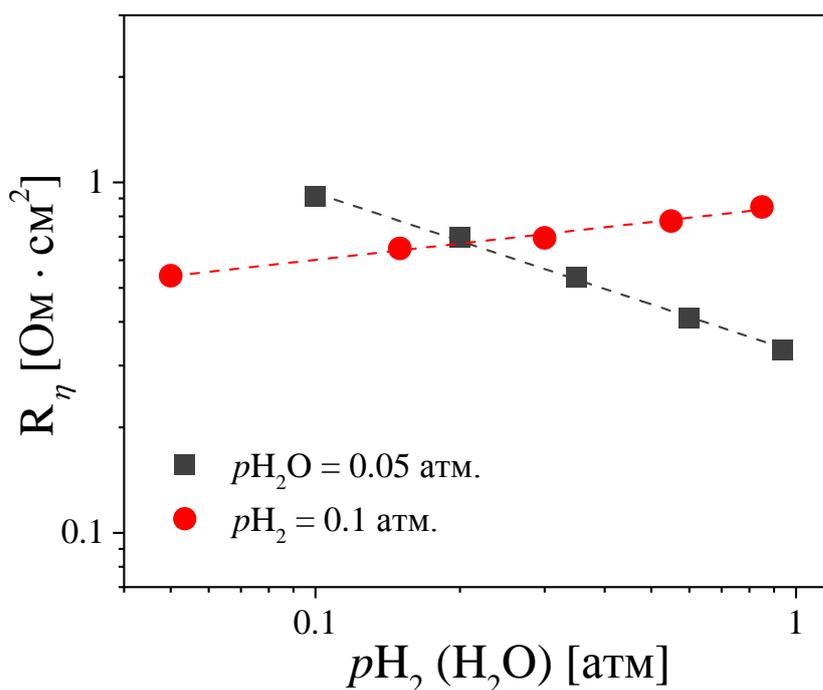


Рисунок 8.10. Концентрационные зависимости поляризационного сопротивления SFM+SDC электрода в газовых смесях H₂+H₂O+Ar при 700 °С.

В случае варьирования парциального давления воды, увеличение поляризационного сопротивления с ростом концентрации электроактивного компонента в газовой фазе можно

объяснить низкой каталитической активностью SFM электрода к дегидрированию воды, т.е. молекула воды, адсорбированная на поверхности SFM электрода, блокирует активный центр адсорбции водорода.

Для подтверждения гипотезы о низкой скорости диссоциации водорода на поверхности SFM электрода мы провели сравнительные испытания двух электрохимических ячеек типа SFM/LSGM/SFM, в электроды одной из которой методом растворного импрегнирования был введен нитрат никеля с последующим его термолизом и восстановлением для образования металлического никеля. Такой подход обусловлен тем, что никель обладает высокой каталитической активностью к окислению водорода [124, 125], а также высокой скоростью межфазного обмена водородом с газовой фазой [364]. Принимая это во внимание, можно ожидать уменьшение сопротивления низкочастотной стадии реакции окисления водорода. Действительно, как показали результаты испытаний (рисунок 8.11А) поляризационное сопротивление SFM электрода после модификации его никелем снижается с 1.24 до 0.22 Ом см² (700 °С) за счет уменьшения низкочастотного сопротивления. Также необходимо отметить, что такая модификация электрода никак не повлияла на сопротивление высокочастотных процессов, описанных нами импедансом Геришера. Сравнение функций DRT (рисунок 8.11Б) SFM электродов до и после введения никеля однозначно показало отсутствие стадии электродной реакции связанной с медленной диссоциацией водорода на поверхности электрода.

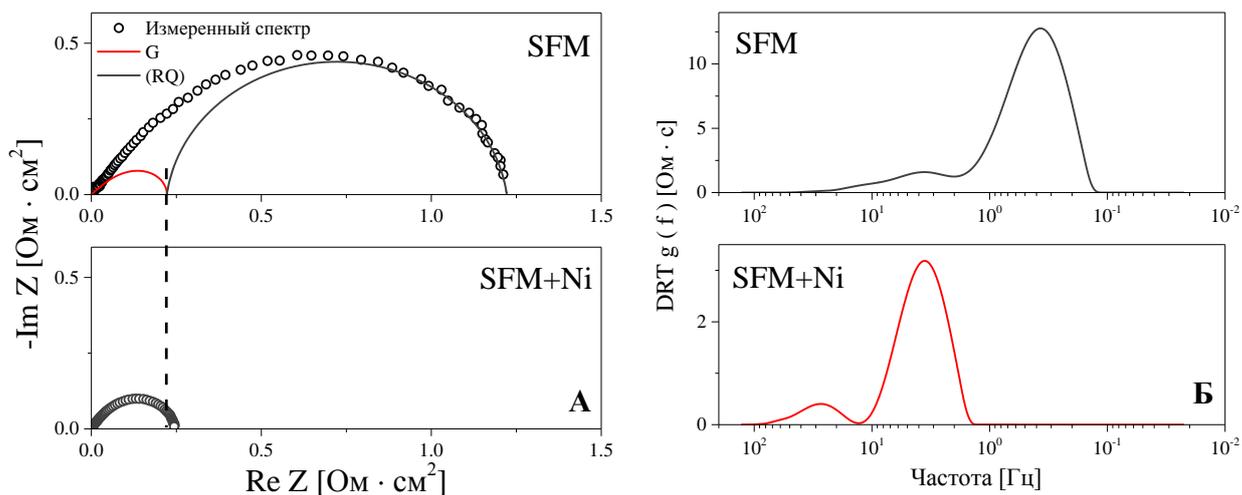


Рисунок 8.11. А - спектры импеданса и парциальные спектры для SFM и модифицированного никелем SFM электродов при 700 °С. Б - рассчитанные из данных спектров функции DRT.

8.1.2. Поведение $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ электрода в смесях $\text{CO}+\text{CO}_2$

Температурная зависимость поляризационного сопротивления SFM электрода в смеси 60% $\text{CO} + 40\% \text{CO}_2$ показана на рисунке 8.12А. Зависимость в исследованном интервале температур имеет линейный вид с величиной энергии активации 1.51 ± 0.04 эВ, что больше, чем 1.24 эВ для влажного водорода, рассмотренного выше, и больше чем 0.97 эВ полученные для композитного SFM+SDC электрода при $p_{\text{CO}} = 0.1$ атм [405]. Более корректное сравнение полученных значений энергии активации в смесях $\text{CO}+\text{CO}_2$ с литературными данными невозможно из-за отсутствия таковых. Концентрационная зависимость (рисунок 8.12Б) поляризационного сопротивления также имеет линейный вид в области исследованных парциальных давлений. С увеличением парциального давления восстановленной компоненты газовой смеси, т.е. CO , активность SFM электрода возрастает, что аналогично поведению SFM электрода в смесях $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ (рисунки 8.4 и 8.10).

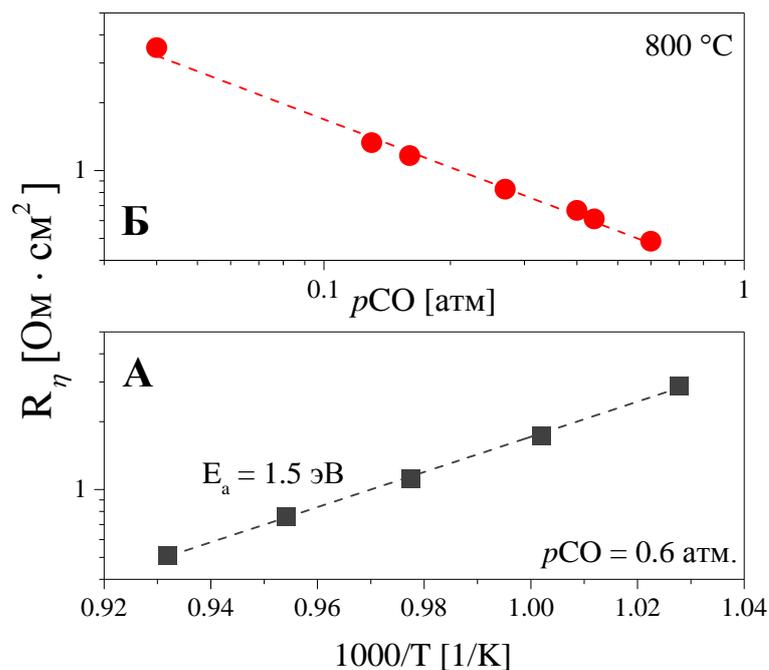


Рисунок 8.12. Зависимости поляризационного сопротивления $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ электрода в смеси 60% CO + 40% CO_2 от температуры (А) и от парциального давления монооксида углерода при 800 °С (Б).

Спектры импеданса, результаты их фитинга и функции DRT показаны на рисунке 8.13. Подход к анализу импеданс-спектроскопических данных был такой же, как и в случае газовых смесей $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$, рассмотренных выше. Так же, как и в рассмотренном ранее случае использование эквивалентной схемы $\text{R-G}-(\text{R}/\text{Q})$ позволяет описать экспериментальные данные с высокой точностью.

Сейчас сравним полученные в результате фитинга данные, с результатами, полученными для смесей $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$. Из результатов сравнения видно (рисунок 8.14), что в рассмотренных газовых средах наблюдается близкое поведение между сравниваемыми параметрами, т.е. наклоны аналогичных зависимостей близки. Обращает на себя внимание близость полученных величин Y_0 и R_l для различных газовых смесей. Близость в величинах Y_0 вполне ожидаема и подтверждает правильность нашего подхода к интерпретации спектров импеданса, поскольку данная величина связана с транспортом иона кислорода в

объеме SFM фазы и не должна заметно зависеть от природы газовых молекул, окружающих электрод.

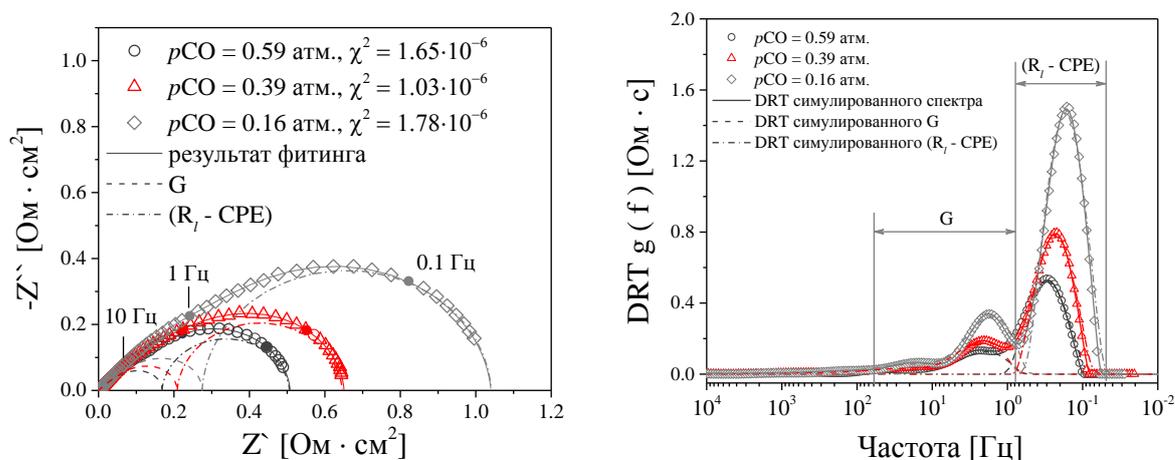


Рисунок 8.13. Слева - спектры импеданса симметричной электрохимической ячейки SFM/LSGM/SFM при 800 °C в газовых смесях CO+CO $_2$. Справа - функции DRT.

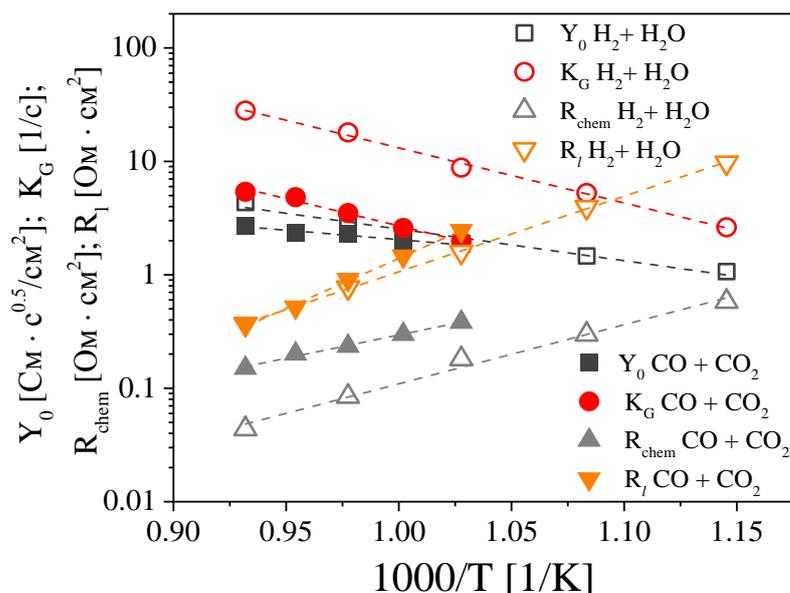
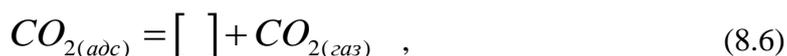
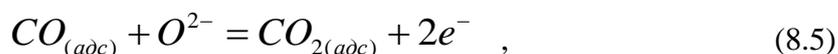


Рисунок 8.14. Температурные зависимости параметров импеданса Геришера, химического сопротивления и низкочастотного сопротивления SFM электрода в газовых смесях: 5% H $_2$ O + 95% H $_2$ и 60% CO + 40% CO $_2$.

Как было сказано в разделе 8.1.1, низкочастотный процесс электродной реакции на SFM электроде в смеси вода-водород связан с диссоциацией молекулы водорода на поверхности электрода. Логично было бы предположить аналогичное поведение и для

молекулы CO. Однако в силу высокой стабильности, молекула монооксида углерода должна адсорбироваться без диссоциации.

Рассмотрим в общем виде механизм окисления монооксида углерода



где, [] - активный центр адсорбции на поверхности SFM электрода.

Константа реакции адсорбции CO (уравнение 8.4) будет пропорциональна $1/pCO$, а десорбции CO₂ пропорциональна pCO_2 . Из спектров импеданса, показанных на рисунке 8.13, видно, что скорость окисления CO на SFM электроде определяется скоростью низкочастотного процесса, т.к. его сопротивление заметно выше высокочастотной стадии. Следовательно, принимая во внимания уравнения 8.4 - 8.6 можно предположить, что вблизи равновесного потенциала электрода константа реакции окисления CO будет пропорциональна отношению pCO_2/pCO . Если построить экспериментальные данные в соответствующих координатах R_l vs pCO_2/pCO получается линейная зависимость (рисунок 8.15А). Из чего следует, что, либо адсорбция CO, либо десорбция CO₂ ограничивают скорость электродной реакции на SFM электроде. Исследования SFM электрода в трехкомпонентной газовой смеси CO+CO₂+Ar при независимом варьировании парциальных давлений CO и CO₂ показали сильную зависимость R_l от pCO с величиной порядка реакции около единицы, в то время как при варьировании pCO_2 величина низкочастотного сопротивления практически не изменялась (рисунок 8.15Б). На основе этих результатов был сделан вывод, что низкочастотная стадия электроокисления CO обусловлена медленной скоростью адсорбции CO на поверхности SFM электрода.

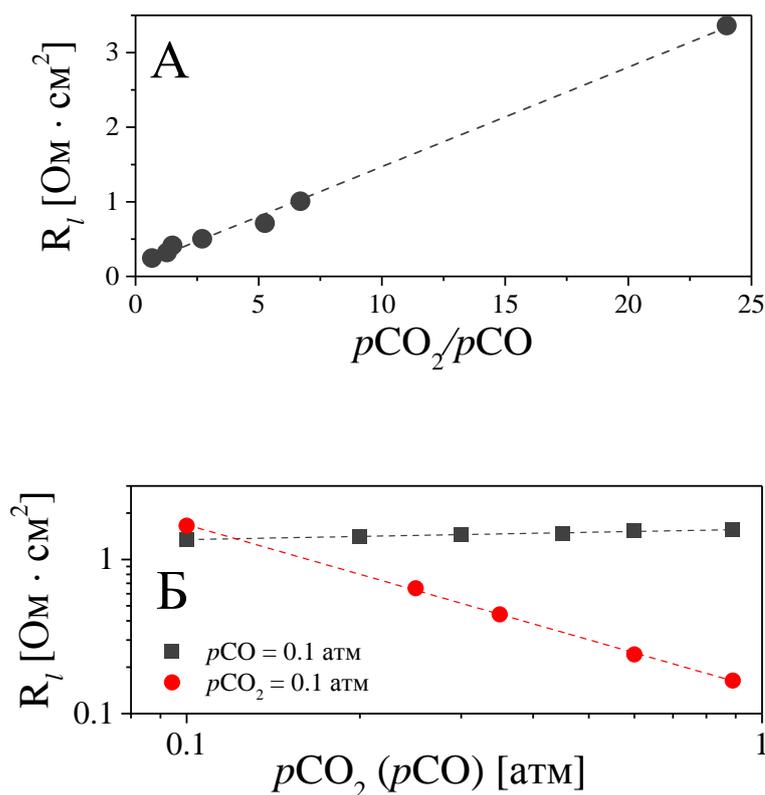


Рисунок 8.15. Зависимости сопротивления низкочастотной стадии электродной реакции при 800 °С от: А - отношения $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ в смеси $\text{CO}+\text{CO}_2$, Б - $p\text{CO}_2$ и $p\text{CO}$ в газовой смеси $\text{CO}+\text{CO}_2+\text{Ar}$.

Как известно [410], с понижением парциального давления кислорода в газовой фазе кристаллическая решетка SFM начинает терять кислород с образованием кислородных вакансий. Увеличение концентрации вакансий в оксиде приводит к росту скорости межфазного обмена кислорода образца с кислородом газовой фазы [411, 412]. И, действительно, если рассмотреть зависимость параметра импеданса Гершера K_G от парциального давления кислорода в смеси $\text{CO}+\text{CO}_2$, наблюдается линейная зависимость (рисунок 8.16).

Принимая во внимание, что при одинаковой температуре парциальное давление кислорода в 5% $\text{H}_2\text{O} + 95\% \text{N}_2$ почти на три порядка ниже парциального давления кислорода в 60% $\text{CO} + 40\% \text{CO}_2$, то разность значений K_G , показанных на рисунке 8.14, можно объяснить приведенной на рисунке 8.16 зависимостью.

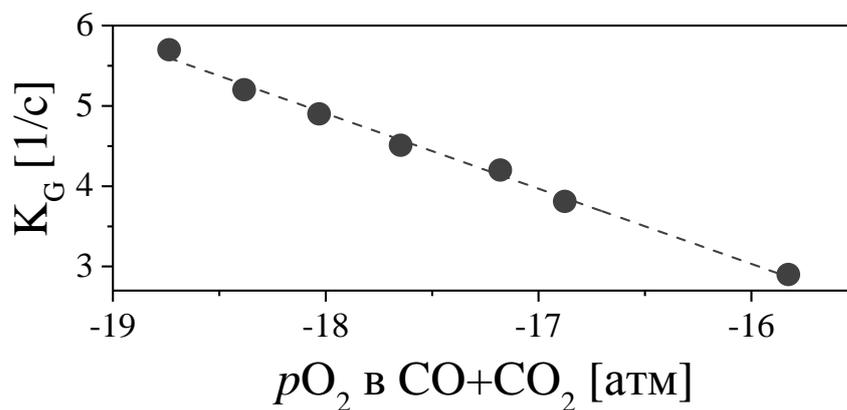
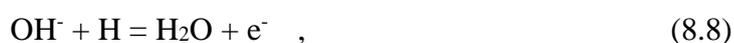


Рисунок 8.16. Зависимость константы Геришера K_G от парциального давления кислорода в газовых смесях $CO+CO_2$ при 800 °С.

В завершении рассмотрения электрохимического поведения SFM электрода в смесях H_2O+H_2 и $CO+CO_2$ можно предложить механизм электродной реакции.

1. Транспорт иона кислорода через электролит к SFM электроду.
2. Объемная диффузия иона кислорода в SFM к поверхности электрода (ионный транспорт).
3. Межфазный обмен кислорода SFM с кислородом газовой фазы.
4. Адсорбция водорода на поверхности SFM.
- 4'. Адсорбция CO на поверхности электрода.
5. Диссоциация водорода на поверхности электрода.
6. Электрохимическая реакция (реакция обмена) по уравнениям:



7. Десорбция воды.
- 7'. Десорбция CO_2 с поверхности SFM в газовую фазу.

На основе полученных экспериментальных данных и результатов их анализа можно сказать, что скоростьопределяющими стадиями окисления водорода являются стадии 3 и 5, окисления CO - стадии 3 и 4'.

8.2. Восстановление кислорода на $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ электроде

Как было сказано в разделе 1.3.3, $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ электрод обладает необходимым набором функциональных свойств как в окислительной, так и восстановительной атмосферах, что позволяет его использовать в электрохимических устройствах с симметричными электродами. Результаты испытаний единичных топливных элементов с симметричными SFM электродами будут приведены в девятой главе. В рамках данной главы диссертационной работы наибольший интерес представляет исследование изменения механизма электродной реакции при переходе от восстановительной атмосферы к окислительной.

На рисунке 8.17 показаны функции DRT для SFM электрода, рассчитанные из спектров импеданса измеренных в атмосферах влажного водорода и воздуха.

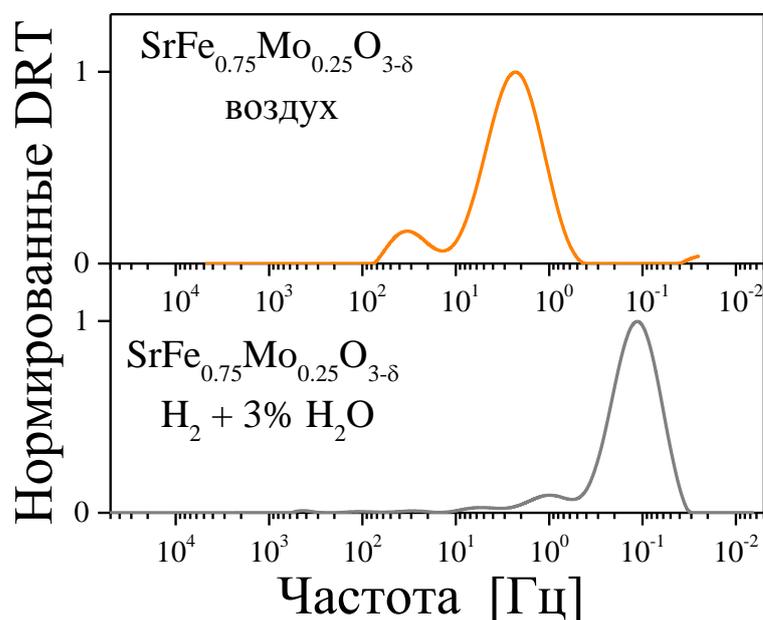


Рисунок 8.17. Нормированные на интенсивность максимального пика функции распределения времен релаксации, рассчитанные из спектров импеданса ячеек с симметричными электродами (800 °С).

На основе полученных данных можно сказать, что при переходе от восстановительной атмосферы к окислительной сопротивление низкочастотного процесса с частотой релаксации около 0.1 Гц, который в разделе 8.1.2 мы идентифицировали как диссоциация водорода на поверхности SFM, перестает ограничивать скорость электродной реакции, при этом заметно возрастает сопротивление стадий, описанных нами для восстановительных атмосфер импедансом Гершера (диапазон частот 10 – 0.5 Гц). Также из зависимостей на рисунке 8.17 видно, что в воздушной атмосфере скорость восстановления кислорода лимитируется только двумя скоростьопределяющими стадиями, релаксирующими при 40 и 2 Гц. При этом низкочастотная стадия электродной реакции вносит доминирующий вклад в скорость электродной реакции.

В [412] Wang с соав. исследовали SFM электрод методом релаксации электропроводности и показали, что в окислительной атмосфере SFM имеет низкую скорость межфазного обмена кислорода с кислородом газовой фазы. Для подтверждения идеи о медленной скорости обмена кислорода SFM электрода с газовой фазой был проведен эксперимент, заключающийся в импрегнировании SFM электрода оксидом празеодима (Pr_6O_{11}). Данный подход связан с тем, что оксид празеодима относится к числу наиболее активных простых оксидов в отношении к реакции обмена с кислородом воздуха и для него характерна высокая подвижность ионов кислорода в кристаллической решетке [413]. Модифицированный оксидом празеодима SFM электрод в воздушной атмосфере проявляет намного большую электрохимическую активность, чем в исходном состоянии (рисунок 8.18). Наиболее интересным и значимым на наш взгляд результатом является поведение функций DRT SFM электрода до и после модификации (рисунок 8.19). Как видно, введение оксида празеодима приводит к исчезновению низкочастотного релаксационного процесса.

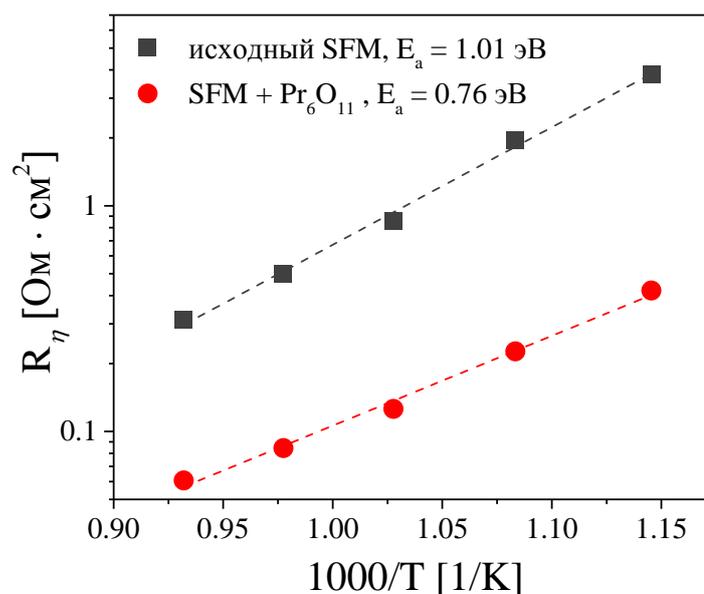


Рисунок 8.18. Температурные зависимости поляризационного сопротивления SFM электрода в воздушной атмосфере до и после введения оксида празеодима.

Также стоит отметить, что Курумчин в [414, 415] наблюдал резкое увеличение скорости межфазного обмена кислородом границы воздух/электролит на основе ZrO_2 после обработки поверхности электролита оксидом празеодима. Тогда, можно предположить, что введение оксида празеодима в SFM электрод должно привести к сильному увеличению скорости обмена SFM с кислородом газовой фазы. Следовательно, можно сделать вывод, что низкочастотная стадия электродной реакции на SFM электроде в окислительной атмосфере связана с обменным процессом на границе воздух/SFM. Столь резкое увеличение скорости данной стадии после введения оксида празеодима также отчасти может быть объяснено высокой удельной поверхностью оксида празеодима, которая, при использовании метода растворного импрегнирования с последующим термолизом, может достигать $65 \text{ м}^2/\text{г}$ со средним размером частиц оксида около 10 нм [416].

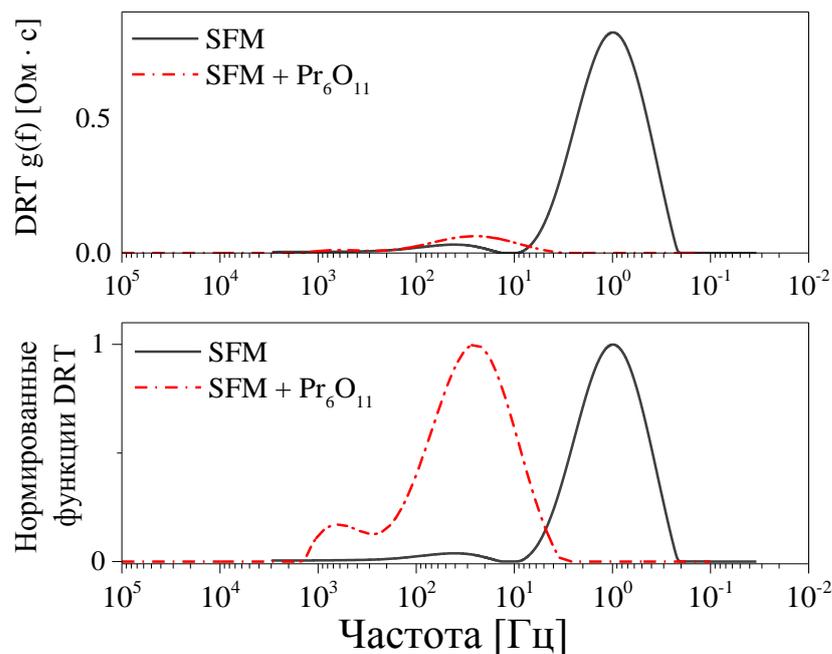


Рисунок 8.19. Функции DRT SFM электрода в воздушной атмосфере до и после введения оксида празеодима, а также нормированные на интенсивность максимального пика функции DRT (воздух, 700 °С).

Позже, для более детального понимания природы скоростьопределяющих стадий восстановления кислорода, нами были проведены эксперименты по исследованию механизма взаимодействия кислорода газовой фазы с SFM электродом методом изотопного обмена с анализом газовой фазы. Результаты данных исследований подтвердили высказанную выше гипотезу о медленной скорости межфазного обмена кислородом SFM с газовой фазой, а также позволили более детально понять механизм обмена кислородом и констатировать, что лимитирующей стадией в данном механизме является стадия инкорпорирования кислорода в кристаллическую решетку SFM [417].

8.3. Выводы по главе 8

В главе представлены результаты исследований $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ (SFM) электрода в 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 и в атмосфере

воздуха. Также рассмотрены особенности поведения электрода при изменении газового окружения с окислительного на восстановительное.

Показано, что в газовом окружении H_2+H_2O с увеличением парциального давления воды поляризационное сопротивление SFM электрода увеличивается. Такое поведение объяснено низкой активностью электрода к дегидрированию воды. В то время как с увеличением парциального давления водорода, активность электрода возрастает.

Анализ спектров электрохимического импеданса указал на возможность использования импеданса Геришера для описания высокочастотных процессов электродной реакции окисления водорода (монооксида углерода) на SFM электроде. Это обосновано медленной скоростью межфазного обмена кислорода электрода с кислородом газовой фазы при низких парциальных давлениях кислорода.

Установлено, что кроме процессов, описываемых импедансом Геришера, на скорость окисления водорода и монооксида углерода в значительной степени влияют процессы, локализованные на поверхности электрода. Это связано с медленной скоростью диссоциации водорода на поверхности электрода, и медленной скоростью адсорбции CO на поверхности электрода.

Предложен механизм электродной реакции окисления водорода и монооксида углерода, который включает в себя следующие стадии: 1 - транспорт иона кислорода через электролит к SFM электроду; 2 - объемная диффузия иона кислорода в SFM к поверхности электрода (ионный транспорт); 3 - межфазный обмен кислорода SFM с кислородом газовой фазы; 4 - адсорбция водорода на поверхности SFM; 4' - адсорбция CO на поверхности электрода; 5 - диссоциация водорода на поверхности электрода; 6 - электрохимическая реакция (реакция обмена); 7 - десорбция воды; 7' - десорбция CO₂ с поверхности SFM в газовую фазу. Скоростопределяющими стадиями окисления водорода являются: межфазный обмен кислорода электрода с кислородом газовой фазы и диссоциация водорода на поверхности электрода.

Установлено, что введение никеля/оксида празеодима в исследуемый электрод методом растворного импрегнирования, приводит к росту электрохимической активности электрода в восстановительной/окислительной атмосфере, причиной которого является увеличение скорости диссоциации водорода/межфазного обмена кислородом электрода с кислородом газовой фазы.

ГЛАВА 9

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ В ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

В 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 двухслойным никель-керамическим анодом с вырабатываемой мощностью более 2 Вт/см^2 при $900 \text{ }^\circ\text{C}$, с несущим катодом на основе манганита лантана-стронция и генерируемой элементом мощностью более 1.6 Вт/см^2 при $850 \text{ }^\circ\text{C}$. На основе анализа спектров электрохимического импеданса единичных топливных элементов с тонкопленочным электролитом методом распределения времен релаксации показано, что основные потери мощности в элементе связаны с транспортом газа в несущем никель-керамическом аноде, в то время как в случае несущего катода основные потери тока обусловлены медленной скоростью межфазного обмена кислорода катода с кислородом газовой фазы. Показана высокая стабильность к окислительно-восстановительному циклированию электродов на основе феррито-молибдата стронция в составе топливного элемента с несущим электролитом на основе галлата лантана с симметричными электродами.

9.1. Единичные твердооксидные топливные элементы с несущим никель-керамическим анодом

Рассмотрим характеристики единичного топливного элемента с несущим Ni-YSZ анодом состава $50 \text{ мас.}\% \text{ Ni} + 50 \text{ мас.}\% \text{ YSZ}$ и пористостью в окисленном состоянии около

25% и 40% после восстановления. Суспензионным методом на поверхности анода был сформирован SSZ электролит толщиной около 30 мкм. В качестве катода был использован электрод из платины, импрегнированный оксидом празеодима. Более подробно об изготовлении элемента написано в разделе 2.1 и в [305]. Микрофотография поперечного слома единичного топливного элемента показана на рисунке 9.1.

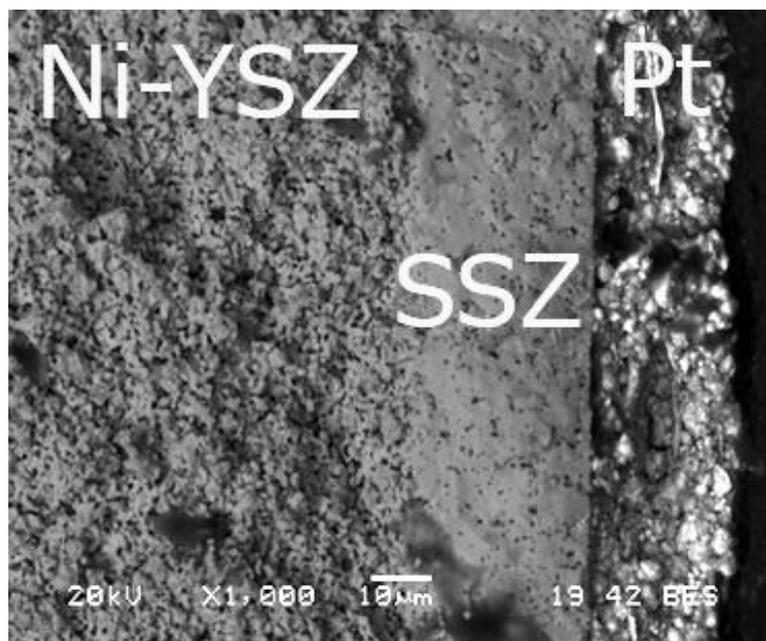


Рисунок 9.1. Микрофотография слома топливного элемента с несущим Ni-YSZ анодом, SSZ электролитом и катодом на основе платины.

Вольтамперные и мощностные характеристики элемента с несущим анодом толщиной 0.96 мм показаны на рисунке 9.2. В анодное пространство топливного элемента подавали газовую смесь 48.5% H_2 + 3% H_2O + 48.5% Ar, а в катодное пространство - воздух. В температурном интервале 650–850 °С при напряжении между электродами 0.7 В удельная мощность составила от 0.23 до 1.17 Вт/см².

Методом прерывания тока установлено, что поляризационные потери на электродах заметно превышают омические потери в электролитном слое (рисунок 9.2), что вполне ожидаемо, принимая во внимание довольно малую толщину последнего и то, что в качестве анода в данном случае использован Ni-YSZ композит, электрохимическая активность

которого невелика в силу ограничения её скорости реакциями, локализованными вблизи трехфазной границы (см. главу 4).

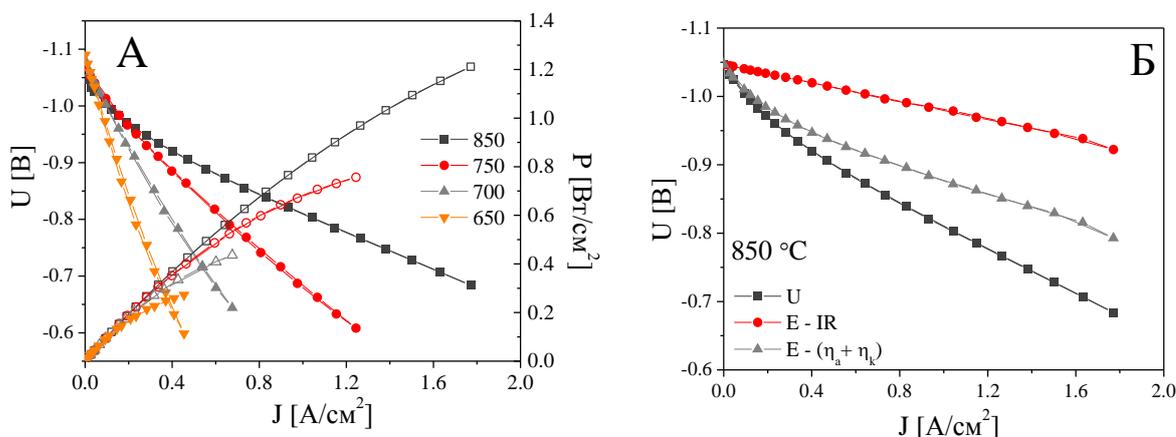


Рисунок 8.2. А - Вольтамперные и мощностных характеристики единичного топливного элемента, Б - Зависимости U , $E - IR$, $E - (\eta_a + \eta_k)$ (U - напряжение ячейки, E - Э.Д.С., IR - омические потери, $(\eta_a + \eta_k)$ - перенапряжение на электродах). Топливная смесь на аноде 48.5% H_2 + 3% H_2O + 48.5% Ar , на катоде воздух.

Для рассмотрения влияния толщины несущего анода при постоянной его пористости на электрохимические характеристики топливного элемента были исследованы четыре образца. Толщины несущего Ni-YSZ анода составляли 0.40, 0.67, 0.96, 1.27 мм. Электрохимические измерения выполнены при 850 °С. В анодное пространство топливного элемента подавали влажный водород, а в катодное пространство - воздух. Результаты измерений в виде вольтамперных кривых и зависимостей удельной электрической мощности от плотности тока приведены на рисунке 9.3.

При 850 °С и напряжении между электродами 0.8 В генерируемая топливными элементами удельная электрическая мощность составляла от 0.6 до 1.1 Вт/см² в зависимости от толщины несущего анода (рисунок 9.3). При этом поляризационные потери на электродах тем выше, чем больше толщина несущего анода и, в зависимости от нее, при плотности тока 1.2 А/см² составляли от 130 до 250 мВ (рисунок 9.4). Омические потери практически не зависели от толщины несущего анода и не превышали 120 мВ (рисунок 9.4).

Только для образца с толщиной несущего анода 0.67 мм нами были зафиксированы меньшие омические потери, что вероятнее всего связано с неточностью определения толщины пленочного электролита для конкретного образца.

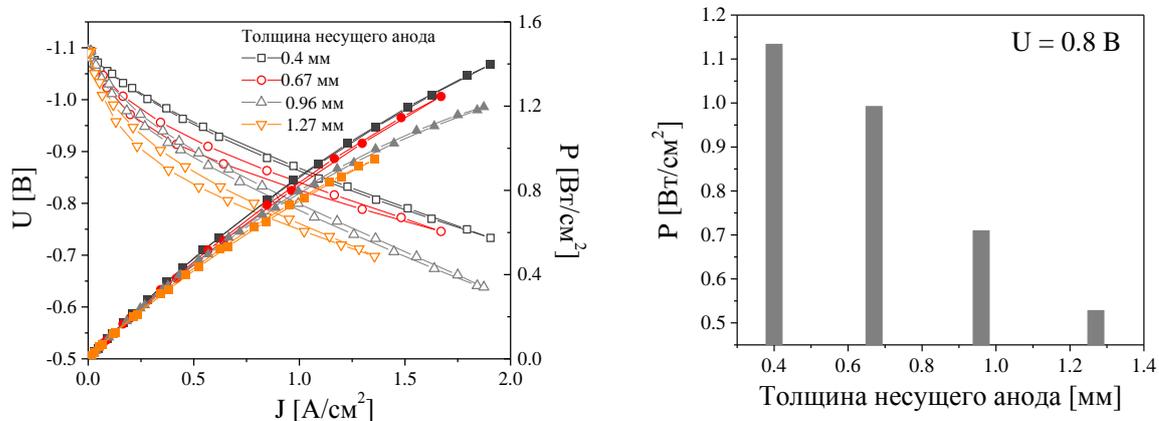


Рисунок 9.3. Вольтамперные и мощностные характеристики единичных топливных элементов и генерируемая топливным элементом мощность при разности потенциалов 0.8 В в зависимости от толщины несущего Ni-YSZ анода при 850 °С.

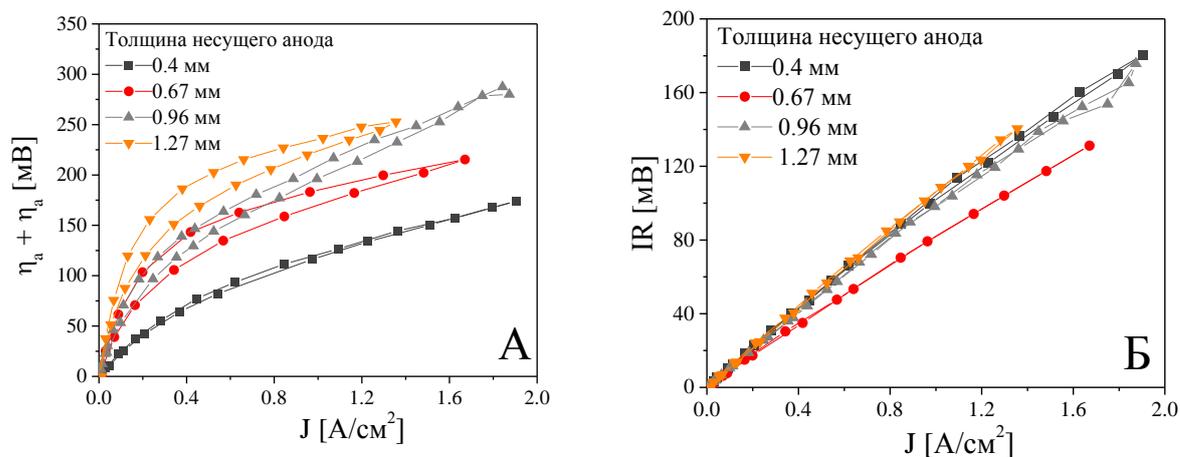


Рисунок 9.4. Зависимости перенапряжения электродов (А) и омических потерь на электролите (Б) единичных топливных элементов от плотности тока при 850 °С.

Полученная линейная зависимость между толщиной несущего анода и мощностью элемента может косвенно свидетельствовать о том, что мощностные характеристики элемента в основном определяются газодиффузионными процессами в несущем аноде, т.к. ранее, в пятой (уравнение 5.5) и седьмой (уравнение 7.2) главах, было показано, что между

газодиффузионным сопротивлением, предельным диффузионным током и толщиной диффузионного слоя существует линейная зависимость.

Аналогичные электрохимические измерения были проведены на тех же единичных топливных элементах при подаче в анодное пространство в качестве топлива смеси 90% CO + 10% CO₂ (рисунок 9.5). В данной газовой смеси зависимость перенапряжения электродов от толщины анода становится более значительной. При суммарном перенапряжении электродов 200 мВ на единичном топливном элементе с толщиной несущего анода 0.4 мм, плотность тока составила около 0.9 А/см², а при толщине анода 1.27 мм - 0.2 А/см².

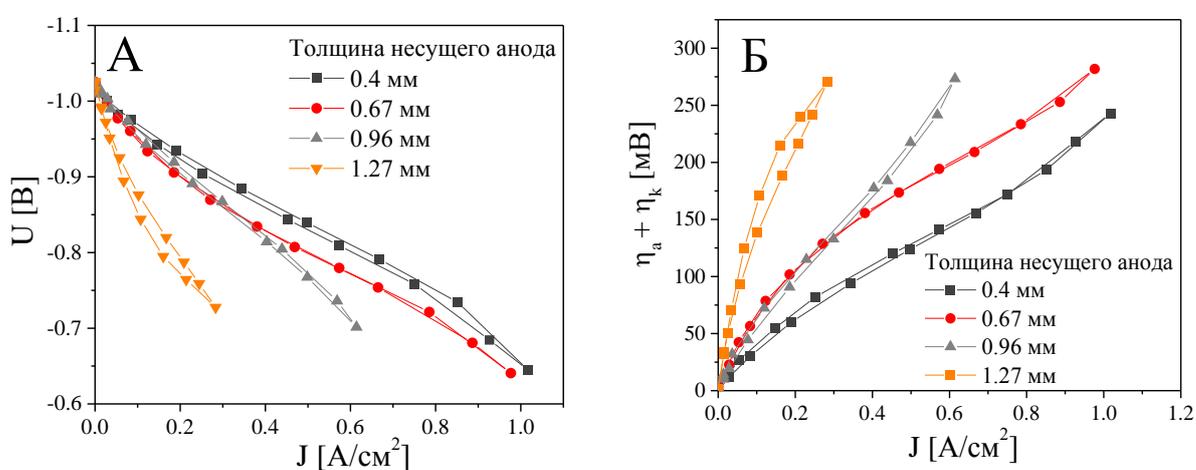


Рисунок 9.5. Вольтамперные характеристики топливных элементов (А), зависимость перенапряжения электродов от плотности тока (Б). Газовая смесь на аноде 90% CO + 10% CO₂ при 850 °С.

Импедансные исследования, проведенные при подаче в анодное пространство влажного водорода, либо 90% CO + 10% CO₂ показали, что низкочастотный релаксационный процесс (рисунок 9.6), обусловленный газодиффузионным транспортом (см. разделы 5.4 и 7.1), в случае углеродсодержащего топлива характеризуется значительно большим сопротивлением (R_i). Анализ спектров импеданса показал, что при использовании в качестве топлива смеси CO + CO₂ поляризационное сопротивление низкочастотного процесса проявляет линейную зависимость от толщины несущего анода (рисунок 9.7). К сожалению, нам не удалось с высокой точностью определить величину низкочастотного

сопротивления в случае использования влажного водорода в качестве топливного газа. Но, как видно из рисунка 9.6, его величина пренебрежимо мала по сравнению с низкочастотным сопротивлением, когда в качестве топлива используется смесь CO + CO₂.

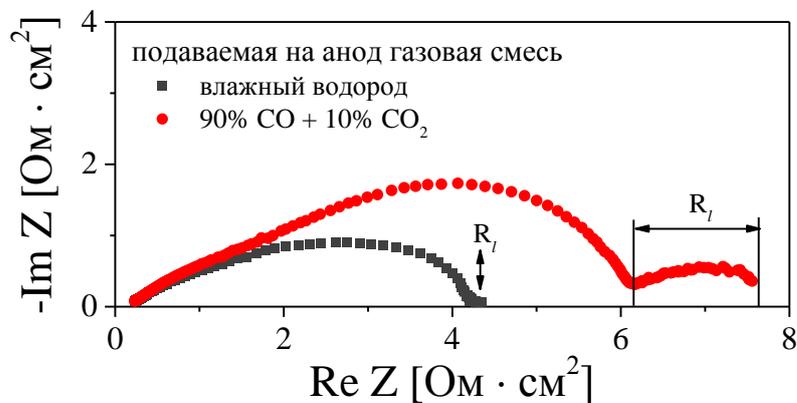


Рисунок 9.6. Спектры импеданса единичного топливного элемента с несущим Ni-YSZ анодом толщиной 1.27 мм при 850 °С и при различном составе газовой смеси подаваемой на анод.

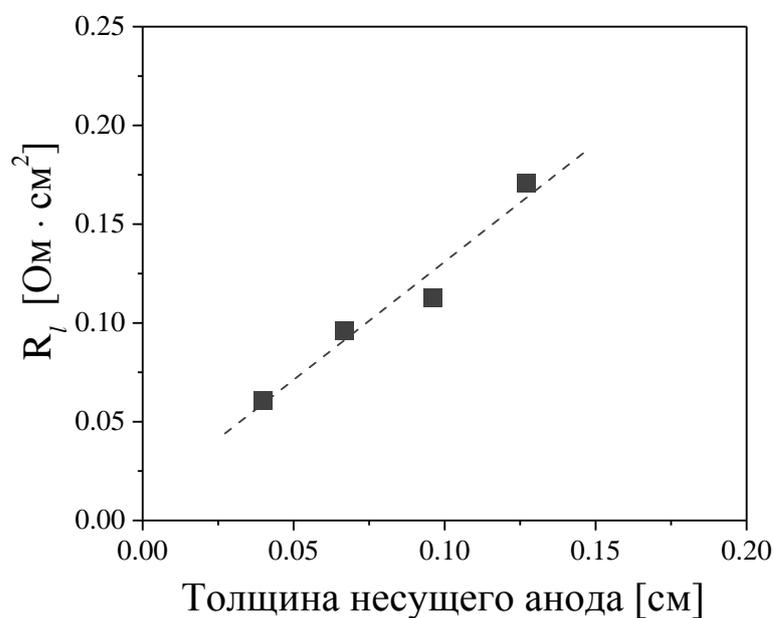


Рисунок 9.7. Зависимость низкочастотного сопротивления от толщины несущего Ni-YSZ анода при 850 °С при использовании в качестве топлива смеси 90% CO + 10% CO₂.

Из величин R_l , приведенных на рисунке 9.7, был рассчитан коэффициент взаимной диффузии ($D_{ав}$) газовой смеси 90% CO + 10% CO₂ по уравнению

$$R_g = \eta / I = \left(\frac{RT}{2F} \right)^2 \frac{l}{PD_{AB}} \left(\frac{1}{X_{red}} + \frac{1}{X_{ox}} \right), \quad (9.1)$$

где P - давление, X - мольная доля компонента газовой фазы.

Его значение составило $0.22 \text{ см}^2/\text{с}$, что значительно меньше значений коэффициента взаимной диффузии смеси $\text{CO} + \text{CO}_2$, рассчитанных нами ранее (см. раздел 5.4 таблицу 5.3). Такие же отличия отмечали и другие исследователи как для смесей $\text{CO} + \text{CO}_2$ [265], так и для смесей $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ [265, 418]. Очевидно, что низкие значения коэффициента взаимной диффузии, полученные из величин низкочастотного сопротивления, связаны с тем, что в несущем толстом аноде с извилистой пористой структурой при атмосферном давлении преобладает кнудсеновское течение газа [383].

Далее рассмотрим поведение единичного топливного элемента с несущим Ni-YSZ анодом коммерческого производства (SOFCMAN) относительно небольшой толщины, 0.4 мм . и с низкой пористостью, 16% в окисленном состоянии и 25% после восстановления. Особенностью данного элемента являлся способ формирования десяти микронного двухслойного пленочного электролита - магнетронное напыление. Катод был изготовлен из никелата лантана $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и имел толщину около 30 мкм . Подробнее о способе изготовления элемента написано в разделе 2.1 и в [306].

Из результатов микроскопических исследований видно данного элемента видно, что сформированный методом магнетронного напыления двухслойный YSZ/GDC пленочный электролит является плотным (рисунок 9.8). Суммарная толщина двух слоев электролита не превышала 10 микрон , толщина слоя YSZ составляла 4 мкм и 6 мкм для GDC слоя.

Измерения характеристик элемента проводили, не доходя до максимума мощности из-за вероятности локального перегрева пленочного электролита, что может привести к потере его функциональных свойств. При подаче на анод влажного (3% воды) водорода, а на катод воздуха, значения мощности топливного элемента при 900 и $800 \text{ }^\circ\text{C}$ и плотности тока $1.6 \text{ А}/\text{см}^2$ составили около 1 и $0.7 \text{ Вт}/\text{см}^2$, соответственно (рисунок 9.9). При $700 \text{ }^\circ\text{C}$

максимум мощности составил около 0.3 Вт/см^2 при плотности тока 0.7 А/см^2 . Обращают на себя внимание заметно меньшие величины мощности элемента по сравнению с результатами, показанными на рисунок 9.3. Так, при одинаковой толщине несущего Ni-YSZ анода, 0.4 мм и при использовании влажного водорода в качестве топлива, при напряжении между анодом и катодом примерно 0.75 В генерируемая мощность составила около 0.9 Вт/см^2 при $900 \text{ }^\circ\text{C}$, тогда как по данным, показанным на рисунке 9.3, она составляет около 1.4 Вт/см^2 уже при $850 \text{ }^\circ\text{C}$ и это даже несмотря на примерно в два раза большую толщину электролита.

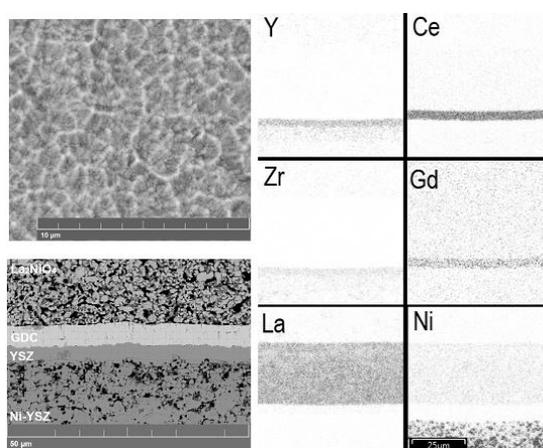


Рисунок 9.8. Результаты микроскопических исследований единичного топливного элемента. Слева: сверху - микрофотография поверхности GDC слоя, внизу - поперечный шлиф элемента. Справа - результат микроэлементного анализа.

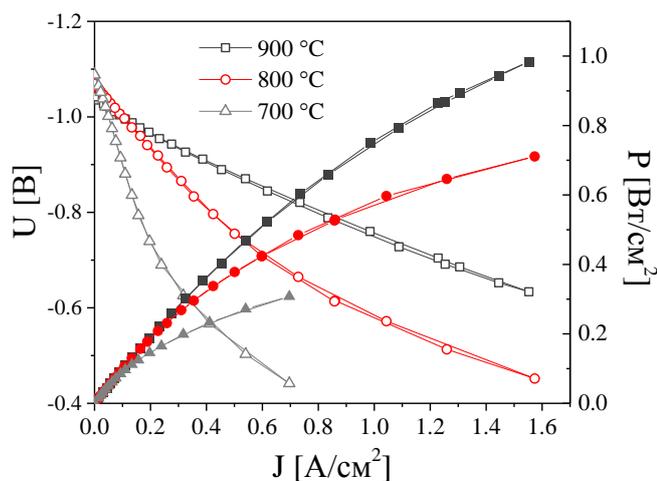


Рисунок 9.9. Вольтамперные и мощностные зависимости единичного топливного элемента при различных температурах.

Для улучшения характеристик элемента в его электроды методом растворного импрегнирования были введены высокодисперсные каталитические добавки в виде оксида церия (в анод) и оксида празеодима (в катод). После модификации электродов мощность элемента существенно возросла и при 700 °С составила более 0.9 Вт/см² при 0.7 В (рисунок 9.10). Однако было обнаружено, что с ростом температуры мощность элемента с импрегнированными электродами возрастает слабо, достигая максимальных значений около 1.3 и 1.4 Вт/см² при 800 и 900 °С, соответственно.

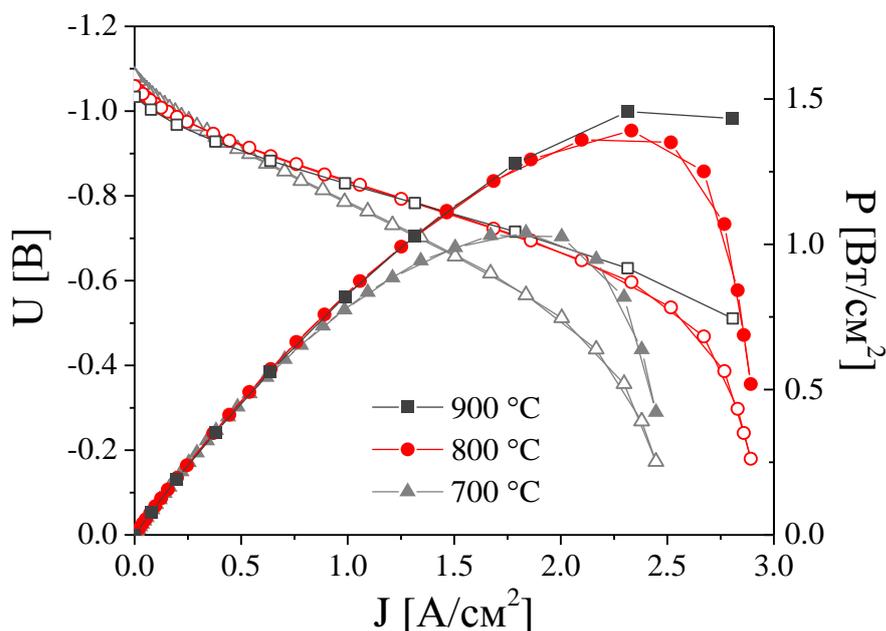


Рисунок 9.10. Вольтамперные и мощностные зависимости единичного топливного элемента после модификации электродов.

Из сравнения омических и поляризационных потерь (рисунок 9.11) видно, что потери мощности, связанные с поляризацией электродов, более значительны по сравнению с потерями за счет омического сопротивления электролита. Также обращает на себя внимание, что при 800 и 900 °С суммарное перенапряжение на электродах практически одинаково, что довольно необычно для термоактивационных процессов, поскольку с ростом температуры должно наблюдаться уменьшение перенапряжения. Следовательно, можно предположить, что с ростом температуры существенный вклад в поляризуемость

электродов начинают вносить процессы, имеющие не термоактивационную природу, например, газодиффузионную, подробно рассмотренную в разделе 5.4.

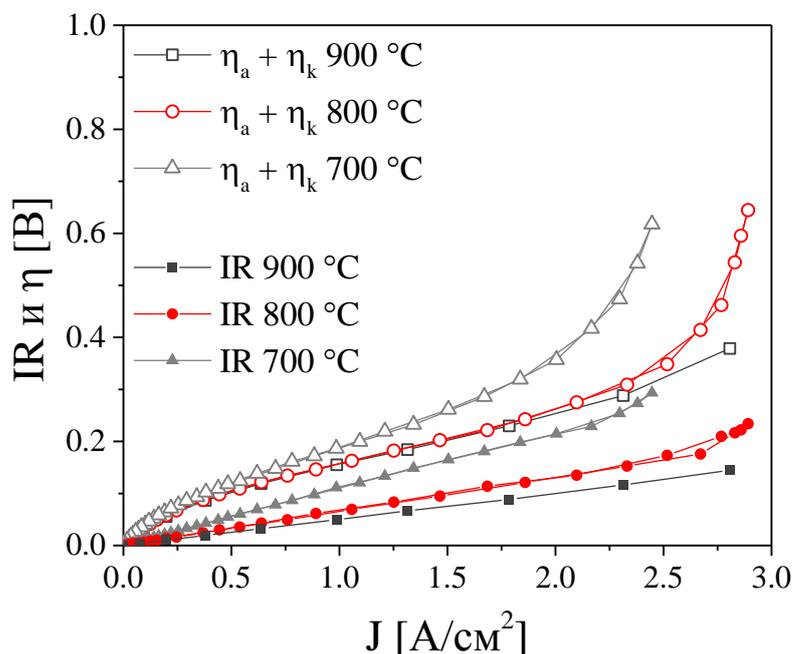


Рисунок 9.11. Зависимости падения напряжения в топливном элементе из-за поляризации электродов и омического сопротивления электролита после модификации электродов.

Для подтверждения данного предположения из измеренных спектров импеданса топливного элемента в режиме разомкнутой цепи были рассчитаны функции DRT (рисунок 9.12). На частотных зависимостях DRT исходного ТОТЭ (до импрегнации) видно наличие как минимум трех пиков (выделены овалами на графике), которые соответствуют трем скоростьопределяющим стадиям. Интенсивность каждого из пиков и площадь под пиком и, следовательно, сопротивление электродной реакции увеличивается с понижением температуры. Для ТОТЭ с импрегнированными электродами частотная зависимость DRT имеет принципиально другой вид. Вклад процессов, регистрируемых в области частот $1-10^5$ Гц становится незначительным, а максимально интенсивный пик регистрируется при 0.2 Гц. При этом положение и площадь данного пика практически не зависит от температуры. Это однозначно указывает на то, что с ростом температуры мощность

элемента с импрегнированными электродами ограничена транспортом газа в порах несущего анода.

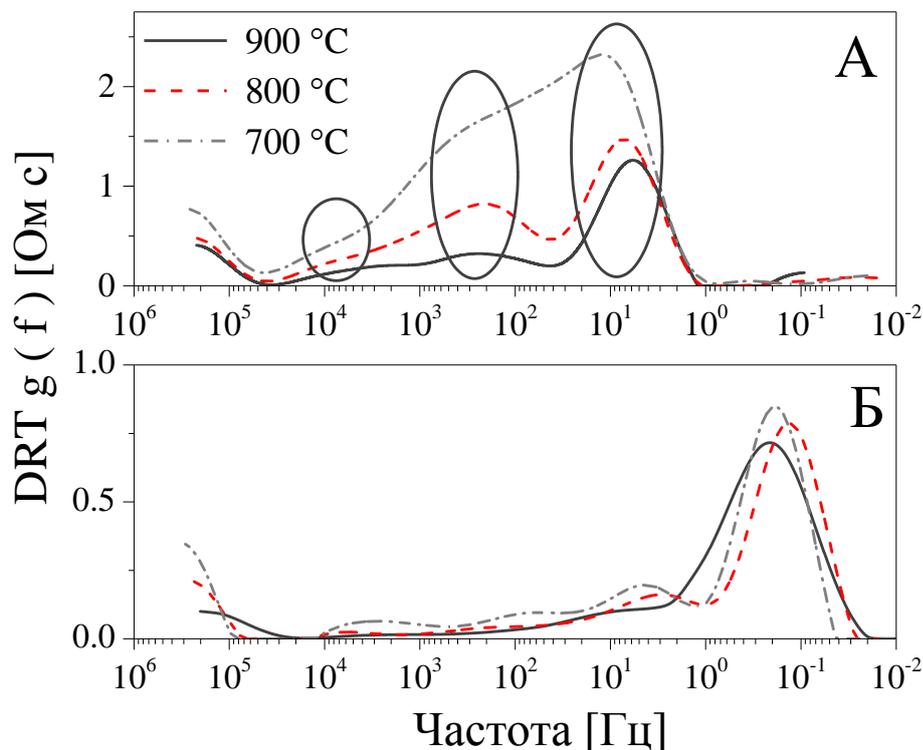


Рисунок 9.12 Функции DRT, рассчитанные из спектров импеданса единичного топливного элемента в режиме разомкнутой цепи. А - до импрегнирования электродов, Б - после.

Из приведенных выше данных следует, что введение высокоактивных добавок в несущий электрод с невысокой пористостью позволяет в большей степени увеличить мощностные характеристики топливного элемента при невысоких температурах. С ростом температуры прибавка мощности элемента от импрегнирования становится меньше. Причина этого довольно проста, введенный методом импрегнирования высокодисперсный оксид церия существенно понижает пористость и без того относительно плотного несущего анода, что наиболее ощутимо будет сказываться при высоких температурах, где вклад газодиффузионного сопротивления становится наиболее значимым. Следовательно, можно предположить, что максимальный эффект от введения оксида церия при работе элемента при высоких температурах должен наблюдаться для топливных элементов с несущим анодом с высокой пористостью.

Проверим это предположение на примере единичного топливного элемента с двухслойным несущим никель-керамическим анодом, состоящим из несущего Ni-YSZ слоя (коллекторный слой) толщиной около 1 мм с пористостью в восстановленном состоянии 50% и с нанесенным на одну из его поверхностей функциональным Ni-CeSSZ слоем, толщиной около 20 мкм и пористостью в восстановленном состоянии 35%. На противоположной стороне функционального слоя суспензионным методом был сформирован тонкий слой SSZ электролита, толщиной 30 мкм. Для изготовления порошков функционального и коллекторного слоев были использованы различные подходы. Так, для коллекторного слоя использовали метод осаждения частиц оксида никеля на поверхность частиц YSZ электролита, что позволяет изготавливать несущие слои анода с высокой пористостью и высокой электропроводностью (см. раздел 7.1). Для получения порошков функционального слоя использовали метод сжигания, при котором синтез порошка ведется из истинного раствора, что приводит к максимально равномерному распределению между фазами оксида никеля и керамики. В качестве катода использовали композит на основе платины с 3 мас.% YSZ, импрегнированный оксидом празеодима. Более подробно об изготовлении топливного элемента написано в [307].

Микрофотография поперечного сечения полуэлемента (без катода) показана на рисунке 9.13. Из фотографии можно оценить толщины слоев (около 1 мм несущий анод и около 20 мкм электролит) и качество тонкопленочного электролита. Визуально различить функциональный и коллекторный слои анода оказалось довольно проблематично, между ними нет четкой границы.

Мощностные и вольтамперные зависимости элемента показаны на рисунке 9.14. При 900 °С элемент генерировал мощность около 1.2 Вт/см². 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 9.1) с проведением импеданс-спектроскопических измерений и с последующим сопоставлением функций распределения времен релаксации.

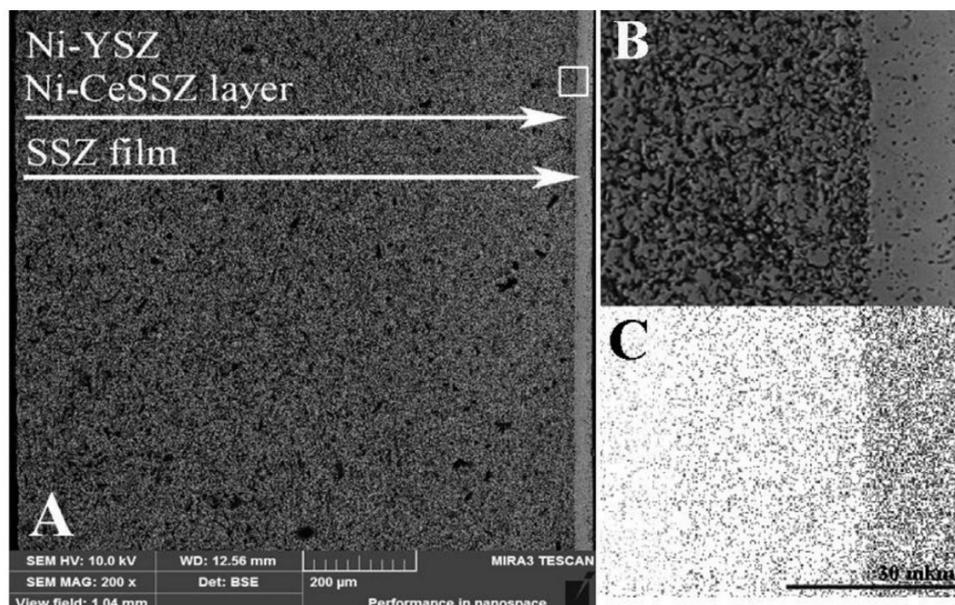


Рисунок 9.13. А - микроизображения шлифа топливного полуэлемента (без катода), В - увеличенное изображение границы анод/электролит, С - результат микроэлементного анализа на скандий (черные точки), полученный по микрофотографии В.

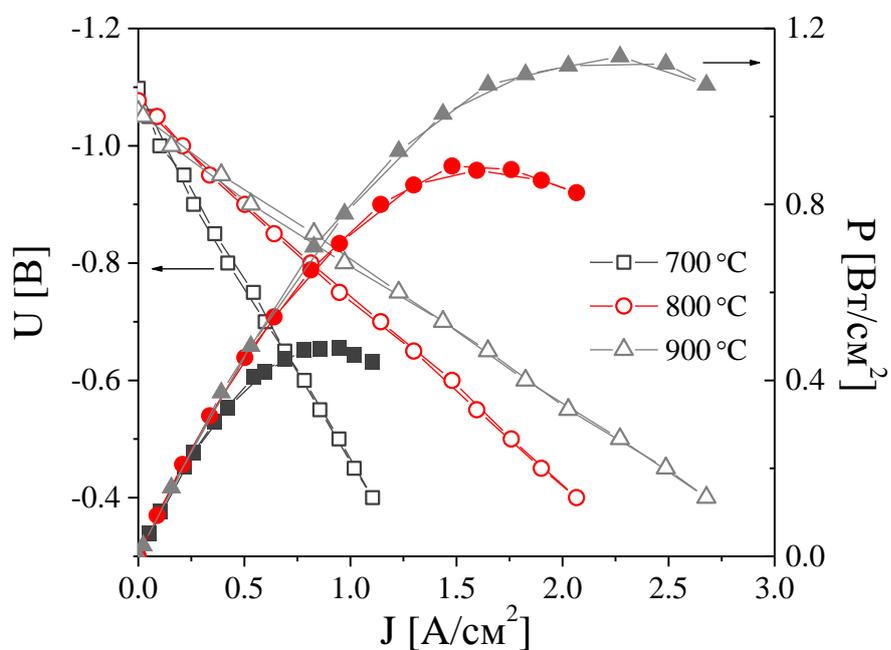


Рисунок 9.14. Вольтамперные и мощностные зависимости единичного топливного элемента при различных температурах при подаче на анод влажного водорода и воздуха на катод.

Таблица 9.1.

Составы газовых смесей

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

На рисунке 9.15 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 (левый график на рисунке 9.15). При постоянном парциальном давлении кислорода на катоде и при уменьшении парциального давления водорода на аноде (правый график на рисунке 9.15) происходит увеличение интенсивности релаксационных процессов исключительно в низкочастотной области.

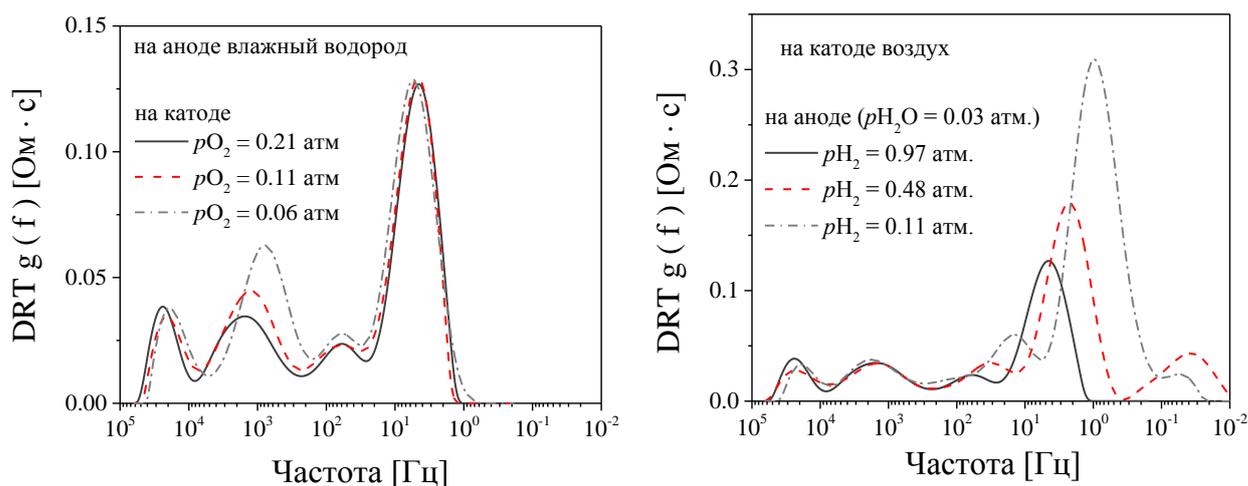


Рисунок 9.15. Функции DRT единичного топливного элемента при различных составах газовых смесей на катоде и аноде при 900 °С.

Из этого следует, что, либо только одна стадия катодной реакции регистрируется на спектрах импеданса, а все остальные стадии имеют большие скорости, либо 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 4.2). Из данного сравнения видно, что предполагаемая стадия катодной реакции релаксирует в том же частотном диапазоне, что и одна из стадий окисления водорода на Ni-SSZ аноде. Независимость данной стадии от парциального давления водорода при постоянном содержании воды также хорошо согласуется с результатами, приведенными в четвертой главе.

Далее в несущий анод элемента был введен высокодисперсный оксид церия для минимизации поляризационного сопротивления несущего анода. Поскольку в данном случае несущий анод имеет существенно большую пористость (50% в восстановленном состоянии), есть все основания предполагать, что его импрегнирование приведет к более заметному увеличению мощности по сравнению с рассмотренным ранее элементом.

При сравнении данных на рисунках 9.14 и 9.16 видно, что импрегнирование несущего никель-керамического анода оксидом церия привело почти к двукратному увеличению мощности. Измеренная мощность элемента при 900 °C составила более 2 Вт/см² (рисунок 9.16), при этом видно, что мощностная кривая была измерена, не доходя до максимума, что связано с большими плотностями тока, генерируемых элементом, что способно привести к локальным перегревам электролита с последующим необратимым разрушением элемента.

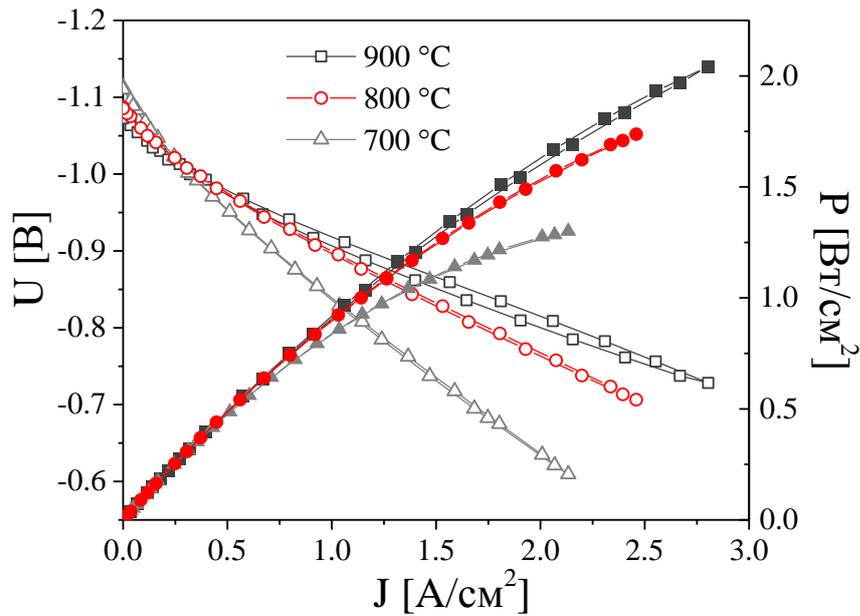


Рисунок 9.16. Вольтамперные и мощностные зависимости единичного топливного элемента с модифицированными электродами при подаче на анод влажного водорода и воздуха на катод.

Из сравнения поляризационных потерь топливного элемента (рисунок 9.17) с поляризационными потерями, показанными на рисунке 9.11 видно, что использование несущего анода с высокой пористостью после введения в него оксида церия позволяет примерно в полтора раза, с 350 до 240 мВ, снизить поляризационные потери при 900 °С и плотности тока 2.5 А/см². При более низкой температуре, 700 °С и плотности тока 2 А/см², использование несущего анода с большей пористостью также приводит к снижению поляризационных потерь, примерно с 350 до 210 мВ. И точно также, как и в случае результатов, показанных на рисунке 9.11, поляризационные кривые слабо зависят от температуры. Например, при плотности тока 1.5 А/см² и при 900 °С перенапряжение составило 0.15 В, а при 700 °С - 0.17 В. Такое поведение говорит о существенном вкладе газодиффузионного транспорта на аноде в мощностные характеристики топливного элемента.

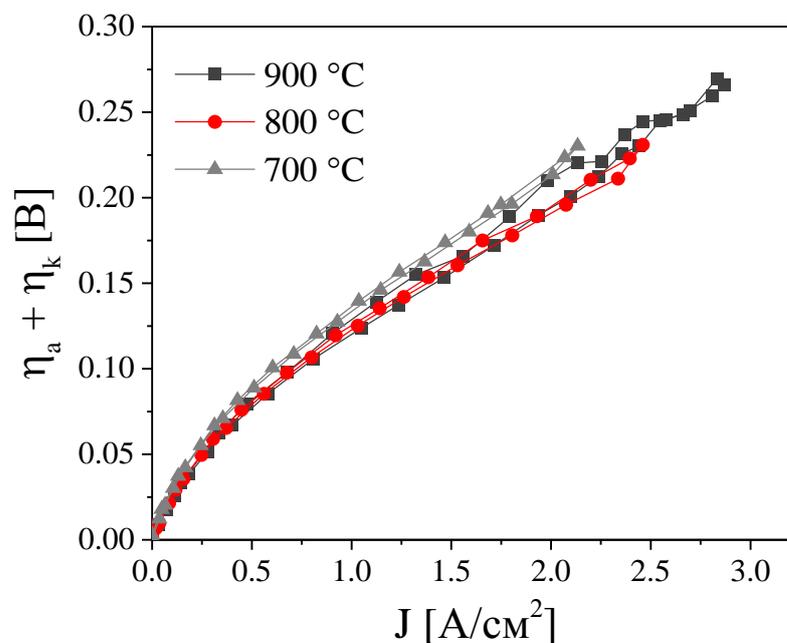


Рисунок 9.17. Суммарное перенапряжение на электродах единичного топливного элемента при различных температурах после импрегнирования анода.

9.2. Твердооксидный топливный элемент с несущим катодом на основе манганита лантана-стронция

Однозначной точки зрения на преимущества между топливными элементами с несущими анодом или катодом нет. И те, и другие обладают своими достоинствами и недостатками. Однако количество исследований и разработок топливных элементов с несущим никель-керамическим анодом преобладает, а топливные элементы с несущим катодом изучены в значительно меньшей степени. Одна из причин этого связана с высокой температурой спекания твердых электролитов, что приводит к уплотнению несущего катода, снижению его пористости и к химическому взаимодействию между материалами катода и электролита. Избежать взаимодействия можно, используя способы формирования тонкослойного электролита, не требующие высоких температур спекания.

В рассматриваемом единичном топливном элементе коллекторный слой несущего катода был изготовлен из $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ и имел пористость после спекания 40% и толщину около 1 мм. Функциональный слой катода был изготовлен из композитного порошка 50 мас.% $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ + 50 мас.% YSZ и имел толщину 15 мкм. Особенностью рассматриваемого топливного элемента являлся тонкий слой YSZ электролита, который наносили на функциональный слой катода в виде плотной пленки толщиной несколько микрон химическим осаждением из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений [419, 420]. В качестве прекурсоров для осаждения электролита использовались металлоорганические комплексы тетраакис (2.2.6.6-тетраметил-3.5-гептандионато) цирконий и трис (2.2.6.6-тетраметил-3.5-гептандионато) иттрия, часто называемые как дивалоилметанаты циркония (IV) $\text{Zr}(\text{dpm})_4$ и иттрия (III) $\text{Y}(\text{dpm})_3$. Осаждение пленок проводилось при температуре 650 °С. В качестве анода использовали электрод из пористой платины, импрегнированный оксидом церия. Более подробно об изготовлении топливного элемента написано в разделе 2.1 и в [308].

Из результатов микроскопических исследований (рисунок 9.18) можно оценить толщину электролитного слоя, которая составила около 2 мкм.

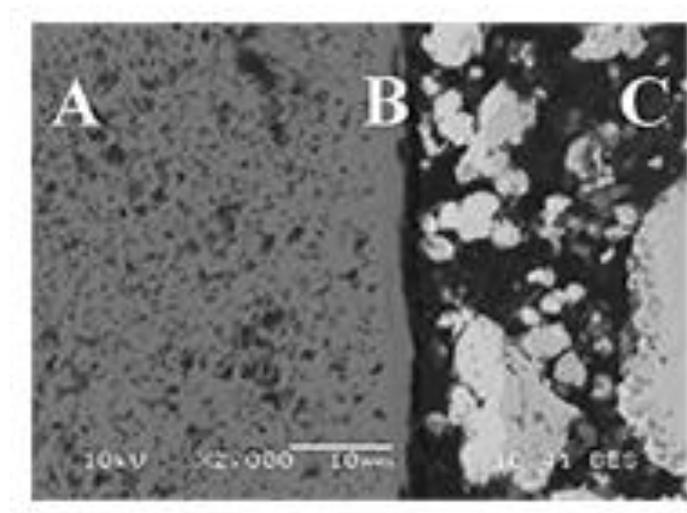


Рисунок 9.18. Микрофотография шлифа топливного элемента с несущим катодом (А - несущий катод, В - электролит, С - анод).

Вольтамперные и мощностные характеристики элемента с несущим катодом были измерены в температурном диапазоне 700-900 °С (рисунок 9.19). Напряжение разомкнутой цепи топливной ячейки соответствовало значениям, рассчитанным по уравнению Нернста, и практически совпадало с ЭДС кислородного датчика, расположенного в непосредственной близости от анода, во всем изученном интервале температур. Это указывает на достаточную газоплотность и отсутствие сквозной пористости в пленочном электролите. При напряжении между электродами 0.8 В удельные плотности мощности составили около 706 и 140 мВт/см² при 900 и 700 °С, соответственно.

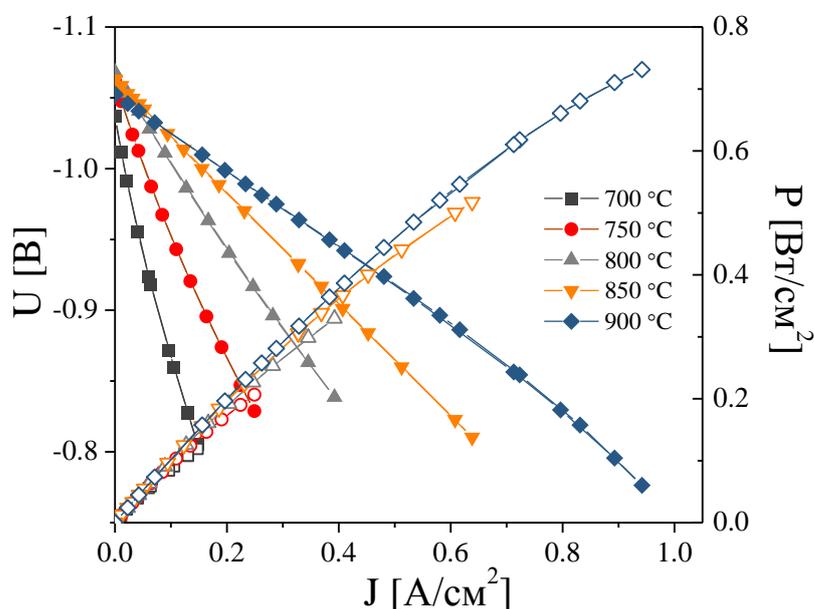


Рисунок 9.19. Мощностные и вольтамперные характеристики единичного топливного элемента с несущим катодом при различных температурах. На аноде влажный водород, на катоде воздух.

Анализ поляризационных и омических потерь единичного топливного элемента показал, что поляризационные потери превышают омические в 12 раз при 700 °С и в 5 раз при 900 °С. Суммарное перенапряжение катода и анода элемента в зависимости от плотности тока при различном парциальном давлении кислорода в газовой смеси, подаваемой на катод, при температуре 850 °С показана на рисунке 9.20. При уменьшении

парциального давления кислорода поляризационные потери существенно увеличиваются и появляется тенденция к выходу поляризационных кривых на предельный ток. Вполне очевидно, что такое поведение связано с увеличением перенапряжения катода при уменьшении парциального давления кислорода.

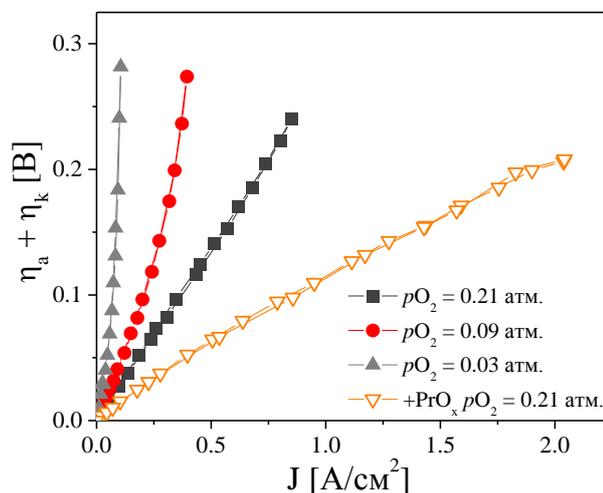


Рисунок 9.20. Суммарное перенапряжение анода и катода единичного топливного элемента с несущим катодом при 850 °С и различном парциальном давлении кислорода в смеси, подаваемой на катод. На аноде влажный (3 об.% H₂O) водород.

По аналогии с подходом, рассмотренным в разделе 9.1, для определения вкладов перенапряжения катода и анода в общее перенапряжение были выполнены измерения при варьировании парциальных давлений потенциалопределяющих компонентов газовой фазы на катоде и аноде (таблица 9.2) с последующим расчетом функций DRT из спектров электрохимического импеданса единичного топливного элемента.

Таблица 9.2.
Составы газовых смесей

	Смесь, подаваемая на анод	Смесь, подаваемая на катод
1	97% H ₂ + 3% H ₂ O	Воздух (21% O ₂)
2	16% H ₂ + 3% H ₂ O + 81% Ar	Воздух (21% O ₂)
3	49% H ₂ + 3% H ₂ O + 48% Ar	Воздух (21% O ₂)
4	97% H ₂ + 3% H ₂ O	97% Ar + 3% O ₂
5	97% H ₂ + 3% H ₂ O	Кислород (100% O ₂)

Показанные на рисунке 9.21 функции DRT указывают на то, что, как и в разделе 9.1, 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 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.

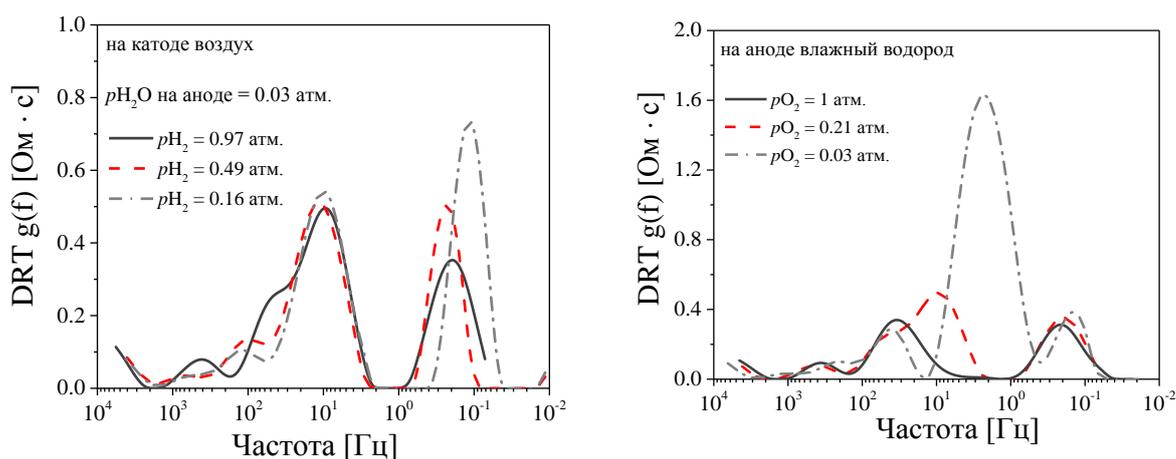


Рисунок 9.21. Функций DRT, рассчитанные из спектров электрохимического импеданса единичного топливного элемента с несущим катодом для различных газовых смесей при 850 °С.

Импрегнирование несущего катода раствором нитрата празеодима с последующей термообработкой привело к значительному снижению перенапряжения (нижняя зависимость на рисунок 9.20). Мощностная и вольтамперная зависимости элемента с импрегнированным катодом, ЭДС элемента за вычетом омических потерь и ЭДС элемента за вычетом поляризационных потерь приведены на рисунке 9.22. При 850 °С и напряжении

0.8 В элементе генерируется электрический ток плотностью более 2 A/cm^2 , что соответствует плотности электрической мощности 1.6 Вт/см^2 . При этом падение напряжения элемента за счет омического сопротивления остается заметно ниже по сравнению с поляризационными потерями, 0.08 и 0.21 В, соответственно. Сравнение функций DRT (рисунок 9.23), рассчитанных из спектров импеданса ТОТЭ до и после импрегнирования катода, дополнительно подтвердило наше предположение о принадлежности низкочастотного релаксационного процесса к анодной реакции. Принимая во внимание природу материала из которого изготовлен катод элемента, можно сказать, что причины, ограничивающие мощность элемента обусловлены медленным ионным переносом кислорода в катоде и медленной скоростью межфазного обмена кислорода катода с кислородом газовой фазы [115].

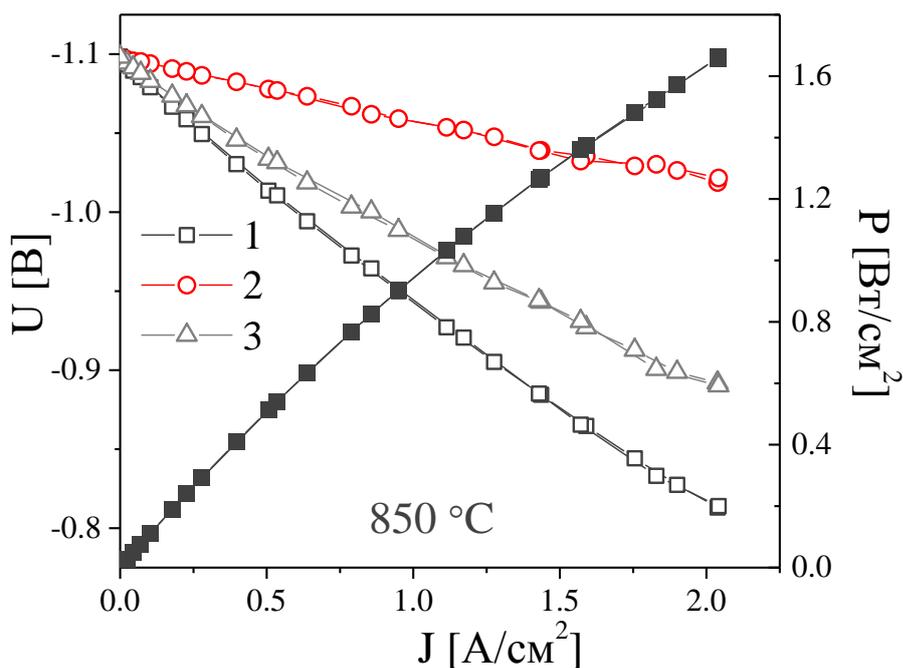


Рисунок 9.22. Мощностная и вольтамперные зависимости (1) единичного топливного элемента с импрегнированным несущим катодом, 2 - напряжение, соответствующее ЭДС элемента за вычетом омических потерь, 3 - напряжение, соответствующее ЭДС элемента за вычетом поляризационных потерь. На анод подан влажный водород, на катод - воздух.

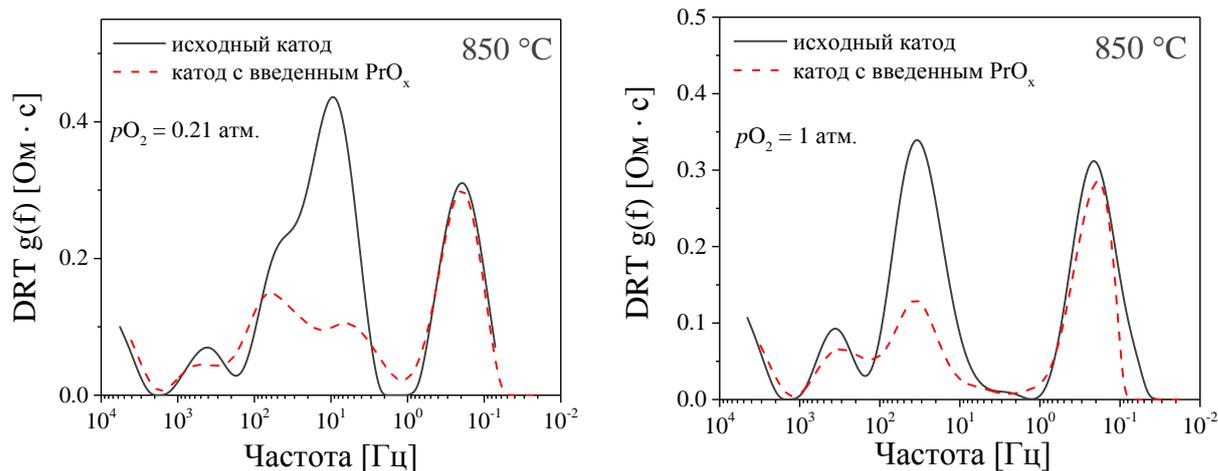


Рисунок 9.23. Функций DRT, рассчитанные из спектров электрохимического импеданса единичного топливного элемента до и после импрегнирования несущего катода оксидом празеодима. В обоих случаях на анод топливного элемента подавался влажный водород.

9.3. Твердооксидные топливные элементы с симметричными $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ электродами

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. Также отпадает необходимость выбора компромиссных характеристик несущего электрода (толщина, пористость и т.д.) и выбора технологических решений для формирования тонкого слоя электролита. Особую актуальность ТОТЭ с несущим электролитом приобретают в случае использования высокопроводящих электролитов, например, на основе допированного галлата лантана (см. раздел 1.3.1). 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, подробно рассмотренный в восьмой главе. Помимо этого,

данный электродный материал 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.

В начале окислительно-восстановительных испытаний был проведен ряд быстрых окислительно-восстановительных циклирований при быстрых сменах воздуха на 90% H_2 + 10% Ar и обратно. При переходе от окислительной к восстановительной атмосфере реактор в течение 5 минут продували потоком аргона и пять минут смесью 5% H_2 + 95% Ar , затем подавали смесь 90% H_2 + 10% Ar . При переходе от 90% H_2 + 10% Ar к воздуху - в обратном порядке. Перед измерениями выдержка в атмосфере воздуха и 90% H_2 + 10% Ar составляла около одного часа. Как видно из полученных данных (рисунок 9.24), быстрое окислительно-восстановительное циклирование не приводит к существенному изменению активности SFM электрода, величина поляризационного сопротивления (R_{η}) остается примерно на одном уровне, 0.15–0.2 Ом·см². При этом видна тенденция к увеличению R_{η} при выдержках в окислительной атмосфере, и к уменьшению в восстановительной.

Функции DRT, рассчитанные из спектров импеданса при быстром окислительно-восстановительном циклировании также показаны на рисунке 9.24. Видно, что в зависимости от газового окружения вид кривых существенно изменяется. Так, для смеси 90% H_2 + 10% Ar (зависимости под номерами 2 и 4) вид функции DRT довольно близок к полученной для смеси H_2 + H_2O (раздел 8.1.1 рисунок 8.5). Для атмосферы воздуха на функции DRT перестает регистрироваться низкочастотный 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 разделе 8.2 (рисунок 8.17). При этом для рассчитанных четырех DRT кривых видно, что при быстрой смене воздуха на 90% H₂ + 10% Ar и обратно функции DRT для окислительной атмосферы практически идентичны между собой, также, как и две функции DRT для восстановительной смеси.

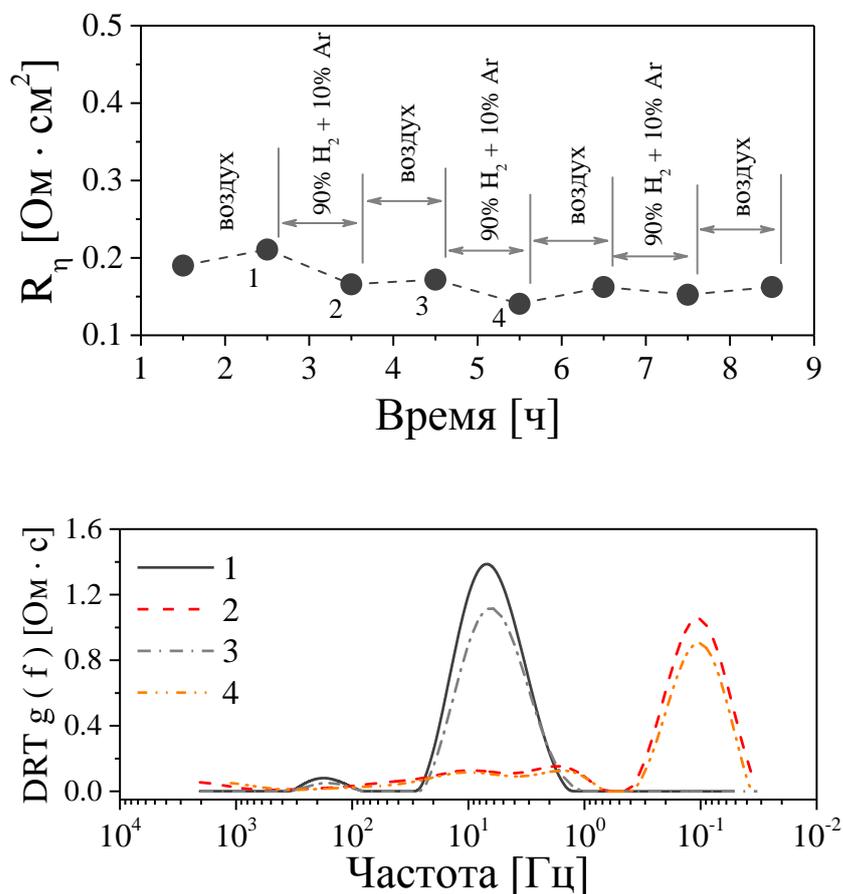


Рисунок 9.24. Зависимость поляризационного сопротивления SFM электрода при быстрых окислительно-восстановительных циклированиях от времени испытаний при 800 °С и рассчитанные функции DRT (номер функции DRT соответствует номеру точки на временной зависимости).

Результаты медленного окислительно-восстановительного циклирования показаны на рисунке 9.25. В данном случае были выполнены выдержки в течение суток каждая как в атмосфере воздуха, так и в 90% H₂ + 10% Ar. Результаты показали значительный рост во времени R_{η} после перехода к окислительной атмосфере и выдержке в ней. При переходе от

воздуха к атмосфере 90% H₂ + 10% Ar значение R_η существенно уменьшается в течение нескольких часов и при дальнейшей выдержке практически не изменяется.

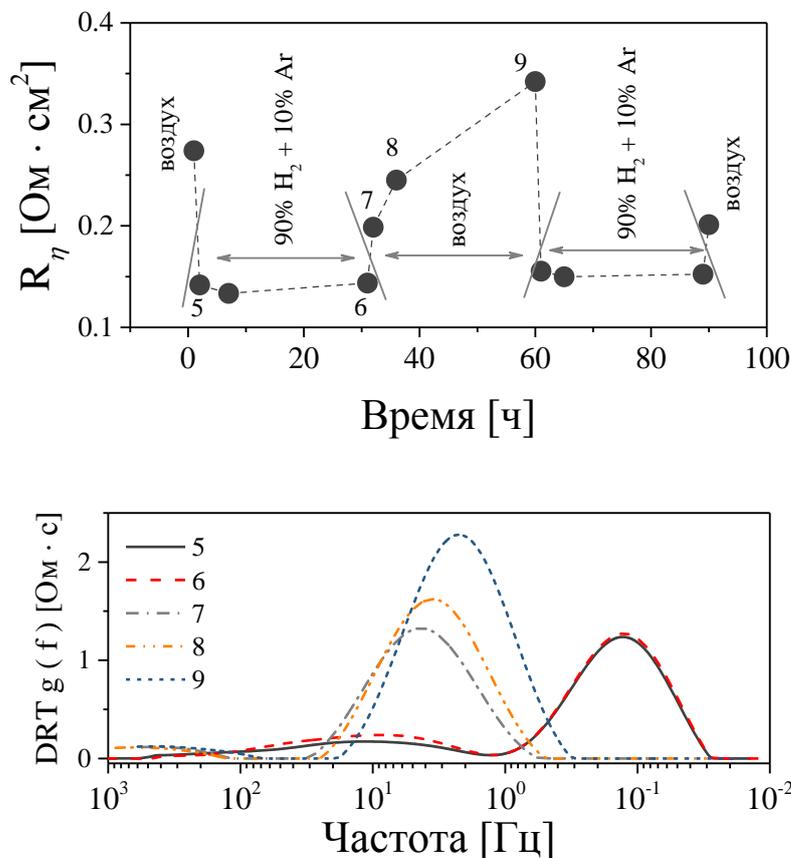


Рисунок 9.25. Зависимость поляризационного сопротивления SFM электрода при медленных окислительно-восстановительных циклированиях от времени испытаний при 800 °С и рассчитанные функции DRT (номер функции DRT соответствует номеру точки на временной зависимости).

При длительных выдержках в атмосфере воздуха (зависимости 7-9 на рисунке 9.25) на функции DRT наблюдается увеличение интенсивности низкочастотного пика и его смещение в область низких частот. Вид функции DRT при длительных выдержках в 90% H₂ + 10% Ar не изменяется.

На основе полученных данных можно сказать, что при переходе от восстановительной атмосферы к окислительной сопротивление низкочастотного процесса, который в разделе 8.1.1 мы идентифицировали как диссоциация водорода на поверхности

SFM, не регистрируется на спектре импеданса, при этом заметно возрастает сопротивление стадий, описанных нами для восстановительных атмосфер импедансом Геришера. Такое поведение SFM электрода можно объяснить с точки зрения уменьшения скорости встраивания (инкорпорирования) кислорода в подрешетку кислорода SFM при переходе из сильно восстановительной атмосферы в окислительную. О таком предположении также свидетельствует и постепенный рост поляризационного сопротивления 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 характеристики топливного элемента с несущим LSGM электролитом и симметричными однослойными электродами состава 90 мас.% $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ + 10 мас.% $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (далее SFM+SDC). При подаче влажного водорода на анод и воздуха на катод единичный топливный элемент показал плотность мощности около 0.5 Вт/см^2 при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 9.26), что заметно ниже мощностных показателей топливных элементов с тонкопленочным электролитом, рассмотренных в разделах 9.1-9.2.

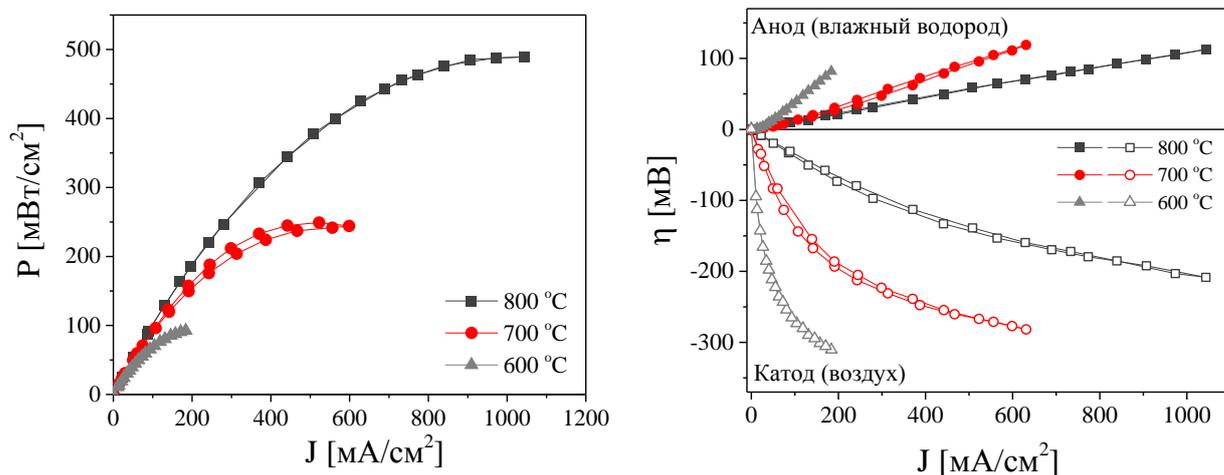


Рисунок 9.26. Мощностные зависимости и поляризационные потери на катоде и аноде топливного элемента при подаче на анод влажного водорода и воздуха на катод.

Немаловажной особенностью при исследованиях ТОТЭ с несущим электролитом является возможность изготовления электрода сравнения, что позволяет исследовать перенапряжение катода и анода элемента по отдельности, и что невозможно в случае топливных элементов с тонкопленочным электролитом.

Анализ поляризационных потерь показал, что перенапряжение катода элемента всегда существенно превышает перенапряжение анода (рисунок 9.26), что было ожидаемо, учитывая, что SFM электрод в окислительной среде обладает меньшей электрохимической активностью по сравнению с сильно восстановительными атмосферами (см. главу 8).

Для снижения перенапряжения электродов в катод элемента был введен оксид празеодима, а в анод элемента был введен оксид никеля с последующим его восстановлением до металла для увеличения скорости диссоциации водорода на поверхности анода (см. раздел 8.1.1). При сравнении перенапряжения на электродах до и после импрегнирования (рисунок 9.27) видно, что импрегнирование приводит к заметному его снижению для обоих электродов. Так, при подаче влажного водорода на анод элемента и воздуха на катод при 800 °С и плотности тока 1 А/см² суммарное напряжение на электродах составило около 150 мВ, что сопоставимо с ТОТЭ на несущем никель-керамическом аноде (см. раздел 9.1).

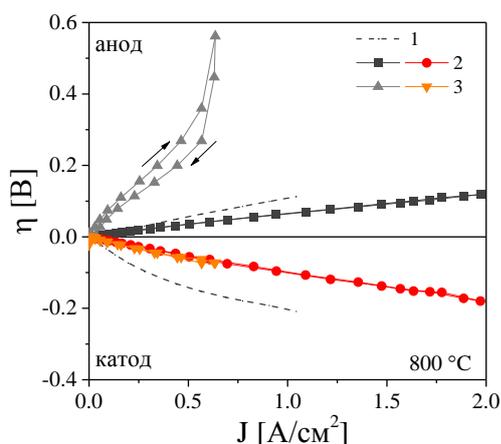


Рисунок 9.27. Зависимости перенапряжения катода и анода топливного элемента от плотности тока. 1 - до импрегнирования электродов, 2 и 3 - после. 1 и 2 - воздух/влажный водород, 3 - воздух/влажный метан.

На рисунке 9.27 также представлены зависимости перенапряжения от плотности тока в случае использования влажного метана в качестве топлива ТОГЭ. Вполне ожидаемо, что в этом случае перенапряжение на аноде элемента должно быть заметно выше чем при использовании водорода, что и подтвердили результаты исследований. Помимо этого, на рисунке виден отчетливый выход тока на предельные значения при его плотности около 0.6 A/cm^2 . Такое поведение может означать, что лишь незначительная часть метана способна конвертироваться на импрегнированном никелем SFM аноде. Однако стоит отметить, что данные эксперименты были проведены при незначительной влажности метана, около 3%, а как было показано в восьмой главе, активность SFM электрода в смесях $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ заметно увеличивается с увеличением парциального давления воды.

По аналогии с представленными в разделах 9.1-9.2 результатами были сопоставлены омические и поляризационные потери в единичном топливном элементе с несущим LSGM электролитом (рисунок 9.28). Из данного сопоставления следует, что в случае топливного элемента с несущим электролитом и импрегнированными электродами падение напряжения в электролите существенно превышает падение напряжения на электродах (в данном случае использован LSGM электролит толщиной около 0.7 мм).

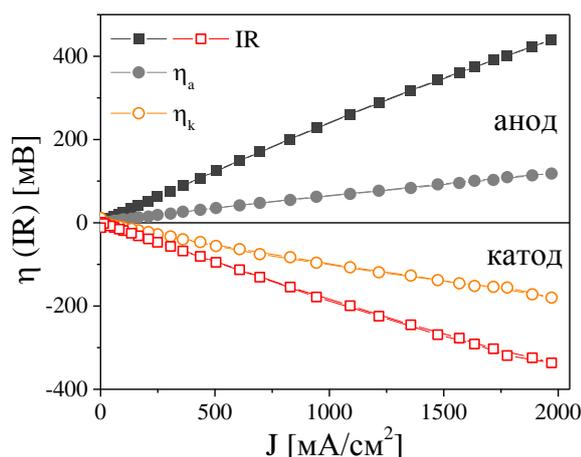


Рисунок 9.28. Зависимости перенапряжения на импрегнированных катоде и аноде единичного топливного элемента и потери тока за счет омического сопротивления электролита (воздух / влажный водород).

Рассмотрим единичный топливный элемент также на несущем LSGM электролите, но уже с двухслойными симметричными электродами. Функциональный слой состава 50 мас.% SFM + 50 мас.% SDC 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%. Импрегнирование электродов в данном эксперименте не проводилось. Микрофотография шлифа границы электрод/электролит элемента показана на рисунок 9.29.

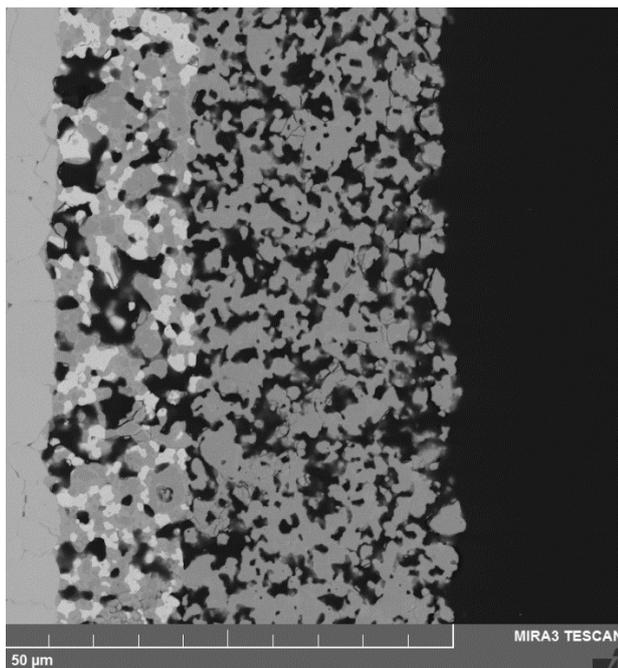


Рисунок 9.29. Микрофотография шлифа поперечного сечения единичного топливного элемента с несущим LSGM электролитом и двухслойным электродом.

Особенностью данного эксперимента являлось циклирование газовых смесей с окислительной на восстановительную и обратно на обоих электродах элемента. Эта процедура заключалась в следующем: нагрев топливного элемента до рабочей температуры 800 °С, подача на один их электродов (электрод №1) влажного водорода и воздуха на противоположный электрод (электрод № 2). В данном случае мы намеренно не используем термины катод и анод, т.к. в данном эксперименте это может привести к путанице. После проведения одного цикла измерений, как правило в течение двух суток, оба электродных пространства продували аргоном в течение 30 мин и подавали на электрод №1 воздух, а на

электрод №2 влажный водород. В сумме было выполнено восемь смен газовых сред, а весь эксперимент занял около 400 часов. Отметим, что генерируемая топливным элементом мощность в начале эксперимента была невелика и составляла около 250 мВ/см² при 800 °С, что связано с использованием достаточно толстого несущего LSGM электролита толщиной около 1.2 мм. Наибольший интерес в данном эксперименте представляло поведение обоих электродов элемента при смене газового окружения.

Поведение поляризационного сопротивления обоих электродов, измеренное методом электрохимического импеданса относительно электрода сравнения в режиме разомкнутой цепи топливного элемента в зависимости от времени эксперимента и смены газового окружения, показано на рисунке 9.30. Полученные зависимости оказались довольно близки к результатам испытаний симметричных электрохимических ячеек с SFM электродами, показанными выше. Так при смене газовой смеси с окислительной на восстановительную, наблюдается заметное уменьшение поляризационного сопротивления электрода, в то время, как при обратной смене газовой среды поляризационное сопротивление заметно возрастает. Причины этого были рассмотрены в восьмой главе.

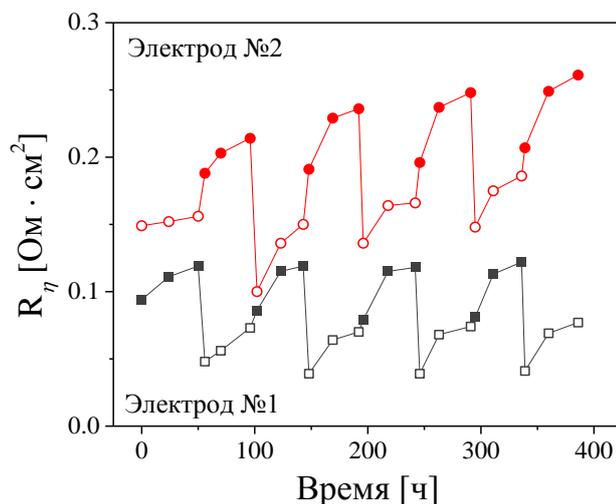


Рисунок 9.30. Зависимости поляризационного сопротивления SFM электрода в составе единичного топливного элемента в режиме разомкнутой цепи при 800 °С при циклической смене влажного водорода (пустые символы) на воздух (закрашенные символы) от времени испытаний.

Наиболее ценной информацией, полученной при данных испытаниях, является относительно высокая стабильность обоих электродов при многократной смене атмосферы. Следует отметить, что подобные циклирования невозможно провести при использовании традиционных катодных и анодных материалов, рассмотренных в разделах 9.1 и 9.2, т.к. в атмосфере воздуха происходит окисление никель-керамического электрода, а в сильно восстановительной - разрушение катодов на основе манганита и никелита лантана. Однако, незначительная склонность к старению SFM электродов при подобном циклировании нами была отмечена, что привело к падению мощности элемента примерно на 25% (рисунок 9.31).

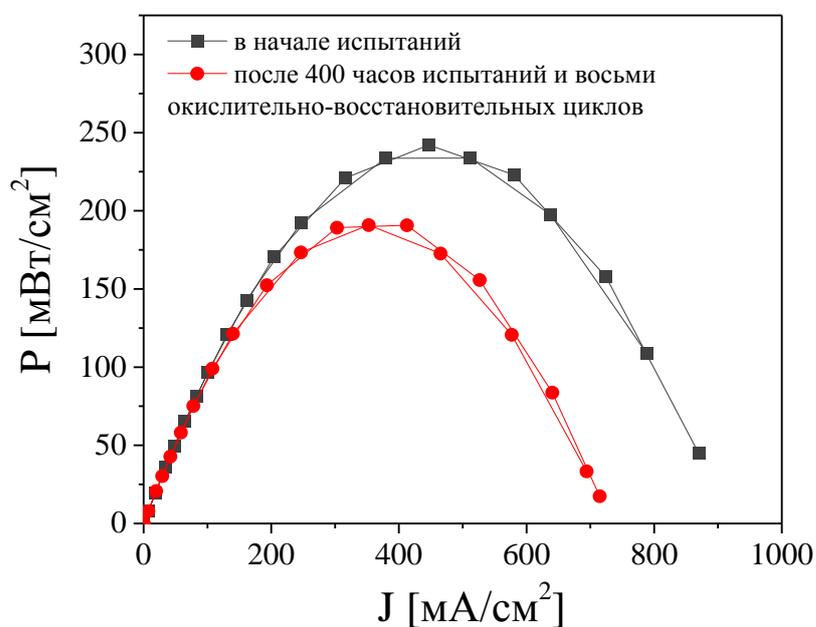


Рисунок 9.31. Мощностные зависимости единичного топливного элемента с симметричными SFM электродами до и после восьми циклов смены газового окружения.

Выводы по главе 9

В настоящей главе приведены результаты испытаний единичных твердооксидных топливных элементов, различающихся природой используемых материалов анода, катода и электролита, а также типом несущего слоя.

Показано, что анализ функций распределения времен релаксации, рассчитанных из спектров электрохимического импеданса топливных элементов с несущим электродом и пленочным электролитом, когда невозможно изготовление электрода сравнения, позволяет идентифицировать стадии катодной и анодной реакций, ограничивающие мощностные характеристики топливного элемента.

Установлено критическое влияние микроструктурных параметров несущего никель-керамического анода на мощностные характеристики топливного элемента, что обусловлено доминирующим вкладом газодиффузионного сопротивления в порах несущего анода в общее поляризационное сопротивление элемента.

Показано, что газодиффузионное сопротивление, связанное с транспортом кислорода в порах несущего катода на основе $(La,Sr)MnO_3$, не ограничивает мощностные показатели топливного элемента, в то время как скорости переноса ионов кислорода в несущем катоде и межфазного обмена кислорода катода с кислородом газовой фазы определяют мощностные характеристики элемента.

Показана удовлетворительная стабильность мощностных показателей топливного элемента с несущим электролитом на основе галлата лантана и симметричными электродами на основе $Sr(Fe,Mo)O_3$ к окислительно-восстановительному циклированию как топливного, так и кислородного электродов.

Обнаружено постепенное увеличение поляризационного сопротивления $Sr(Fe,Mo)O_3$ электрода при смене газового окружения с восстановительного на окислительное, что объяснено медленной скоростью инкорпорирования кислорода в кристаллическую решетку электрода.

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 $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}/\text{Ni-SSZ}/\text{YSZ}$, 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 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 $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_3$ электроде - модификация электрода никелем; модификация $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_3$ и $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schottky W. Über stromliefernde Prozesse im Konzentrationsgefälle fester Elektrolyte / W. Schottky // Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus den Siemens-Werken. – 1935. – V. 14. – Is. 2. – P. 1–19.
2. Patent U.S. 623,811. Electric glow light / W. Nernst, 1899.
3. Nernst W. Über die elektrolytische Leitung Fester Körper bei sehr hohen Temperaturen / W. Nernst // Zeitschrift für Elektrochemie. – 1900. – V. 6. – P. 41–43.
4. Moseley P.T. Solid State Gas Sensors, (Adam Hilger Series on Sensors) 1 edition / P.T. Moseley (Author), B.C. Tofield (Editor) – CRC Press, 1987. – 264 p.
5. Akasaka S. Thin film YSZ-based limiting current-type oxygen and humidity sensor on thermally oxidized silicon substrates / S. Akasaka // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2016. – V. 236. – P. 499–505.
6. Ren J.W. Simulations and modeling of planar amperometric oxygen sensors / J.W. Ren, H.H. Zhang, S. Liu, J.D. Wang // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2007. – V. 123. – P. 135–141.
7. Liu T. A review of high-temperature electrochemical sensors based on stabilized zirconia / T. Liu, X. Zhang, L. Yuan, J. Yu // Solid State Ionics. – 2015. – V. 283. – P. 91–102.
8. Wang C. A novel limiting current oxygen sensor prepared by slurry spin coating / C. Wang, T. Liu, X. Wang, J. Li, H. Jin, J. Yu, M. Yi, Ya. Mo // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2018. – V. 270, – P. 518–524.
9. Shao X. A self-heating oxygen pump using microchanneled ceramic membranes for portable oxygen supply / X. Shao, D. Dong, G. Parkinson, Ch.-Zh. Li // Chemical Engineering Science. – 2018. – V. 192, – P. 541–550.
10. Smith A.R. A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes / A.R. Smith, J. Klosek // Fuel Processing Technology. – 2001. – V. 70. – Is. 2. – P. 115–134.
11. Pham A.Q. Oxygen pumping characteristics of yttria-stabilized-zirconia / A.Q. Pham, R.S. Glass // Electrochimica Acta. – 1998. – V. 43. – Is. 18. – P. 2699–2708.

12. Iora P. Comparison of Pressure Driven Electrolytic Membranes (PDEM) and Solid Electrolyte Oxygen Pumps (SEOP) for Small Scale Oxygen Production / P. Iora, P. Chiesa, S. Campanari // *Energy Procedia*. – 2014. – V. 61. – P. 639–642.
13. Iora P. High efficiency process for the production of pure oxygen based on the SOFC–SOEC technology / P. Iora, P. Chiesa // *Journal of Power Sources*. – 2009. – V. 190. – P. 408–416.
14. AlZahrani A.A. Thermodynamic and electrochemical analyses of a solid oxide electrolyzer for hydrogen production / A.A. AlZahrani, I. Dincer // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – V. 42. – Is. 33. – P. 21404–21413.
15. Wang L. Optimal design of solid-oxide electrolyzer based power-to-methane systems: A comprehensive comparison between steam electrolysis and co-electrolysis / L. Wang, M. Pérez-Fortes, H. Madi, S. Diethelm, J. Van herle, F. Maréchal // *Applied Energy*. – 2018. – V. 211. – P. 1060 – 1079.
16. Lim Ch.K. High-temperature electrolysis of synthetic seawater using solid oxide electrolyzer cells / Ch.K. Lim, Q. Liu, J. Zhou, Q. Sun, S.H. Chan // *Journal of Power Sources*. – 2017. – V. 342. – P. 79–87.
17. Korkmaz H. Effects of fabrication parameters on the performance of solid oxide electrolyzer cell / H. Korkmaz, B. Timurkutluk, C. Timurkutluk // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. – Is. 23. – P. 9723–9730.
18. Heidari D. Optimization of BSCF-SDC composite air electrode for intermediate temperature solid oxide electrolyzer cell / D. Heidari, S. Javadpour, S.H. Chan // *Energy Conversion and Management*. – 2017. – V. 136. – P. 78–84.
19. Supramaniam S. *Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*. – Springer Science & Business Media, 2006. – 662 p.
20. Li X. *Principles of Fuel Cells*. 1st Edition. – CRC Press, 2005. – 592 p.
21. Topler J., Lehmann J. *Hydrogen and Fuel Cell: Technologies and Market Perspectives*. – Springer, 2015. – 281 p.
22. Revankar Sh.T., Majumdar P. *Fuel Cells: Principles, Design, and Analysis*. 1st Edition. – CRC Press, 2014. – 748 p.
23. Gou B., Na W., Diong B. *Fuel Cells: Dynamic Modeling and Control with Power Electronics Applications*, Second Edition. – CRC Press, 2016. – 411 p.

24. Bauer E. Über die eisenoxyd-kathode in der kohle-luft-kette / E. Bauer, R. Brunner // Zeitschrift für Elektrochemie. – 1937. – V. 43. P. 725–727.
25. Bauer E. Über brennstoff-ketten mit festleitern / E. Bauer, H. Preis // Zeitschrift für Elektrochemie. – 1937. – V. 43. – P. 727–732.
26. Wagner C. Über den mechanismus der elektrischen Stromleitung im Nernststift / C. Wagner // Naturwissenschaften. – 1943. – V. 31. – P. 265–268.
27. Weissbart J. A solid electrolyte fuel cell / J. Weissbart, R. Ruka // Journal of The Electrochemical Society. – 1962. – V. 109. – P. 723–726.
28. Пальгуйев С.Ф. Изучение топливных элементов с твердыми электролитами. Том. 1. Исследование твердых электролитов с кислородионным характером электропроводности: дис. ... докт. хим. наук / Пальгуйев Сергей Федорович. – Свердловск, 1964. – 317 с.
29. Demin A.K. Research and Development on SOFC in the USSR / A.K. Demin, B.L. Kuzin, A.S. Lipilin, A.D. Neuimin, M.V. Perfiliev, S.I. Somov // The Second International Symposium of SOFC (2-5 july 1991, Athene, Greece): proceedings. – Athene, 1991. – P. 67–73.
30. Eguchi K. Fuel flexibility in power generation by solid oxide fuel cells / K. Eguchi, H. Kojo, T. Takeguchi, R. Kikuchi, K. Sasaki // Solid State Ionics. –2002. – V. 152–153. – P. 411–416.
31. Blum L. Recent results in Jülich solid oxide fuel cell technology development / L. Blum, L.G.J. de Haart, J. Malzbender, N.H. Menzler, J. Rimmel, R. Steinberger-Wilckens // Journal of Power Sources. – 2013. – V. 241. – P. 477–485.
32. Andersson M. SOFC modeling considering hydrogen and carbon monoxide as electrochemical reactants / M. Andersson, J. Yuan, B. Sunden // Journal of Power Sources. 2013. – V. 232. – P. 42–54.
33. Stoeckl B. Extensive analysis of large planar SOFC: Operation with humidified methane and carbon monoxide to examine carbon deposition based degradation / B. Stoeckl, V. Subotic, D. Reichholf, H. Schroettner, C. Hochenauer // Electrochimica Acta. – 2017. – V. 256. – P. 325–336.

34. Girona K. Carbon deposition in CH₄/CO₂ operated SOFC: Simulation and experimentation studies / K. Girona, J. Laurencin, J. Fouletier, F. Lefebvre-Joud // *Journal of Power Sources*. – 2012. – V. 210. – P. 381–391.
35. Liu J. Operation of anode-supported solid oxide fuel cells on methane and natural gas / J. Liu, S.A. Barnett // *Solid State Ionics*. 2003. – V. 158. – Is. 1–2. – P. 11–16.
36. Farrell B. Direct electrochemical oxidation of ethanol on SOFCs: Improved carbon tolerance of Ni anode by alloying / B. Farrell, S. Linic // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2016. – V. 183. – P. 386–393.
37. da Silva A.A.A. Effect of the type of ceria dopant on the performance of Ni/CeO₂ SOFC anode for ethanol internal reforming / A.A.A. da Silva, N. Bion, F. Epron, S. Baraka, F.C. Fonseca, R.C. Rabelo-Neto, L.V. Mattos, F.B. Noronha // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – V. 206. – P. 626–641.
38. Kalinci Y. Analysis and performance assessment of NH₃ and H₂ fed SOFC with proton-conducting electrolyte / Y. Kalinci, I. Dincer // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – V. 43. – Is. 11. – P. 5795–5807.
39. Stambouli A.B. Fuel cells: The expectations for an environmental-friendly and sustainable source of energy / A.B. Stambouli // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2011. – V. 15. – P. 4507–4520.
40. https://en.wikipedia.org/wiki/Solid_oxide_fuel_cell.
41. Lessing P.A. A review of sealing technologies applicable to solid oxide electrolysis cells / P.A. Lessing // *Journal of Materials Science*. – 2007. – V. 42. – Is. 10. – P. 3465–3476.
42. Mahapatra M.K. Glass-based seals for solid oxide fuel and electrolyzer cells-a review / M.K. Mahapatra, K. Lu // *Materials Science and Engineering R*. –2010. – V. 67. – P. 65–85.
43. Basu R.N. Simplified processing of anode-supported thin film planar solid oxide fuel cells / R.N. Basu, G. Blass, H.P. Buchkremer, D. Stover, F. Tietz, E. Wessel, I.C. Vinke // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2005. – V. 25. –P. 463–471.
44. Ley K.L. Glass ceramic sealants for SOFCs: part I. Physical properties / K.L. Ley, M. Krumpelt, R. Kumar, J.H. Meiser, I. Bloom // *Journal of Materials Research*. – 1996. – V. 11. – P. 1489–1493.

45. Sohn S.B. Suitable glass ceramic sealants for planar solid oxide fuel cells / S.B. Sohn, S.Y. Choi // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2004. – V. 87. – P. 254–260.
46. Qu W. Electrical and microstructural characterization of spinel phases as potential coatings for SOFC metallic interconnects / W. Qu, L. Jian, J.M. Hill, D.G.J. Ivey // *Power Sources*. – 2006. – V. 153. – P. 114–124.
47. Petric A. Electrical conductivity and thermal expansion of spinels at elevated temperatures / A. Petric, H. Ling // *J Journal of the American Ceramic Society*. 2007. – V. 90. – P. 1515–1520.
48. Magdefrau N.J. Evaluation of solid oxide fuel cell interconnect coatings: Reaction layer microstructure, chemistry and formation mechanisms. PhD thesis / Neal J. Magdefrau, East Hartford, United States, 2013. – 143 p.
49. Yang Z. Evaluation of perovskite overlay coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications / Z. Yang, G.G. Xia, G.D. Maupin, J.W. Stevenson // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2006. – V. 153. – P. 1852–1858.
50. Johnson C. The effect of coating crystallization and substrate impurities on magnetron sputtered doped LaCrO_3 coatings for metallic solid oxide fuel cell inter- connects / C. Johnson, N. Orlovskaya, A. Coratolo, C. Cross, J. Wu, R. Gemmen, X. Liu // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2009. – V. 34. – P. 2408–2415.
51. Curtic C.E. High temperature transition in ZrO_2 / C.E. Curtic, L.M. Doney, J.R. Johnson // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1954. – V. 37. – Is. 10. – P. 458–460.
52. Боганов А.Г. Рентгенографическое исследование двуокиси циркония и гафния при температурах до 2750°C / А.Г. Боганов, В.С. Руденко, А.П. Макаров // *Докл. АН СССР*. – 1965. – Т. 160. – №5. – С. 1065–1068.
53. Ruh R. Proposed phase diagram for system ZrO_2 / R. Ruh, T. J. Rockett // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1970. – V. 53. – P. 360–363.
54. Никольский Ю. В. Превращение тетрагональной фазы в кубическую в системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ / Ю.В. Никольский, К.С. Филатов, Т.А. Журавина, В.А. Франк-Каменецкий // *Неорганические материалы*. – 1972. – Т.8. – № 8. – С. 1500–1502.
55. Bratton R.L. Defect structure of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ solid solutions / R.L. Bratton // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1969. – V. 52. – Is. 4. – P. 213.

56. Стрекаловский В.Н. Изучение фазовых превращений и дефектности в системе ZrO_2 – Y_2O_3 методом комбинационного рассеяния / В.Н. Стрекаловский, Ю.Н. Макурин, Э.Г. Вовкотруб // Неорганические материалы. – 1983. – Т. 19. – № 6. – С. 925–929.
57. Полежаев Ю.М. Низкотемпературные кубическая и тетрагональная формы двуокиси циркония / Ю.М. Полежаев // Журнал физической химии. – 1967. – Т. 41. – №11. – С. 2958–2959.
58. Наумов И.И. Механизм стабилизации кубической фазы ZrO_2 / И.И. Наумов, Г.А. Ольховский, О.И. Великохатный, Н.Н. Апаров // Физика твёрдого тела. – 1993. – Т.35. – №4. – 1089–1091.
59. Cerrato G. A surface study of monoclinic zirconia (m - ZrO_2) / G. Cerrato, S. Bordiga, S. Barbera, C. Morterra // Surface Science. – 1997. – V. 377–379 – P. 50–55.
60. 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.
61. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов / П. Кофстад. Пер. с англ. М.: Издательство Мир. 1975. 396 с.
62. Котляр А.Г. Исследование структуры и электропроводности в системе ZrO_2 – Y_2O_3 – Ta_2O_5 / А.Г. Котляр, А.Д. Неуймин, С.Ф. Пальгубев, В.Н. Стрекаловский // Известия АН СССР. – Неорганические материалы. – 1970. – Т. 6. – № 2. – С. 327–331.
63. Горелов В.П. Структура и электропроводность твердых электролитов на основе ZrO_2 , стабилизированной окислами редкоземельных элементов: дис. ... канд. хим. наук / Горелов Валерий Павлович. – Свердловск, 1980. – 131 с.
64. Fergus J.W. Electrolytes for solid oxide fuel cells / J.W. Fergus // Journal of Power Sources. – 2006. – V. 162. – Is. 1. – P. 30–40.
65. Ikeda S. Electrical conductivity of yttria-stabilized zirconia single crystals / S. Ikeda, O. Sakurai, R. Uematsu, N. Mizutani, M. Kato // Journal of Material Science. – 1985. – V. 20. – Is. 12. – P. 4593–4600.
66. Badwal S.P.S. Zirconia-Based Solid Electrolytes: Microstructure, Stability and Ionic Conductivity / S.P.S. Badwal // Solid State Ionics. – 1992. – V. 52. – P. 23–32.

67. Горелов В.П. Максимумы электропроводности и граница фазы типа флюорита в системах ZrO_2 -окисел РЗЭ / В.П. Горелов, С.Ф. Пальгуйев // Доклады АН СССР. – 1979. – Т. 248. – № 6. – С. 1356–1359.
68. Weppner W. Electronic transport properties and electrically induced p-n junction in ZrO_2+10m/oY_2O_3 / W. Weppner // Journal of Solid State Chemistry. – 1977. – V. 20. – Is. 3. – P. 305–314.
69. Park J.-H. Electronic transport in 8 mole percent $Y_2O_3-ZrO_2$ / J.-H. Park, R.N. Blumenthal // Journal of the Electrochemical Society. – 1989. – V. 136. Is. – 10. – P. 2867–2876.
70. Kawada T. Electrical properties of transition-metal-doped YSZ / T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya // Solid State Ionics. – 1992. – V. 53–56 Part I. – P. 418–425.
71. Kharton V.V. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review / V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson // Solid State Ionics. – 2004. – V. 174. – Is. 1–4. – P. 135–149.
72. Леонов А.И. Высокотемпературная химия кислородных соединений церия / А.И. Леонов. Л.: Наука, 1970. – 201 с.
73. Figueiredo F.M. Electron hole conductivity of gadolinia doped ceria / F.M. Figueiredo, F.M.B. Marques, J.R. Frade. // Journal of the European Ceramic Society. – 1999. – V. 19. – Is. 6–7. – P. 807–810.
74. Kleinlogel C.M. Mixed electronic-ionic conductivity of cobalt doped cerium gadolinium oxide / C.M. Kleinlogel, L.J. Gauckler // Journal of Electroceramics. – 2000. – V. 5. – Is. 3. – P. 231–243.
75. Kharton V.V. Electrochemical properties of Pr-doped $Ce(Gd)O_{2-\delta}$ / V.V. Kharton, A.P. Viskup, F.M. Figueiredo, E.N. Naumovich, A.L. Shaulo, F.M.B. Marques // Materials Letters. – 2002. – V. 53. – Is. 3. – P. 160–164.
76. Dirstine R.T. Ionic conductivity of calcia, yttria, and rare earth-doped cerium dioxide / R.T. Dirstine, R.N. Blumenthal, T.F. Kuech, R.T. Dirstine // Journal of the Electrochemical Society. – 1979. – V. 126. – Is. 2. – P. 264–269.
77. Nigara Y. Hydrogen permeability in $(CeO_2)_{0.9}(GdO_{1.5})_{0.1}$ at high temperatures / Y. Nigara, K. Yashiro, T. Kawada, J. Mizusaki // Solid State Ionics. – 2003. – V. 159. – Is. 1–2. – P. 135–141.

78. Inaba H. Ceria-based solid electrolytes / H. Inaba, H. Tagawa // *Solid State Ionics*. – 1996. – V. 83. – P. 1–16.
79. Yahiro H. Oxygen ion conductivity of the ceria-samarium oxide system with fluorite structure / H. Yahiro, K. Eguchi, H. Arai // *The Journal of Applied Electrochemistry*. – 1988. – V. 18. – P. 527–531.
80. Huang W. Properties of sol-gel prepared $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$ solid electrolytes / W. Huang, P. Shuk, M. Greenblatt // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 100. – P. 23–27.
81. Takahashi T. High conductivity solid ionic conductors: recent trends and applications. / Takehiko Takahashi, World Scientific. London, 1989. – 690 p.
82. Navarro L. *n*-type conductivity in gadolinia-doped ceria / L. Navarro, F. Marques, J. Frade // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1997. – V. 144. – Is. 1. – P. 267–273.
83. Gödickemeier M. Engineering of solid oxide fuel cells with ceria-based electrolytes / M. Gödickemeier, L.J. Gauckler // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1998. – V. 145. – Is. 2. – P. 414–421.
84. Пикалова Е.Ю. Твёрдые растворы на основе CeO_2 : синтез, физико-химические свойства, применение: дис. ... канд. хим. наук / Пикалова Елена Юрьевна. Екатеринбург, 2011. – 161 с.
85. Mizuno M. Phase diagram of the system Ga_2O_3 – La_2O_3 at high temperatures / M. Mizuno, T. Yamada, T. Ohtake // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 1985. – V. 93. – Is. 6. – P. 295–300.
86. O'Bryan H.M. Thermal analysis of rare earth gallates and aluminates / H.M. O'Bryan, P.K. Gallagher, G.W. Berkstresser, C.D. Brandle // *Journal of Materials Research*. – 1990. – V. 5. – Is. 1. – P. 183–189.
87. Wang Y. High temperature transmission electron microscopy and X-ray diffraction studies of twinning and the phase transition at 145°C in $LaGaO_3$ / Y. Wang, X. Liu, G.-D. Yao, R.C. Liebermann, M. Dudley // *Material Science and Engineering*. – 1991. – V. A132. – P. 13–21.
88. Ishihara T. Doped $LaGaO_3$ perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor / T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita // *Journal of the American Chemical Society*. – 1994. – V. 116. – P. 3801–3803.

89. Ishihara T. Effect of rare earth cations doped for La site on the oxide ionic conductivity of LaGaO₃-based perovskite type oxide / T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita // *Solid State Ionics*. – 1995. – V. 79. – P. 147–151.
90. Huang P. Superior oxygen ion conductivity of lanthanum gallate doped with strontium and magnesium / P. Huang, A. Petric // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1996. – V. 143. – Is. 5. – P. 1644–1648.
91. J.W. Stevenson Processing and electrical properties of alkaline earth-doped lanthanum gallate / J.W. Stevenson, T.R. Armstrong, D.E. McCready, L.R. Pederson, W.J. Weber // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1997. – V. 144. – Is. 10. – P. 3613–3620.
92. Nakayama S. Electrical properties of apatite-type oxide ionic conductors RE_{9.33}(SiO₄)₆O₂ (RE = Pr, Nd and Sm) single crystals / S. Nakayama, M. Higuchi // *Journal of Materials Science Letters*. – 2001. – V. 20. – P. 913–915.
93. Nakayama S. Ionic conductivity of lanthanoid silicates, Ln₁₀(SiO₄)₆O₃ (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er and Yb) / S. Nakayama, T. Kageyama, H. Aono, and Y. Sadaoka // *Journal of Materials Chemistry*. – 1995. – V. 5. – P. 1801–1805.
94. Arikawa H. Oxide ion conductivity in Sr-doped La₁₀Ge₆O₂₇ apatite oxide / H. Arikawa, H. Nishiguchi, T. Ishihara, Y. Takita // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 136–137. – P. 31–37.
95. McFarlane J. Synthesis and conductivities of the apatite-type systems, La_{9.33+x}Si_{6-y}M_yO_{26+z} (M = Co, Fe, Mn) and La₈Mn₂Si₆O₂₆ / J. McFarlane, S. Barth, M. Swaffer, J.E.H. Sansom, P.R. Slater // *Ionics*. – 2002. – V. 8. – P. 149–154.
96. Leon-Reina L. Crystalchemistry and oxide ion conductivity in the lanthanum oxygermanate apatite series / L. Leon-Reina, M.C. Martin-Sedeno, E.R. Losilla, A. Cabeza, M. Martinez-Lara, S. Bruque, F.M.B. Marques, D.V. Sheptyakov, M.A.G. Aranda // *Chemistry of Materials*. – 2003. – V. 15. – P. 2099–2108.
97. Panteix P.J. Influence of porosity on the electrical properties of La_{9.33}(SiO₄)₆O₂ oxyapatite / P.J. Panteix, I. Julien, P. Abelard, D. Bernache-Assollant // *Ceramics International*. – 2008. – V. 34. – P. 1579–1586.
98. Bechade E. Synthesis of lanthanum silicate oxyapatite materials as a solid oxide fuel cell electrolyte / E. Bechade, I. Julien, T. Iwata, O. Masson, P. Thomas, E. Champion, K. Fukuda // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2008. – V. 28. – P. 2717–2724.

99. Malavasi L. Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features / L. Malavasi, C.A.J. Fisher, M.S. Islam // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – V. 39. – P. 4370–4387.
100. Tao S. Preparation and characterization of apatite-type lanthanum silicates by a sol-gel process / S. Tao, J.T.S. Irvine // *Materials Research Bulletin*. – 2001. – V. 36. – P. 1245–1258.
101. Mineshige A. Electrical properties of $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ - based oxides / A. Mineshige, T. Nakao, M. Kobune, T. Yazawa, H. Yoshioka // *Solid State Ionics*. – 2008. – V. 179. – P. 1009–1012.
102. Gorshkov M.Y. Electroconductivity and transport numbers of solid electrolytes $\text{La}_{10-x}\text{Ca}_x\text{A}_6\text{O}_{27-\delta}$ and $\text{La}_{9.33+\delta}\text{A}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_{26}$ (A = Si, Ge) with apatite-like structure / M.Y. Gorshkov, A.D. Neumin, N.M. Bogdanovich, D.I. Bronin // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2006. – V. 42. – P. 737–743.
103. Shaula A.L. Ionic and electronic conductivities, stability and thermal expansion of $\text{La}_{10-x}(\text{Si},\text{Al})_6\text{O}_{26\pm\delta}$ solid electrolytes / A.L. Shaula, V.V. Kharton, F.M.B. Marques // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177 – P. 1725–1728.
104. Tofield B.C Oxidative nonstoichiometry in perovskites, an experimental survey; the defect structure of an oxidized lanthanum manganite by powder neutron diffraction / B.C. Tofield, W.R. Scott // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1974. – V. 10. – P. 183–194.
105. Nagde K.R. Effect of Sr content on structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ from ITSOFC cathode view point / K.R. Nagde, S.S. Bhoga // *Ionics*. – 2009. – V. 15. – P. 571–578.
106. Mizusaki J. Electronic conductivity, Seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / J. Mizusaki, Y. Yonemura, H. Kamata, K. Ohyama, N. Mori, H. Takai, H. Tagawa, M. Dokiya, K. Naraya, T. Sasamoto, H. Inaba, T. Hashimoto // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 132. – P. 167–180.
107. Тихонова Л.А. Физико-химические свойства манганита лантана, легированного стронцием / Л.А. Тихонова, Г.И. Самаль, П.П. Жук, А.А. Тоноян, А.А. Вечер // *Изв.РАН. Неорганические материалы*. 1990. – Т. 26. – №1. – С. 184–188.

108. Ishihara T. Doped PrMnO₃ Perovskite Oxide as a New Cathode of Solid Oxide Fuel Cells for Low Temperature Operation / T. Ishihara, T. Kudo, H. Matsuda, Y. Takita // Journal of the Electrochemical Society. – 1995. – V. 142. – P. 1519–1524.
109. Sakaki Y. Ln_{1-x}Sr_xMnO₃ (Ln=Pr, Nd, Sm and Gd) as the cathode material for solid oxide fuel cells / Y. Sakaki, Y. Takeda, A. Kato, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Hattori, M. Iio, Y. Esaki // Solid State Ionics. – 1999. – V. 118. – P. 187–194.
110. Kharton V.V. Oxygen ion transport and electrode properties of La(Sr)MnO₃ / V.V. Kharton, A.V. Nikolaev, E.N. Naumovich, A.A. Vecher // Solid State Ionics. – 1995. – V. 81. – P. 201–209.
111. Yasuda I. Oxygen tracer diffusion coefficient of (La,Sr)MnO_{3+δ} / I. Yasuda, K. Ogasawa, M. Hishinuma, T. Kawada, M. Dokiya // Solid State Ionics. – 1996. – V. 86–88. – P. 1197–1201.
112. De Souza R.A. A SIMS study of oxygen tracer diffusion and surface exchange in La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3+δ} / R.A. De Souza, J.A. Kilner, J.F. Walker // Materials Letters. – 2000. – V. 43. – P. 43–52.
113. Carter S. Oxygen transport in selected nonstoichiometric perovskite-structure oxides / S. Carter, A. Seluk, R.J. Chater, J. Kaida, J.A. Kilner, B.C.H. Steele // Solid State Ionics. – 1992. – V. 53–56. – P. 597–605.
114. Horita T. Microstructures and oxygen diffusion at the LaMnO₃ film/yttria-stabilized zirconia interface / T. Horita, T. Tsunoda, K. Yamaji, N. Sakai, T. Kato, H. Yokokawa // Solid State Ionics. – 2002. – V. 152–153. – P. 439–446.
115. Поротникова Н.М. Изотопный обмен кислорода и микроструктура материалов на основе манганита лантана-стронция и цирконий-иттриевого электролита: дис. ... канд. хим. наук / Поротникова Наталья Михайловна. Екатеринбург, 2013. – 153 с.
116. Ruddlesden S.N. The compound Sr₃Ti₂O₇ and its structure / S.N. Ruddlesden, P. Popper // Acta Crystallographica. – 1958. – V. 11. – P. 54–55.
117. Zhang Z. Synthesis, Structure, and Properties of Ln₄Ni₃O_{10-δ} (Ln = La, Pr, and Nd) / Z. Zhang, M. Greenblatt // Journal of Solid State Chemistry. – 1995. – V. 117. – P. 236–246.
118. Voronin V.I. Neutron diffraction, synchrotron radiation and EXAFS spectroscopy study of crystal structure peculiarities of the lanthanum nickelates La_{n+1}Ni_nO_y (n=1,2,3) / V.I.

Voronin, I.F. Berger, V.A. Cherepanov, L.Y. Gavrilova, A.N. Petrov, A.I. Ancharov, B.P. Tolochko, S.G. Nikitenko // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2001. – V. 470. – Is. 1–2. P. 202–209.

119. Lalanne C. Synthèse et mise en forme de nouveaux matériaux de cathode pour piles ITSOFC: réalisation et tests de cellules: PhD theses / Cécile Lalanne, L'université Bordeaux, Ecole Doctorale des Sciences Chimiques, France, 2005. – 199 p.

120. Boehm E. Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ oxides / E. Boehm, J.-M. Bassat, P. Dordor, F. Mauvy, J.C. Grenier, Ph. Stevens // Solid State Ionics. – 2005. – V. 176. – P. 2717–2725.

121. Skinner S.J. Oxygen diffusion and surface exchange in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ / S.J. Skinner, J.A. Kilner // Solid State Ionics. – 2000. – V. 135. – P. 709–712.

122. Boehm E. Oxygen transport properties of $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ mixed conducting oxides / E. Boehm, J.-M. Bassat, M.C. Steil, P. Dordor, F. Mauvy, J.-C. Grenier // Solid State Sciences. – 2003. – V. 5. – Is. 7. – P. 973–981.

123. Kharton V.V. Chemically Induced Expansion of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -Based Materials / V.V. Kharton, A.V. Kovalevsky, M. Avdeev, E.V. Tsipis, M.V. Patrakeev, A.A. Yaremchenko, E.N. Naumovich, J.R. Frade // Chemistry of Materials. – 2007. – V. 19. – Is. 8. – P. 2027–2033.

124. Setoguchi T. Effects of anode material and fuel on anodic reaction of solid oxide fuel cells / T. Setoguchi, K. Okamoto, K. Eguchi, H. Arai // Journal of the Electrochemical Society. – 1992. – V. 139. – Is. 10. – P. 2875–2880.

125. Rossmeisl J. Trends in catalytic activity for SOFC anode materials / J. Rossmeisl, W.G. Bessler // Solid State Ionics. – 2008. – V. 178. – P. 1694–1700.

126. Lee D.S. Tuning of the microstructure and electrical properties of SOFC anode via compaction pressure control during forming / D.S. Lee, J.H. Lee, J. Kim, H.W. Lee, H.S. Song // Solid State Ionics. – 2004. – V. 166. – P. 13–17.

127. Corbin S.F. Development of Solid Oxide Fuel Cell Anodes Using Metal-Coated Pore-Forming Agents / S.F. Corbin, X. Qiao // Journal of the American Ceramic Society. – 2003. – V. 86. P. 401–406.

128. Koide H. Properties of Ni/YSZ cermet as anode for SOFC / H. Koide, Y. Someya, T. Yoshida, T. Maruyama // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 132. P. 253–260.
129. Skarmoutsos D. 5 mol% TiO₂-doped Ni–YSZ anode cermets for solid oxide fuel cells / D. Skarmoutsos, A. Tsoga, A. Naoumidis, P. Nikolopoulos // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 135. – P. 439–444.
130. Hauch A. Ni/YSZ electrode degradation studied by impedance spectroscopy - Effect of p(H₂O) / A. Hauch, M. Mogensen, A. Hagen // *Solid State Ionics*. – 2011. – V. 192. – Is. 1. – P. 547–551.
131. Yao W. Ni/YSZ pattern anodes fabrication and their microstructure and electrochemical behavior changes in H₂–H₂O environments / W. Yao, E. Croiset // *Journal of Power Sources*. – 2013. – V. 226. – P. 162–172.
132. Feng M. Fuel cells with doped lanthanum gallate electrolyte / M. Feng, J.B. Goodenough, K. Huang, C. Milliken // *Journal of Power Sources*. – 1996. – V. 63. – Is. 1. – P. 47–51.
133. Huang K. Superior Perovskite Oxide- Ion Conductor; Strontium- and Magnesium-Doped LaGaO₃: I, Phase Relationships and Electrical Properties / K. Huang, R. Tichy, J.B. Goodenough // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1998. – V. 81. – P. 2565–2575.
134. Hua D. Investigation of carbon formation on Ni/YSZ anode of solid oxide fuel cell from CO disproportionation reaction / D. Hua, G. Li, H. Li, X. Zhang, P. Fan // *International Communications in Heat and Mass Transfer*. – 2018. – V. 91. – P. 23–29.
135. Jia L. Computational analysis of atomic C and S adsorption on Ni, Cu, and Ni-Cu SOFC anode surfaces / L. Jia, X. Wang, B. Hua, W. Li, B. Chi, J. Pu, S. Yuan, L. Jian // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – Is. 16. – P. 11941–11945.
136. Ye X. Research of carbon deposition formation and judgment in Cu-CeO₂-ScSZ anodes for direct ethanol solid oxide fuel cells / X. Ye, J. Zhou, S.R. Zeng, T.L. Wen, Z.L. Zhan // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – Is. 1. – P. 505–510.
137. An S. Characterization of Cu–CeO₂ direct hydrocarbon anodes in a solid oxide fuel cell with lanthanum gallate electrolyte / S. An, C. Lu, W.L. Worrell, J.M. Vohs // *Solid State Ionics*. – 2004. – V. 175. – Is. 1–4. – P. 135–138.

138. Kolotygin V. *Materiais a Base de Oxidos com Estrutura do Tipo Perovskite e Compositos como Anodos de PCES Propriedades Funcionais e Comportamento Eletroquimico em Celulas com Eletrolitos Solidos a Base de Galatos e Silicatos: Ph.D. Thesis / Kolotygin Vladislav, Universidade de Aveiro, Portugal, 2015. – 259 p.*
139. Fu Q.X. *La_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{1-x}Mn_xO_{3-δ} perovskites as anode materials for solid oxide fuel cells / Q.X. Fu, F. Tietz, D. Stoeber // Journal of the Electrochemical Society. – 2006. – V. 153. – P. D74–D83.*
140. Azad A.K. *Structural, magnetic and electrochemical characterization of La_{0.83}A_{0.17}Fe_{0.5}Cr_{0.5}O_{3-δ} (A = Ba, Ca) perovskites / A.K. Azad, G.G. Eriksson, J.T.S. Irvine // Materials Research Bulletin. – 2009. – V. 44. – P. 1451–1457.*
141. Deleebeck L. *Comparison of Sr-doped and Sr-free La_{1-x}Sr_xMn_{0.5}Cr_{0.5}O_{3±δ} SOFC Anodes / L. Deleebeck, J.L. Fournier, V. Birss // Solid State Ionics. – 2010. – V. 181. – P. 1229–1237.*
142. Tao S.W. *Phase Transition in Perovskite Oxide La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} Observed by in Situ High-Temperature Neutron Powder Diffraction / S.W. Tao, J.T.S. Irvine // Chemistry of Materials. – 2006. – V. 18. – P. 5453–5460.*
143. Cascos V. *Design of new Ga-doped SrMoO₃ perovskites performing as anode materials in SOFC / V. Cascos, L. Troncoso, J.A. Alonso, M.T. Fernandez-Diaz // Renewable Energy. – 2017. – V. 111. – P. 476–483.*
144. Childs N.B. *Electrical conductivity of Sr_{2-x}VMoO_{6-y} (x = 0.0, 0.1, 0.2) double perovskites / N.B. Childs, A. Wesinsein, R. Smith, S. Sofie, C. Key // Journal of Applied Physics. – 2013. – V. 113. – 243506-1–243506-9.*
145. Huang Y.H. *Double perovskites as anode materials for solid-oxide fuel cells / Y.H. Huang, R.I. Dass, Z.L. Xing, J.B. Goodenough // Science. – 2006. – V. 312. – P. 254–257.*
146. Marrero-López D. *High temperature phase transition in SOFC anodes based on Sr₂MgMoO_{6-δ} / D. Marrero-López, J. Pena-Martinez, J.C. Ruiz-Morales, M.C. Martin-Sedeno, P. Núñez // Journal of Solid State Chemistry. – 2009. – V. 182. – P. 1027–1034.*
147. Ji Y. *Electrochemical performance of La-doped Sr₂MgMoO_{6-δ} in natural gas / Y. Ji, Y.H. Huang, J.R. Ying, J.B. Goodenough // Electrochemistry Communications. – 2007. – V. 9. – P. 1881–1885.*

148. Kong L.C. Synthesis of nano-crystalline $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ anode material by a sol-gel thermolysis method / L.C. Kong, B.W. Liu, J. Zhao, Y.S. Gu, Y. Zhang // *Journal of Power Sources*. – 2009. – V. 188. – P. 114–117.
149. Ratheesh R. Raman study of the ordering in $\text{Sr}(\text{B}'_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ compounds / R. Ratheesh, M. Wohlecke, B. Berge, Th. Wahlbrink, H. Haeuseler, E. Ruhl, R. Blachnik, P. Balan, N. Santha, M.T. Sebastian // *Journal of Applied Physics*. – 2000. – V. 88. – 2813–2818.
150. Setter N. The Observation of B-Site Ordering by Raman Scattering in $\text{A}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ Perovskites / N. Setter, I. Laulicht // *Applied Spectroscopy*. – 1987. – V. 41. – P. 526–528.
151. Bernuy-Lopez C. $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$: Structure, Phase Stability, and Cation Site Order Control of Reduction / C. Bernuy-Lopez, M. Allix, C.A. Bridges, J.B. Claridge, M.J. Rosseinsky // *Chemistry of Materials*. – 2007. – V. 19. – P. 1035–1043.
152. Huang H.P. Synthesis and Characterization of $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$. An Anode Material for the Solid Oxide Fuel Cell / H.P. Huang, R.I. Dass, J.C. Denyszyn, J.B. Goodenough // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2006. – V. 153. – A1266–A1272.
153. Gansor P. Phosphine impurity tolerance of $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ composite SOFC anodes / P. Gansor, C. Xu, K. Sabolsky, J.W. Zobdlo, E.M. Sabolsky // *Journal of Power Sources*. – 2012. – V. 198. – P. 7–13.
154. Howell T.G. $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{MgMoO}_6$ and $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{MgNbO}_6$ for Use as Sulfur-Tolerant Anodes Without a Buffer Layer / T.G. Howell, C. P. Kuhnell, T.L. Reitz, B.C. Eigenbrodt, R.N. Singh // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2014. – V. 97. – Is. 11. P. 3636–3642.
155. Zhang L. Performance of double-perovskite $\text{Sr}_{2-x}\text{Sm}_x\text{MgMoO}_{6-\delta}$ as solid-oxide fuel-cell anodes / L. Zhang, T. He // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V. 196. – P. 8352–8359.
156. Xie Z. Effects of Co doping on the electrochemical performance of double perovskite oxide $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ as an anode material for solid oxide fuel cells / Z. Xie, H. Zhao, Z. Du, T. Chen, N. Chen, X. Liu, S.J. Skinner // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – P. 9734–9743.
157. Xie Z. Synthesis and electrical properties of Al-doped $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ as an anode material for solid oxide fuel cells / Z. Xie, H. Zhao, T. Chen, X. Zhou, Z. Du // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36. – P. 7257–7264.

158. Filonova E.A. The structural and electrical properties of $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_6$ and its compatibility with solid state electrolytes / E.A. Filonova, A.S. Dmitriev, E.Y. Pikalova, P.S. Pikalov // *Solid State Ionics*. – 2014. – V. 262. – P. 365–369.
159. Dorai A.K. Influence of Fe doping on the electrical properties of $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ / A.K. Dorai, Y. Masuda, J.H. Joo, S.K. Woo, S.D. Kim // *Materials Chemistry and Physics*. – 2013. – V. 139. – P. 360–363.
160. Wei T. $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ as anode material for LaGaO_3 -based solid oxide fuel cell / T. Wei, Y. Ji, X. Meng, Y. Zhang // *Electrochemistry Communications*. – 2008. – V. 10. – P. 1369–1372.
161. Nakamura T. Stable Po_2 -region of ordered perovskites $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ and $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ at 1200°C / T. Nakamura, K. Kuniyama, Y. Hirose // *Materials Research Bulletin*. 1981. – V. 16. – Is. 3. – P. 321–326.
162. Miao G. $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_{6-\delta}$ as anode material of cathode-supported solid oxide fuel cells / G. Miao, C. Yuan, T. Chen, Y. Zhou, W. Zhan, S. Wang // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. – P. 1104–1111.
163. Rath M.K. Superior electrochemical performance of non-precious Co-Ni-Mo alloy catalyst-impregnated $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ as an electrode material for symmetric solid oxide fuel cells / M.K. Rath, K.-T. Lee // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 212. – P. 678–685.
164. Zhang L. Double-perovskites $\text{A}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ (A = Ca, Sr, Ba) as anodes for solid oxide fuel cells / L. Zhang, Q. Zhou, Q. He, T. He // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V. 195. – P. 6356–6366.
165. Markov A.A. Structural features, nonstoichiometry and high-temperature transport in $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ / A.A. Markov, O.A. Savinskaya, M.V. Patrakeev, A.P. Nemudry, I.A. Leonidov, Yu.T. Pavlyukhin, A.V. Ishchenko, V.L. Kozhevnikov // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2009. – V. 182. – P. 799–806.
166. Liu Q. Perovskite $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ as electrode materials for symmetrical solid oxide electrolysis cells / Q. Liu, C. Yang, X. Dong, F. Chen // *International Journal of the Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35. – Is. 19. – P. 10039-10044.
167. Liu Q. A Novel Electrode Material for Symmetrical SOFCs / Q. Liu, X. Dong, G. Xiao, F. Zhao, F. Chen // *Advanced Materials*. – 2010. – V. 22. – Is. 48. – P. 5478–5482.

168. dos Santos-Gómez L. Chemical stability and compatibility of double perovskite anode materials for SOFCs / L. dos Santos-Gómez, L. León-Reina, J.M. Porrás-Vázquez, E.R. Losilla, D. Marrero-López // *Solid State Ionics*. – 2013. – V. 239. – P. 1–7.
169. Pan X. Effect of Co doping on the electrochemical properties of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$ electrode for solid oxide fuel cell / X. Pan, Z. Wang, B. He, S. Wang, X. Wu, C. Xia // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38. – P. 4108–4115.
170. Hou M. Investigation into the effect of molybdenum-site substitution on the performance of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ for intermediate temperature solid oxide fuel cells / M. Hou, W. Sun, P. Li, J. Feng, G. Yang, J. Qiao, Z. Wang, D. Rooney, J. Feng, K. Sun // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 272. – P. 759–765.
171. Li Y. Characteristics of nano-structured SFM infiltrated onto YSZ backbone for symmetrical and reversible solid oxide cells / Y. Li, S. Zou, J. Ju, C. Xia // *Solid State Ionics*. – 2018. – V. 319. – P. 98–104.
172. Yang Z. Low temperature co-sintering of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}\text{-Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ anode-supported solid oxide fuel cells with $\text{Li}_2\text{O-Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ electrolyte / Z. Yang, Y. Yang, Y. Chen, Y. Liu, T. Zhu, M. Han, F. Chen // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 297. – P. 271–275.
173. Ruiz-Morales J.C. Symmetric and reversible solid oxide fuel cells / J.C. Ruiz-Morales, D. Marrero-Lopez, J. Canales-Vazquez, J.T.S. Irvine // *RSC Advances*. – 2011. – V. 1. – P. 1403–1414.
174. Kong X. Niobium doped lanthanum calcium ferrite perovskite as a novel electrode material for symmetrical solid oxide fuel cells / X. Kong, X. Zhou, Y. Tian, X. Wu, J. Zhang, W. Zuo // *Journal of Power Sources*. – 2016. – V. 326. – P. 35–42.
175. Liu Q. A Novel Electrode Material for Symmetrical SOFCs / Q. Liu, X. Dong, G. Xiao, F. Zhao, F. Chen // *Advanced Materials*. – 2010. – V. 22. – P. 5478–5482.
176. Xiao G. Ni-doped $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ as Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells / G. Xiao, S. Wang, Y. Lin, Z. Yang, F. Chen // *Journal of the Electrochemical Society*. 2014. – V. 161. – Is. 3. – P. F305–F310.
177. Liu Q. $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ as a regenerative anode for solid oxide fuel cells / Q. Liu, D.E. Bugaris, G. Xiao, M. Chmara, S. Ma, H. Loye, M.D. Amiridis, F. Chen / *Journal of Power Sources*. – 2011. – V. 196. – P. 9148–9153.

178. Fernandez-Ropero A.J. High valence transition metal doped strontium ferrites for electrode materials in symmetrical SOFCs / A.J. Fernandez-Ropero, J.M. Porrás-Vázquez, A. Cabeza, P.R. Slater, D. Marrero-Lopez, E.R. Losilla // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 249. – P. 405–413.
179. Hu H. Interfacial polarization characteristics of Pt|BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O₃|Pt cells at intermediate temperatures / H. Hu, M. Liu // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1997. – V. 144. – Is. 10. – P. 3561–3567.
180. Антонова Е.П. Поляризационное сопротивление платиновых электродов в контакте с протонпроводящим оксидом La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-δ} / Е.П. Антонова, Д.И. Бронин, А.Ю. Строева // *Электрохимия*. – 2014. – Т. 50. – № 7. – С. 687–691.
181. Liu M. Effect of interfacial resistance on determination of transport properties of mixed-conducting electrolytes / M. Liu, H. Hu // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1996. – V. 143. – Is. 6. – P. L109–L112.
182. Poetzsch D. Investigation of oxygen exchange kinetics in proton-conducting ceramic fuel cells: Effect of electronic leakage current using symmetric cells / D. Poetzsch, R. Merkle, J.Maier // *Journal of Power Sources*. – 2013. – V. 242. – P. 784–789.
183. Антонова Е.П. Электроперенос и кинетика электродных процессов в системах с протонпроводящими электролитами со структурой перовскита: дис. ... канд. хим. наук / Антонова Екатерина Павловна. Екатеринбург, 2015. – 132 с.
184. Мурыгин И.В. Электродные процессы в твердых электролитах / И.В. Мурыгин. Л.: Наука, Москва, 1991. – 350 с.
185. Fabry P. Influence of the metal and the electrolyte composition on the characteristics of the oxygen electrode reaction on solid oxide electrolyte / P. Fabry, M. Kleitz // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1974. – V. 57. – P. 165–177.
186. Перфильев М.В. К вопросу о кинетике электродных процессов в твердых электролитах / М.В. Перфильев, С.Ф. Пальгуйев // *Электрохимия расплавленных солевых и твердых электролитов. Сборник научных трудов Института электрохимии УФАН СССР*. – Свердловскую – 1966. – Вып. 8. – С. 157–167.

187. Wang D.Y. Diffusion- Controlled Polarization of Pt, Ag, and Au Electrodes with Doped Ceria Electrolyte / D.Y. Wang, A.S. Nowick // Journal of the Electrochemical Society. – 1981. – V. 128. – P. 55–63.
188. Adler S.B. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes / S.B. Adler // Chemical Reviews. – 2004. – V. 104. – P. 4791–4844.
189. Jiang S.P. Activation, microstructure, and polarization of solid oxide fuel cell cathodes / S.P. Jiang // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2007. – V. 11. – P. 93–102.
190. Steele B.C.H. Behaviour of porous cathodes in high temperature fuel cells / B.C.H. Steele // Solid State Ionics. – 1997. – V. 94. – P. 239–248.
191. Simner S.P. Performance Variability of La(Sr)FeO₃ SOFC Cathode with Pt, Ag, and Au Current Collectors / S.P. Simner, M.D. Anderson, L.R. Pederson, J.W. Stevenson // Journal of the Electrochemical Society. – 2005. – V. 152. – P. A1851–A1859.
192. Kinoshita K. Electrochemical oxygen technology / K. Kinoshita .Wiley-Interscience: New York, 1992. – 448 p.
193. Bouwmeester H.J.N., Burggraaf A.J. Dense ceramic membranes for oxygen separation In: Burggraaf A.J., Cot L. (eds) Fundamentals of inorganic membrane science and technology. Elsevier: Amsterdam, 1996. – P. 435–528.
194. Карпачев С.В. К вопросу электрохимической кинетики в случае твердого электролита / С.В. Карпачев, А.Т. Филяев // Электрохимия. – 1966. – Т. 2. – №11. – С. 1330–1332.
195. Schouler E. Applications selon Bauerle du trace des diagrammes d'admittance complex en électrochimie des solides. II. Étude de la conductivite de la zircone stabilisee a l'yttrium / E. Schouler, G. Giroud, M. Kleitz // Journal de Chimie Physique. – 1973. – V. 70. – Is. 9. – P. 1309–1316.
196. Verkerk M.J. Oxygen transfer on substituted ZrO₂, Bi₂O₃, and CeO₂ electrolytes with platinum electrodes. II. *a-c* impedance study / M.J. Verkerk, A.J. Burggraaf // Journal of the Electrochemical Society. – 1983. – V. 130. – Is. 1. – P. 78–84.
197. Verkerk M.J. Oxygen transfer on substituted ZrO₂, Bi₂O₃, and CeO₂ electrolytes with platinum electrodes. I. Electrode resistance by *d-c* polarization / M.J. Verkerk, M.W.J. Hammink, A.J. Burggraaf // Journal of the Electrochemical Society. – 1983. – V. 130. – Is. 1. – P. 70–78.

198. Bauerle J.E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method / J.E. Bauerle // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1969. – V. 30. – Is. 12. – P. 2657–2670.
199. Mizusaki J. Electrode reaction at Pt, O₂(g)/stabilized zirconia interfaces. Part I: Theoretical consideration of reaction model / J. Mizusaki, K. Amano, S. Yamauchi, K. Fueki // *Solid State Ionics*. – 1987. – V. 22. – P. 313–322.
200. Mizusaki J. Electrode reaction at Pt, O₂(g)/stabilized zirconia interfaces. Part II: Electrochemical measurements and analysis / J. Mizusaki, K. Amano, S. Yamauchi, K. Fueki // *Solid State Ionics*. – 1987. – V. 22. – P. 323–330.
201. Kuzin B.L. Adsorption of O₂ at Pt and kinetics of the oxygen reaction at a porous Pt in contact with a solid oxide electrolyte / B.L. Kuzin, M.A. Komarov // *Solid State Ionics*. – 1990. – V. 39. – P. 163–172.
202. Wang D.Y. Cathodic and anodic polarization phenomena at platinum electrodes with doped CeO₂ as electrolyte. II. Transient overpotential and *ac*-impedance / D.Y. Wang, A.S. Nowick // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1979. – V. 126. – Is. 7. – P. 1166–1172.
203. Winnubst A.J.A. The electrode resistance of ZrO₂–Y₂O₃(–Bi₂O₃) solid electrolytes with Pt electrodes / A.J.A. Winnubst, A.H.A. Scharenborg, A.J. Burggraaf // *Solid State Ionics*. – 1984. – V. 14. – P. 319–327.
204. Schwandt C. Kinetics of oxygen, platinum/stabilized zirconia and oxygen, gold/stabilized zirconia electrodes under equilibrium conditions / C. Schwandt, W. Weppner // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1997. – V. 144. – Is. 11. – P. 3728–3738.
205. Wang D.Y. Cathodic and anodic polarization phenomena at platinum electrodes with doped CeO₂ as electrolyte. I. Steady-state overpotential / D.Y. Wang, A.S. Nowick // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1979. – V. 126. – Is. 7. – P. 1155–1165.
206. Sasaki J. Studies on electrode processes of stabilized zirconia systems by complex impedance method / J. Sasaki, H. Mizusaki, S. Yamauchi, K. Fueki // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1981. – V. 54. – P. 1688–1692.
207. Gür T.M. Steady-state *d–c* polarization characteristics of the O₂, Pt/stabilized zirconia interface / T.M. Gür, I.D. Raistrick, R.A. Huggins // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1980. – V. 127. – Is. 12. – P. 2620–2628.

208. Vayenas C.G. On the stability limit of surface platinum oxide and its role in oscillation phenomena of platinum catalyzed oxidations / C.G. Vayenas, V.N. Michaels // *Surface Science*. – 1982. – V. 120. – Is. 1. – P. L405–L408.

209. Vayenas C.G. Solid electrolyte cyclic voltammetry in situ investigation of catalyst surfaces / C.G. Vayenas, A. Ioannides, S. Bebelis // *Journal of Catalysis*. – 1991. – V. 129. – Is. 1. – P. 67–87.

210. Yentekakis I.V. Solid electrolyte aided study of the mechanism of CO oxidation on polycrystalline platinum / I.V. Yentekakis, S. Neophytides, C.G. Vayenas // *Journal of Catalysis*. – 1988. – V. 111. – Is. 1. – P. 152–169.

211. Chao T. Cyclic voltammetric study of the electrochemical formation of platinum oxide in a Pt/yttria-stabilized zirconia cell / T. Chao, K.J. Walsh, P.S. Fedkiw // *Solid State Ionics*. – 1995. – V. 47. – Is. 3–4. – P. 277–283.

212. Кузин Б.Л. Термодинамика кислородного электрода из пористой платины в контакте с твердым оксидным электролитом при высоких давлениях кислорода / Б.Л. Кузин, М.А. Комаров // *Электрохимия*. – 1993. – Т. 29. – № 11. – С. 1374–1379.

213. Кузин Б.Л. Определение нижней границы T , P_{O_2} -поля термодинамических показаний кислородного электрода из пористой платины в контакте с электролитом на основе диоксида циркония / Б.Л. Кузин, М.А. Комаров // *Электрохимия*. – 1991. – Т. 27. – № 9. – С. 1128–1132.

214. Глумов М.В. Исследование поляризации пористого платинового электрода в твердоэлектролитной ячейке в атмосфере кислорода / М.В. Глумов // *Электрохимия*. – 1986. – Т. 22. – № 2. – С. 235–239.

215. Бронин Д.И. Кинетика электродных процессов в электрохимических системах с твердыми оксидными электролитами: дис. ... докт. хим. наук / Бронин Дмитрий Игоревич. Екатеринбург, 2007. – 283 с.

216. Перфильев М.В. Влияние анодной поляризации на свойства контакта серебряных электродов с электролитом $ZrO_2+Y_2O_3$ / М.В. Перфильев, Н.А. Лобовикова // *Электрохимия*. – 1984. – Т. 20. – С. 322–327.

217. Moghadam F.K. Oxygen diffusion and solubility studies in Ag and Pt using *ac* impedance spectroscopy / F.K. Moghadam, D.A. Stevenson // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1986. – V. 133. – Is. 7. – P. 1329–1332.
218. Jimenez R. Reaction-zone expansion and mechanism of the O₂, Ag/yttria-stabilized zirconia electrode reaction / R. Jimenez, T. Kloidt, M. Kleitz // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1997. – V. 144. – Is. 2. – P. 582–585.
219. Kuo J.H. Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped LaMnO₃: defect structure, electrical conductivity, and thermoelectric power / J.H. Kuo, H.U. Anderson, D.M. Sparlin // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1990. – V. 87. – P. 55–63.
220. Kamata H. High temperature electrical properties of the perovskite-type oxide La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ} / H. Kamata, Y. Yonemura, J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Naraya, T. Sasamoto // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1995. – V. 56. – Is. 7. – P. 943–950.
221. Endo A. Cathodic reaction mechanism of dense La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ and La_{0.81}Sr_{0.09}MnO₃ / A. Endo, H. Fukunaga, C. Wen, K. Yamada // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 135. – P. 353–358.
222. Mizusaki J. A chemical diffusion-controlled electrode reaction at the compact La_{1-x}Sr_xMnO₃/stabilized zirconia interface in oxygen atmospheres / J. Mizusaki, T. Saito, H. Tagawa // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1996. – V. 143. – Is. 10. – P. 3065–3073.
223. T. Ioroi, T. Hara, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, Z. Takehara. Preparation of perovskite-type La_{1-x}Sr_xMnO₃ films by vapor-phase processes and their electrochemical properties. *J. Electrochem. Soc.* 1998. V. 145, No. 6. P. 1999-2004
224. Mizusaki J. Reaction kinetics and microstructure of the solid oxide fuel cells air electrode La_{0.6}Ca_{0.4}MnO₃/YSZ / J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Tsuneyoshi, A. Sawata // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1991. – V. 138. – Is. 7. – P. 1867–1975.
225. Ostergard M.J.L. *Ac* impedance study of the oxygen reduction mechanism on La_{1-x}Sr_xMnO₃ in solid oxide fuel cells / M.J.L. Ostergard, M. Mogensen // *Electrochimica Acta*. – 1993. – V. 38. – Is. 14. – P. 2015–2020.
226. Van Heuveln F.H. Electrode properties of Sr-doped LaMnO₃ on yttria-stabilized zirconia. II. Electrode kinetics / F.H. van Heuveln, H.J.M. Bouwmeester // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1997. – V. 144. – Is. 1. – P. 134–140.

227. Sasaki K. Microstructure-property relations of solid oxide fuel cell cathodes and current collectors / K. Sasaki, J.-P. Wurth, R. Gschwend, M. Godickemeier, L.J. Gauckler // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1996. – V. 143. – Is. 2. – P. 530–543.
228. Takeda Y. Cathodic polarization phenomena of perovskite oxide electrodes with stabilized zirconia / Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Y. Tomida, O. Yamamoto // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1987. – V. 134. – Is. 11. – P. 2656–2661.
229. Siebert E. Impedance spectroscopy analysis of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -yttria-stabilized zirconia electrode kinetics / E. Siebert, A. Hammouche, M. Kleitz // *Electrochimica Acta*. – 1995. – V. 40. – Is. 11. – P. 1741–1753.
230. Adler S.B. Electrode Kinetics of Porous Mixed Conducting Oxygen Electrodes / S.B. Adler, J.A. Lane, B.C.H. Steele // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1996. – V. 143. – P. 3554–3564.
231. Mitterdorfer A. Identification of the reaction mechanism of the Pt, $\text{O}_2(\text{g})$ |yttria-stabilized zirconia system: Part I: General framework, modelling, and structural investigation / A. Mitterdorfer, L.J. Gauckler. – *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 117. – P. 187–202.
232. Mitterdorfer A. Identification of the reaction mechanism of the Pt, $\text{O}_2(\text{g})$ |yttria-stabilized zirconia system: Part II: Model implementation, parameter estimation, and validation / A. Mitterdorfer, L.J. Gauckler // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 117. – P. 203–217.
233. Ni M. Micro-scale modelling of solid oxide fuel cells with micro-structurally graded electrodes / M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung // *Journal of Power Sources*. – 2007. – V. 168. – P. 369–378.
234. Ананьев М.В. Изотопный обмен газообразных кислорода и водорода с оксидными электрохимическими материалами: дис. ... докт. хим. наук / Ананьев Максим Васильевич. Екатеринбург, 2016. – 391 с.
235. Gerischer H. Wechselstrompolarisation von Elektroden mit einem potentialbestimmenden Schritt beim Gleichgewichtspotential II / H. Gerischer // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1952. – V. 201. – P. 55–67.
236. Еремин В.А. Изотопный обмен кислорода газовой фазы с оксидами на основе кобальтитов редкоземельных и щелочноземельных металлов: дис. ... канд. хим. наук / Еремин Вадим Анатольевич. Екатеринбург, 2018. – 173 с.

237. Almar L. Oxygen Transport Kinetics of Mixed Ionic-Electronic Conductors by Coupling Focused Ion Beam Tomography and Electrochemical Impedance Spectroscopy / L. Almar, J. Sz'asz, A. Weber, E. Ivers-Tiffée // Journal of The Electrochemical Society. – 2017. – V. 164. – Is. 4. – P. F289-F297.

238. Зупник А.Е. Поляризация процесса электрохимического восстановления паров воды в ячейках с твердым электролитом / А.Е. Зупник, М.В. Перфильев, С.В. Карпачев // Электрохимия. – 1971. – Т. 7. – №8. – С. 1163–1167.

239. Зупник А.Е. Импеданс границы раздела платиновых электродов с твердым электролитом в атмосфере водорода и воды / А.Е. Зупник, М.В. Перфильев, С.В. Карпачев // Электрохимия. – 1971. – Т. 7. – №8. – С. 1188–1191.

240. Зупник А.Е. Импеданс границы платиновый электрод / твердый электролит в условиях катодной поляризации / А.Е. Зупник, М.В. Перфильев, С.В. Карпачев // Электрохимия. – 1972. – Т. 8. – №11. – С. 1639–1641.

241. Кузин Б.Л. Анодная поляризация тонких никелевых электродов в контакте с твердым электролитом в газовой среде H_2+H_2O переменного состава / Б.Л. Кузин, А.Д. Неумин, С.Ф. Пальгуйев // Электрохимия. – 1973. – Т. 9. – №1. – С. 17–22.

242. Кузин Б.Л. О потенциале перегиба катодных кривых никелевого электрода в контакте с твердым окисным электролитом / Б.Л. Кузин, М.В. ГлуMOV // Сб. науч. тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. Высокотемпературные электролиты. Свердловск. –1976. – Вып. 24. – С. 120–124.

243. Schouler E.J.L. Overpotential of H_2-H_2O , Ni/YSZ electrodes in steam electrolyzers / E.J.L. Schouler, M. Kleitz, E. Forest, E. Fernandez, P. Fabry // Solid State Ionics. – 1981. – V. 5. – P. 559–562.

244. Fernandez E. Electrolyse de la vapeur d'eau: caracteristique de la reaction cathodique et conductivities de la zircone stabilisee: Ph.D. Theses / Fernandez E., Grenoble, 1980. – 105 p.

245. Б.Л. Кузин. Исследование кинетики электродного процесса на никелевом электроде в контакте с твердым оксидным электролитом в атмосфере H_2+H_2O : дисс. ... канд. хим. наук / Кузин Борис Леонидович. Свердловск, 1977. – 156 с.

246. Mizusaki J. Preparation of nickel pattern electrodes on YSZ and their electrochemical properties in H_2-H_2O atmospheres / J. Mizusaki, H. Tagawa, T. Saito, K. Kamitani, T. Yamamura,

K. Hirano, S. Ehara, T. Takagi, T. Hikita, M. Ippommatsu, S. Nakagawa, K. Hashimoto // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1994. – V. 141. – Is. 8. – P. 2129–2134.

247. Nakagawa N. Evaluation of the effective reaction zone at Ni(NiO)/zirconia anode by using an electrode with a novel structure / N. Nakagawa, H. Sakurai, K. Kondo, T. Morimoto, K. Hatanaka, K. Kato // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1995. – V. 142. Is. 10. – P. 3474–3479.

248. Holtappels P. Reaction of hydrogen/water mixtures on nickel-zirconia cermet electrodes. II. Ac polarization characteristics / P. Holtappels, I.C. Vinke, L.G.J. De Haart, U. Stimming // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1999. – V. 146. – Is. 8. – P. 2976–2982.

249. de Boer B. The effect of the presence of fine YSZ particles on the performance of porous nickel electrodes / B. de Boer, M. Gonzalez, H.J.M. Bowmeester, H. Verweij // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 127. – P. 269–276.

250. Mogensen M. Kinetic and geometric aspects of solid oxide fuel cell electrodes / M. Mogensen, S. Skaarup // *Solid State Ionics*. – 1996. – V. 86–88. – P. 1151–1160.

251. Ярославцев И.Ю. Электрохимическое поведение кислородных электродов из платины и смешанных проводников $(La,Sr)MnO_3$ и $(La,Sr)(Fe,Co)O_3$ в контакте с твердыми электролитами на основе $LaGaO_3$ и CeO_2 : дис. ... канд. хим. наук / Ярославцев Игорь Юрьевич. Екатеринбург, 2006. – 123 с.

252. Zheng L.L. Effect of Pd-impregnation on performance, sulfur poisoning and tolerance of Ni/GDC anode of solid oxide fuel cells / L.L. Zheng, X. Wang, L. Zhang, J.-Y. Wang, S.P. Jiang // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – Is. 13. – P. 10299–10310.

253. Liu Z. Effect of impregnation phases on the performance of Ni-based anodes for low temperature solid oxide fuel cells / Z. Liu, D. Ding, B. Liu, W. Guo, W. Wang, Ch. Xia // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V. 196. – V. 20. P. 8561–8567.

254. Xiao G. Ni modified ceramic anodes for direct-methane solid oxide fuel cells / Xiao G., Chen F. // *Electrochemistry Communications*. – 2011. – 13. – P. 57–59.

255. Сомов С.И. Поляризационные характеристики электродной системы $CO+CO_2/M+CeO_{2-x}/0.91ZrO_2+0.09Y_2O_3$ / С.И. Сомов, М.В. Перфильев // *Электродные реакции в твердых электролитах*. – Сборник научных трудов. – Свердловск: УрО РАН СССР. – 1990. – С. 80–90.

256. Mogensen M. The kinetics of hydrogen oxidation on a Ni/YSZ SOFC electrode at 1000 °C / M. Mogensen, T. Lindegaard // In: S.C. Singhal, H. Iwahara (editors) Solid oxide fuel cells III. Pennington, NJ: Electrochemical Society, 3rd International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-III), Honolulu, HI, USA. – 1993. – P. 484–493.

257. de Boer B. SOFC Anode: hydrogen oxidation at porous nickel and nickel/ yttria-stabilised zirconia cermet electrodes: Ph.D. thesis // Baukje de Boer, Netherlands, University of Twente, 1998. – 161 P.

258. Lee W.Y. An improved one-dimensional membrane electrode assembly model to predict the performance of solid oxide fuel cell including the limiting current density / W.Y. Lee, D. Wee, A.F. Ghoniem // Journal of Power Sources. – 2009. – V. 186. – P. 417–427.

259. Jiang S.P. An electrode kinetics study of H₂ oxidation on Ni/Y₂O₃-ZrO₂ cermet electrode of the solid oxide fuel cell / S.P. Jiang, S.P.S. Badwal // Solid State Ionics. – 1999. – V. 123. – P. 209–224.

260. Jiang S.P. Hydrogen oxidation at the nickel and platinum electrodes on yttria-tetragonal zirconia electrolyte / S.P. Jiang, S.P.S. Badwal // Journal of the Electrochemical Society. – 1997. – V. 144. – P. 3777–3784.

261. Bieberle A. The electrochemistry of Ni pattern anodes used as solid oxide fuel cell model electrodes / A. Bieberle, L.P. Meier, L.J. Gauckler // Journal of the Electrochemical Society. – 2001. – V. 148. – P. A646–A656.

262. Bieberle A. The electrochemistry of solid oxide fuel cell anodes: experiments, modeling, and simulation: Ph.D. thesis // Anja Bieberle, Zurich, Switzerland: Swiss Federal Institute of Technology, 2000. – 222 P.

263. Bieberle A. State-space modeling of the anodic SOFC system Ni, H₂-H₂O/YSZ / A. Bieberle, L.J. Gauckler // Solid State Ionics. – 2002. – V. 146. – P. 23-41.

264. Bessler W.G. The influence of equilibrium potential on the hydrogen oxidation kinetics of SOFC anodes / W.G. Bessler, J. Warnatz, D.G. Goodwin // Solid State Ionics. – 2007. – V. 177. – P. 3371–3383.

265. Jiang Y. Fuel composition and diluent effects on gas transport and performance of anode-supported SOFCs / Y. Jiang, A.V. Virkar // Journal of the Electrochemical Society. – 2003. – V. 150. – P. A942–951.

266. Matsuzaki Y. Electrochemical oxidation of H₂ and CO in a H₂-H₂O-CO-CO₂ system at the interface of a Ni-YSZ cermet electrode and YSZ electrolyte / Y. Matsuzaki, I. Yasuda // Journal of the Electrochemical Society. – 2000. – V. 147. Is. – 5. – P. 1630–1635.
267. Eguchi K. Fuel flexibility in power generation by solid oxide fuel cells / K. Eguchi, H. Kojo, T. Takeguchi, R. Kikuchi, K. Sasaki // Solid State Ionics. – 2002. – V. 152-153. – P. 411–416.
268. Sasaki K. Current-voltage characteristics and impedance analysis of solid oxide fuel cells for mixed H₂ and CO gases // K. Sasaki, Y. Hori, R. Kikuchi, K. Eguchi, A. Ueno, H. Takeuchi, M. Aizawa, K. Tsujimoto, H. Tajiri, H. Nishikawa, Y. Uchida // Journal of the Electrochemical Society. – 2002. – V. 149. – P. A227–A233.
269. Etsell T.H. Overpotential behavior of stabilized zirconia solid electrolyte fuel cells / T.H. Etsell, S.N. Flengas // Journal of the Electrochemical Society. – 1971. – V. 118. – P. 1890–1900.
270. Lauvstad G.O. Electrochemical oxidation of CO on Pt and Ni point electrodes in contact at yttria-stabilized zirconia electrolyte / G.O. Lauvstad, R. Tunold, S. Sunde // Journal of the Electrochemical Society. – 2002. – V. 149. – Is. 12. – P. E497–E505.
271. Zhu T. Hydrogen Oxidation Mechanisms on Perovskite Solid Oxide Fuel Cell Anodes / T. Zhu, D.E. Fowler, K.R. Poeppelmeier, M. Han, S.A. Barnett // Journal of The Electrochemical Society. – 2016. – V. 163. – Is. 8. P. F952–F961.
272. Chen M. New Insight into Hydrogen Oxidation Reaction on La_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-δ} Perovskite as a Solid Oxide Fuel Cell Anode / M. Chen, D. Chen, M. Chang, H. Hu, Q. Xu // Journal of The Electrochemical Society. – 2017. – V. 164. – P. F405–F411.
273. Niu B. Resisting coking and sulfur poisoning of double perovskite Sr₂TiFe_{0.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} anode material for solid oxide fuel cells / B. Niu, F. Jin, X. Yang, T. Feng, T. He // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – V. 43. – 3280–3290.
274. Bian L. Electrochemical performance and stability of La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Nb_{0.1}O_{3-δ} symmetric electrode for solid oxide fuel cells / L. Bian, C. Duan, L. Wang, L. Zhu, R. O'Hayre, K. Chou // Journal of Power Sources. 2018. – V. 399. – P. 398–405.

275. Niu B. Pd-impregnated $\text{Sr}_{1.9}\text{VMoO}_{6-\delta}$ double perovskite as an efficient and stable anode for solid-oxide fuel cells operating on sulfur-containing syngas / B. Niu, F. Jin, R. Fu, T. Feng, Y. Shen, J. Liu, T. He // *Electrochimica Acta*. – 2018. – V. 274. – P. 91–102.
276. Ammal S.C. Reaction kinetics of the electrochemical oxidation of CO and syngas fuels on a $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-d}$ perovskite anode / S.C. Ammal, A. Heyden // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 3. P. 21618–21629.
277. Yang Y. The electrochemical performance and CO_2 reduction mechanism on strontium doped lanthanum ferrite fuel electrode in solid oxide electrolysis cell / Y. Yang, Y. Li, Y. Jiang, M. Zheng, T. Hong, X. Wu, C. Xia // *Electrochimica Acta*. 2018. – V. 284. – P. 159–167.
278. Li J. High-performance and stable $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ anode for direct carbon solid oxide fuel cells fueled by activated carbon and corn straw derived carbon / J. Li, B. Wei, C. Wang, Z. Zhou, Z. Lu // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – V. 43. – P. 12358–12367.
279. Yu R. Quantitative assessment of anode contribution to cell degradation under various polarization conditions using industrial size planar solid oxide fuel cells / R. Yu, W. Guan, F. Wang, F. Han // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – V. 43. – P. 2429–2435.
280. He Z. Cyclic polarization enhances the operating stability of $\text{La}_{0.57}\text{Sr}_{0.38}\text{Co}_{0.18}\text{Fe}_{0.72}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen electrode of reversible solid oxide cells / Z. He, L. Zhang, S. He, N. Ai, K. Chen, Y. Shao, S.P. Jiang // *Journal of Power Sources*. – 2018. – V. 404. – P. 73–80.
281. Kim S.H. Effect of Water Vapor and SO_x in Air on the Cathodes of Solid Oxide Fuel Cells / S.H. Kim, T. Ohshima, Yu. Shiratori, K. Itoh, K. Sasaki // *Symposium R – Life-Cycle Analysis for New Energy Conversion and Storage Systems*. – 2007. – MRS Fall Meeting. – V. 1041. – P. R03-10.
282. Hagen A. Effect of Humidity in Air on Performance and Long-Term Durability of SOFCs / A. Hagen, M. Chen, K. Neufeld, Y.L. Liu // *ECS Transactions*. – 2009. – V. 25. – Is. 2 – P. 439–446.

283. Nielsen J. Effect of cathode gas humidification on performance and durability of Solid Oxide Fuel Cells / J. Nielsen, A. Hagen, Y.L. Liu // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181. – P. 517–524.
284. Yang Z. A short review of cathode poisoning and corrosion in solid oxide fuel cell / Z. Yang, M. Guo, N. Wang, C. Ma, J. Wang, M. Han // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – V. 42. – P. 24948–24959.
285. Simwonis D. Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells / D. Simwonis, F. Tietz, D. Stover // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 132. Is. – 3–4. – P. 241–251.
286. Tanasini P. Experimental and theoretical investigation of degradation mechanisms by particle coarsening in SOFC Electrodes / P. Tanasini, M. Cannarozzo, P. Costamagna, A. Faes, J.V. Herle, A. Hessler-Wyser, C. Comninellis // *Fuel Cells*. – 2009. – V. 9. – P. 740–752.
287. Jiang S.P. Sintering behavior of Ni/Y₂O₃-ZrO₂ cermet electrodes of solid oxide fuel cells / S.P. Jiang // *Journal of Materials Science*. – 2003. – V. 38. – P. 3775–3782.
288. Matsui T. Comparative study on performance stability of Ni–oxide cermet anodes under humidified atmospheres in solid oxide fuel cells / T. Matsui, R. Kishida, H. Muroyama, K. Eguchi // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2012. – V. 159. Is. 8. – P. F456–F460.
289. Faes A. Nickel–zirconia anode degradation and triple phase boundary quantification from microstructural analysis / A. Faes, A. Hessler-Wyser, D. Presvytes, C.G. Vayenas, J. Van Herle // *Fuel Cells*. – 2009. – V. 9. – P. 841–851.
290. Bronin D. Nature of Electrode Degradation in SOFCs / Bronin D., Kuzin B., Osinkin D., Yaroslavtsev I. // 8th European solid oxide fuel cell forum. – 30 June - 4 July 2008. – Lucerne, Switzerland. – P. B1001.
291. Hagen A. Degradation of anode supported SOFCs as a function of temperature and current load / A. Hagen, R. Barfod, P.V. Hendriksen, Y.L. Liu, S. Ramousse // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2006. – V. 153. – P. A1165–1171.
292. Pihlatie M.H. Electrical conductivity of Ni–YSZ composites: Degradation due to Ni particle growth / M.H. Pihlatie, A. Kaiser, M. Mogensen, M. Chen // *Solid State Ionics*. – 2011. – V. 189. – Is. 1. – P. 82–90.

293. Cassidy M. The reduction of nickel-zirconia cermet anodes and the effects on supported thin electrolytes / M. Cassidy, G. Lindsay, K. Kendall // *Journal of Power Sources*. – 1996. – V. 61. – P. 189–192.
294. Aaberg J. Morphological changes at the interface of the nickel-yttria stabilized zirconia point electrode / J. Aaberg, R. Tunold, M. Mogensen, R.W. Berg, R. Odegard // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1998. – V. 145. – P. 2244–2252.
295. Koch S. Solid oxide fuel cell performance under severe operating conditions / S. Koch, P.V. Hendriksen, M. Mogensen, Y.-L. Liu, N. Dekker, B. Rietveld, B. de Haart, F. Tietz // *Fuel Cells*. – 2006. – V. 6. – P. 130–136.
296. Matsui T. Performance deterioration of Ni-YSZ anode induced by electrochemically generated steam in solid oxide fuel cells / T. Matsui, R. Kishida, J.-Y. Kim, H. Muroyama, K. Eguchi // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2010. – V. 157. – P. B776- B781.
297. Jiao Z. Study on local morphological changes of nickel in solid oxide fuel cell anode using porous Ni pellet electrode / Z. Jiao, N. Takagi, N. Shikazono, N. Kasagi // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V. 196. – P. 1019–1029.
298. Sehested J. Sintering of nickel steam-reforming catalysts: effects of temperature and steam and hydrogen pressures / J. Sehested, J.A.P. Gelten, I.N. Remediakis, H. Benggaard, J.K. Nørskov // *Journal of Catalysis*. – 2004. – V. 223. – P. 432–443.
299. Thyden K. Microstructural Degradation of Ni-YSZ Anodes for Solid Oxide Fuel Cells: PhD Thesis / Thyden Karl, Technical University of Denmark, Risø National Laboratory for Sustainable Energy, 2008. – 112 p.
300. Chen G. Nickel volatilization phenomenon on the Ni-CGO anode in a cathode-supported SOFC operated at low concentrations of H₂ / G. Chen, G. Guan, Y. Kasai, A. Abudula // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – Is. 1. – P. 477–483.
301. Iwanschitz B. Degradation of SOFC anodes upon redox cycling: A comparison between Ni/YSZ and Ni/CGO / B. Iwanschitz, J. Sfeir, A. Mai, M. Schutze // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2010. – V. 157. – Is. 2. – P. B269–B278.
302. Holzer L. Microstructure degradation of cermet anodes for solid oxide fuel cells: Quantification of nickel grain growth in dry and in humid atmospheres / L. Holzer, B. Iwanschitz,

T. Hocker, B. Munch, M. Prestat, D. Wiedenmann, U. Vogt, P. Holtappels, J. Sfeir, A. Mai, T. Graule // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V. 196. – P. 1279–1294.

303. Nelson G.J. Three-dimensional microstructural changes in the Ni–YSZ solid oxide fuel cell anode during operation / G.J. Nelson, K.N. Grew, J.R. Izzo, J.J. Lombardo, W.M. Harris, A. Faes, A. Hessler-Wyser, J. Van Herle, S. Wang, Y.S. Chu, A.V. Virkar, W.K.S. Chiu // *Acta Materialia*. – 2012. – V. 60. – Is. 8. – P. 3491–3500.

304. Jiao Z. Quantitative characterization of SOFC nickel-YSZ anode microstructure degradation based on focused-ion-beam 3D-reconstruction technique / Z. Jiao, N. Shikazono, N. Kasagi // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2012. – V. 159 – Is. 3. – P. B285–B291.

305. 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 // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2011. – V. 47. – P. 1381–1388.

306. Koval'chuk A.N. Single SOFC with Supporting Ni-YSZ Anode, Bilayer YSZ/GDC Film Electrolyte, and $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 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 // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2018. – V. 54. – P. 541–546.

307. 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 // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 288. – P. 20–25.

308. 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 // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2012. – V. 48. – P. 969–975.

309. Osinkin D.A. Symmetrical Solid Oxide Fuel Cell with Strontium Ferrite-Molybdenum Electrodes / D.A. Osinkin, S.M. Beresnev, N.I. Lobachevskaya // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2017. – V. 53. – P. 665–669.

310. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H.M. Rietveld // *Journal of Applied Crystallography*. – 1969. – V. 2. P. 65–71.

311. Rodriguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction // *Physica B: Condensed Matter*. – 1993. – V. 192. Is. 1–2. –P. 55–69.

312. Brunauer S. Adsorption of gases in multimolecular layers / S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller // *Journal of the American Chemical Society*. – 1938. – V. 60. – Is. 2. – P. 309–319.
313. Lide D.R. CRC Handbook Chemistry and Physics, 85th Edition / D.R. Lide. CRC Press, 2004. – 2656 p.
314. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ / Н.Ф. Лосев. М.: Наука. 1969. – 336 с.
315. Осинкин Д.А. Деградация электропроводности несущих Ni-YSZ анодов во времени / Д.А. Осинкин, Д.И. Бронин, С.М. Береснев, В. de Haart, J. Mertens, R. Steinberger-Wilckens // Всероссийская конференция с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”. г. Черногловка. 1-5 июля 2013. –с. 107.
316. Никольский Б.П. Справочник химика т. III / Никольский Борис Петрович, Рабинович Вениамин Абрамович. – М.: Химия. –1964. – 1008 с.
317. Boukamp B.A. A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems / B.A. Boukamp // *Solid State Ionics*. – 1986. – V. 20. – P. 31–44.
318. J.R. Macdonald. Impedance spectroscopy / J. Ross Macdonald. – Wiley Interscience, New York. – 1987. – 346 p.
319. Jensen S.H. A method to separate process contributions in impedance spectra by variation of test conditions / S.H. Jensen, A. Hauch, P.V. Hendriksen, M. Mogensen, N. Bonanos, T. Jacobsen // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2007. – V. 154. – P. B1325-B1330.
320. Vladikova D. Differential impedance analysis of solid oxide materials / D. Vladikova, G. Raikova, Z. Stoynov, H. Takenouti, J. Kilner, St. Skinner // *Solid State Ionics*. –2005. – V. 176. – P. 2005–2009.
321. Schichlein H. Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells / H. Schichlein, A.C. Muller, M. Voigts, A. Krugel, E. Ivers-Tiffée // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2002. –V. 32. – P. 875–882.
322. Weese J. A reliable and fast method for the solution of Fredholm integral equations of the first kind based on Tikhonov regularization / J. Weese // *Computer Physics Communications*. – 1992. – V. 69. – P. 99–111.

323. Hansen P.C. Regularization Tools: A Matlab package for analysis and solution of discrete ill-posed problems / P.C. Hansen // Numerical Algorithms. – 1994. – 6. – P. 1–35.
324. Hansen P.C. Regularization Tools version 4.0 for Matlab 7.3 / P.C. Hansen // Numerical Algorithms. – 2007. – V. 46. – P. 189–194.
325. Ramos T. Electrochemical characterisation of Ni/(Sc)YSZ electrodes / T. Ramos, K. Thyden, M. Mogensen // ECS Transactions. – 2010. – V. 28. – P. 123–139.
326. Sonn V. Combined deconvolution and CNLS fitting approach applied on the impedance response of technical Ni/8YSZ cermet electrodes / V. Sonn, A. Leonide, E. Ivers-Tiffée // Journal of the Electrochemical Society. – 2008. – V. 155. – P. B675–B679.
327. Liu B. Analysis of impedance spectra for segmented-in-series tubular solid oxide fuel cells / B. Liu, H. Muroyama, T. Matsui, K. Tomida, T. Kabata, K. Eguchi // Journal of the Electrochemical Society. – 2010. – V. 157. – P. B1858–B1864.
328. Hayd J. Detailed electrochemical analysis of high-performance nanoscaled $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ thin film cathodes / J. Hayd, U. Guntow, E. Ivers-Tiffée // ECS Transactions. 2011. – V. 35. – P. 2261–2273.
329. Hjalmarsson P. $\text{La}_{0.99}\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_3\text{--Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.95}$ as composite cathode for solid oxide fuel cells / P. Hjalmarsson, M. Mogensen // Journal of Power Sources. – 2011. – V. 196. – P. 7237–7244.
330. Sumi H. AC impedance characteristics for anode-supported microtubular solid oxide fuel cells / H. Sumi, T. Yamaguchi, K. Hamamoto, T. Suzuki, Y. Fujishiro, T. Matsui, K. Eguchi // Electrochimica Acta. – 2012. – V. 67. – P. 159–165.
331. Wuillemin Z. Local activation and degradation of electrochemical processes in a SOFC / Z. Wuillemin, Y. Antonetti, C. Beetschen, O. Millioud, S. Ceschini, H. Madi, J. Van Herle // ECS Transactions. – 2013. – V. 57. – P. 561–570.
332. Hayd J. Detailed electrochemical study on nanoscaled $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ SOFC thin-film cathodes in dry, humid and CO_2 -containing atmospheres / J. Hayd, E. Ivers-Tiffée // Journal of the Electrochemical Society. – 2013. – V. 160. – P. F1197–F1206.
333. Lee S.-I. Role of ceria-zirconia solid solution with high oxygen storage capacity in cermet anodes of solid oxide fuel cells / S.-I. Lee, M.-B. Choi, H.P. Dasari, J. Hong, H. Kim, J.-

W. Son, J.-H. Lee, B.-K. Kim, H.-J. Je, K.J. Yoon // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2014. – V. 161. – P. F883–F888.

334. Saccoccio M. Optimal regularization in distribution of relaxation times applied to electrochemical impedance spectroscopy: Ridge and Lasso regression methods – A theoretical and experimental Study / M. Saccoccio, T.H. Wan, C. Chen, F. Ciucci // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 147. – P. 470–482.

335. Ciucci F. Analysis of electrochemical impedance spectroscopy data using the distribution of relaxation times: A Bayesian and hierarchical Bayesian approach / F. Ciucci, C. Chen // *Electrochimica Acta*. – 2015. – V. 167. – P. 439–454.

336. Zhang Y. Reconstruction of relaxation time distribution from linear electrochemical impedance spectroscopy / Y. Zhang, Y. Chen, M. Yan, F. Chen // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 283. – P. 464–477.

337. Boukamp B.A. Fourier transform distribution function of relaxation times; application and limitations / B.A. Boukamp // *Electrochimica Acta*. – 2015. – V. 154. – P. 35–46.

338. Schichlein H. Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells / H. Schichlein, A.C. Muller, M. Voigts, A. Krugel, E. Ivers-Tiffée // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2002. – V. 32. – P. 875–882.

339. Тихонов А.Н. Методы решения некорректных задач / А.Н. Тихонов, В.Я. Арсенин. – М.: Наука. – 1979. – 284 с.

340. Hansen J.K. Non-negatively constrained least squares and parameter choice by the residual periodogram for the inversion of electrochemical impedance spectroscopy data / J.K. Hansen, J.D. Hogue, G.K. Sander, R.A. Renaut, S.C. Popat // *Journal of Computational and Applied Mathematics*. 2015. – V. 278. – P. 52–74.

341. Honerkamp J. Tikhonov's regularization method for ill-posed problems: a comparison of different methods for the determination of the regularization parameter / J. Honerkamp, J. Weese // *Continuum Mechanics and Thermodynamics*. – 1990. – V. 2. – P. 17–30.

342. Gavriljuk A.L. A high-resolution method for analysis of impedance spectra / A.L. Gavriljuk, D.A. Osinkin, B.L. Kuzin, D.I. Bronin // 19th International Conference on Solid State Ionics. – 2-7 June 2013. – Kyoto, Japan. – Mon-E-087.

343. 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.

344. 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 // Russian Journal of Electrochemistry. – 2017. – V. 53. – P. 575–588.

345. Kek D. A Study of Metal (Ni, Pt, Au)/Yttria-Stabilized Zirconia Interface in Hydrogen Atmosphere at Elevated Temperature / D. Kek, M. Mogensen, S. Pejovnik // Journal of the Electrochemical Society. – 2001. – V. 148. – P. A878–A886.

346. Poeppel R.B. Origin of equilibrium space charge potentials in ionic crystals / R.B. Poeppel, J.M. Blakely // Surface Science. – 1969. – V. 15. – Is. 3. – P. 507–523.

347. Grimley T.B. The contact between a solid and a liquid electrolyte / T.B. Grimley, N.F. Mott // Discussions of the Faraday Society. – 1947. – V. 1. – P. 3–11.

348. Grimley T.B. The contact between a solid and an electrolyte / T.B. Grimley // Proceedings of the Royal Society A. – 1950. – V. 201. – Is. 1064. – P. 40–61.

349. Raleigh D.O. Polarization capacitance in ionic solids / D.O. Raleigh // Physica Status Solidi. – 1971. – V. 4A. – Is. 1. – P. 215–223.

350. Raleigh D.O. Electrochemical studies in liquid and solid AgBr / D.O. Raleigh, H.R. Crowe // Journal of the Electrochemical Society. – 1971. – V. 118. – Is. 1. – P. 79–86.

351. Чеботин В.Н. Строение и емкость двойного электрического слоя в твердых электролитах / В.Н. Чеботин, Л.М. Соловьева // Электрохимия. – 1968. – Т. 4. – № 7. – С. 858–862.

352. Чеботин В.Н. Строение и емкость двойного электрического слоя в твердых электролитах / В.Н. Чеботин, Л.М. Соловьева / Сборник научных трудов института электрохимии УФАН СССР «Электрохимия расплавленных и твердых электролитов». – Свердловск. – 1969. – Вып. 13. – С. 90–102.

353. Чеботин В.Н. Теория двойного электрического слоя в твердых электролитах. I. Потенциалы нулевого заряда / В.Н. Чеботин, Л.М. Соловьева // Электрохимия. – 1975. – Т. 11. – № 8. – С. 1189–1197.
354. Чеботин В.Н. Теория двойного электрического слоя в твердых электролитах. II. Дифференциальная емкость / В.Н. Чеботин, Л.М. Соловьева, И.Д. Ремез // Электрохимия. – 1975. – Т. 11. – № 8. – С. 1198–1204.
355. Чеботин В.Н. Теория двойного электрического слоя в твердых электролитах. Обобщенная модель / В.Н. Чеботин // Электрохимия. – 1977. – Т. 13. – № 12. – С. 1829–1832.
356. Chebotin V.N. Electrical double layer in solid electrolytes. – Theory. Oxide electrolytes / V.N. Chebotin, I.D. Remez, L.M. Solovieva, S.V. Karpachov // *Electrochimica Acta*. – 1984. – V. 29. – Is. 10. – С. 1381–1388.
357. Remez I.D. Electrical double layer in solid electrolytes. – Silver ion conductors / I.D. Remez, V.N. Chebotin // *Electrochimica Acta*. – 1984. – V. 29. – Is. 10. – P. 1389–1397.
358. Соловьева Л.М. Многослойная модель двойного электрического слоя в твердых электролитах / Л.М. Соловьева, В.Н. Чеботин // Сборник научных трудов «Электродные реакции в твердых электролитах». – Свердловск: УрО АН СССР. – 1990. – С. 19–24.
359. Фрумкин А. Потенциалы нулевого заряда / А. Фрумкин. – Изд. Наука, Москва. – 1979. – 260 P.
360. Esquirol A. Electrochemical Characterization of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ Cathodes for Intermediate-Temperature SOFCs / A. Esquirol, N.P. Brandon, J.A. Kilner, M. Mogensen // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2004. – V. 151. – P. A1847–A1855.
361. Kim G.T. Impedance studies of dense polycrystalline thin films of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / G.T. Kim, S. Wang, A.J. Jacobson, Z. Yuan, C. Chen // *Journal of Materials Chemistry*. – 2007. – V. 17. – P. 1316–1320.
362. Philippeau B. Comparative study of electrochemical properties of mixed conducting $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (Ln = La, Pr and Nd) and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as SOFC cathodes associated to $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ electrolytes / B. Philippeau, F. Mauvy, C. Mazataud, S. Fourcade, J. Grenier // *Solid State Ionics*. – 2013. – V. 249–250. P. 17–25.

363. Dasari H.P. Electrochemical characterization of Ni–yttria stabilized zirconia electrode for hydrogen production in solid oxide electrolysis cells / H.P. Dasari, S. Park, J. Kim, J. Lee, B. Kim, H. Je, H. Lee, K.J. Yoon // *Power Sources*. – 2013. – V. 240. – P. 721–728.
364. Yao W. Ni/YSZ pattern anodes fabrication and their microstructure and electrochemical behavior changes in H₂–H₂O environments / W. Yao, E. Croiset // *Power Sources*. – 2013. – 226. – P. 162–172.
365. Ehn A. Electrochemical Investigation of Nickel Pattern Electrodes in H₂ / H₂O and CO / CO₂ Atmospheres / A. Ehn, J. Hogg, M. Graczyk, K. Norman, L. Montelius, M. Mogensen // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2010. – V. 157. – P. B1588–B1596.
366. Jiang S.P. H₂ oxidation on Ni/Y–TZP cermet electrodes – polarisation behavior / S.P. Jiang, Y. Ramprakash // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 116. – P. 145–156.
367. Mohamedi-Boulenouar F.Z. Influence of water vapor on electrochemical oxidation of hydrogen at the Ni/zirconia interface / F.Z. Mohamedi-Boulenouar, J. Guindet, A. Hammou // 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. 441–450.
368. Okumura K. Microstructure and Overvoltage Characteristics of the Anode for Solid Oxide Fuel Cells / Y. Yamamoto, T. Fukui, S. Hanyu, Y. Kubo, Y. Esaki, M. Hattori, A. Kusunoki, S. Takeuchi // in: *Proceedings of the 3th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells* (S.C. Singhal, H. Iwahara, Eds.). – *Proceedings of The Electrochemical Society*. – 1993. – PV. 93–04. – P. 444–453.
369. Geyer J. Investigations into the kinetics of the Ni-YSZ-cermet-anode of a solid oxide fuel cell / J. Geyer, H. Kohlmuller, H. Landes, R. Stubner // 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. 585–594.
370. Jiang S.P. H₂ oxidation on Ni/Y-TZP cermet electrodes – a comparison of electrode behaviour by GCI and EIS techniques / S.P. Jiang, Y. Ramprakash // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 122. – P. 211–222.
371. Divisek J. Advanced characterisation techniques for nickel-YSZ cermet electrodes used in solid oxide fuel cells / J. Divisek, A. Kornyshev, W. Lehnert, U. Stimming, I.C. Vinke, K.

Wippermann // 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. 606–616.

372. Bieberle-Hütter A. Electrical and electrochemical characterization of microstructured thin film $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ electrodes / A. Bieberle-Hütter, M. Søgaard, H.L. Tuller // Solid State Ionics. – 2006. – V. 177. – P. 1969–1975.

373. Fleig J. The grain boundary impedance of random microstructures: numerical simulations and implications for the analysis of experimental data / J. Fleig // Solid State Ionics. – 2002. – V. 150. – P. 181–193.

374. Bhatia B. Chemisorption and diffusion of hydrogen on surface and subsurface sites of flat and stepped nickel surfaces / B. Bhatia, D.S. Sholl // Journal of Chemical Physics. – 2005. – V. 122. – P. 204707-1–204707-8.

375. Cao G.X. Diffusion of Hydrogen on Ni(111) over a Wide Range of Temperature: Exploring Quantum Diffusion on Metals / G.X. Cao, E. Nabighian, X.D. Zhu // Physical Review Letters. – 1997. – V. 79. – P. 3696–3699.

376. Rossmeisl J. Trends in catalytic activity for SOFC anode materials / J. Rossmeisl, W.G. Bessler // Solid State Ionics. – 2008. – V. 178. – P. 1694–1700.

377. Martin D. Mobility of Surface Species on Oxides. 1. Isotopic Exchange of $^{18}\text{O}_2$ with ^{16}O of SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , CeO_2 , and $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Activation by Noble Metals. Correlation with Oxide Basicity / D. Martin, D. Duprez // The Journal of Physical Chemistry. – 1996. – V. 100. – P. 9429–9438.

378. Galdikas A. Surface diffusion upon oxygen isotopic exchange on oxide-supported metal nanoclusters / A. Galdikas, C. Descorme, D. Duprez // Solid State Ionics. – 2004. – V. 166. – P. 147–155.

379. 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.

380. Осинкин Д.А. Электрохимическое поведение Ni-керметных электродов, модифицированных диоксидом церия, в контакте с твёрдыми кислородпроводящими

электролитами: дис. ... канд. хим. наук / Осинкин Денис Алексеевич. Екатеринбург, 2010. – 138 с.

381. Guo X. Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria / X. Guo, R. Waser // *Progress in Materials Science*. – 2006. – V. 51. – P. 151–210.

382. Астахов И.И. Кинетика сложных электрохимических реакций / И.И. Астахов, Б.М. Графов, Б.Н. Кабанов, И.Г. Киселева, Л.И. Кришталик, Ю.В. Плесков, М.Р. Тарасевич, Е.А. Укше, В.Ю. Филиновский, Е.И. Хрущева, Ю.А. Чизмаджев, Ю.Г. Чирков, Р.Г. Эренбург. – М.: Наука. – 1981. – 312 с.

383. Рид Р. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Д. Праусниц, Т. Шервуд. – Л.: Химия. – 1982. – 592 с.

384. Yabsley M.A. Binary diffusion coefficients for the system helium-chlorotrifluoromethane at 300 deg. K and 1 atmosphere. Test of the Chapman-Enskog theory / M.A. Yabsley, P.J. Carson, P.J. Duplon // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1973. – V. 77. – Is. 5. – P. 703–704.

385. Carson P.J. Precise method for measuring absolute values of diffusion coefficients of binary gas mixtures / P.J. Carson, P.J. Duplon, T.N. Bell // *Journal of Chemical Physics*. – 1972. – V. 56. – Is. 1. – P. 531–536.

386. Кузин Б.Л. Определение коэффициента взаимной диффузии смеси H_2+H_2O при высоких температурах электрохимическим методом / Б.Л. Кузин, А.К. Демин, С.Г. Коротков // *Журнал физической химии*. – 1986. – Т. 60. – No. 4. – С. 974–977.

387. Primdahl S. Nickel/yttria-stabilized zirconia cermet anodes for solid oxide fuel cells: Ph.D. Thesis / Primdahl Søren. – University of Twente. Netherlands. – 1999. – 199 p.

388. Primdahl S. Gas diffusion impedance in characterization of solid oxide fuel cell anodes / S. Primdahl, M. Mogensen // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1999. – V. 146. – Is. 8. – P. 2827–2833.

389. Primdahl S. Gas conversion impedance: a test geometry effect in characterization of oxide fuel cell anodes / S. Primdahl, M. Mogensen // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1998. – V. 145. – Is. 7. – P. 2431–2438.

390. Bessler W.G. Gas concentration impedance of solid oxide fuel cell anodes / W.G. Bessler // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2006. – V. 153. – Is. 8. – P. A1492–A1504.
391. 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.
392. Ahn J.S. Performance of anode-supported solid oxide fuel cell using novel ceria electrolyte / J.S. Ahn, S. Omar, H. Yoon, J.C. Nino, E.D. Wachsman // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V. 195. – P. 2131–2135.
393. Shy S.S. A pressurized ammonia-fueled anode-supported solid oxide fuel cell: Power performance and electrochemical impedance measurements / S.S. Shy, S.C. Hsieh, H.Y. Chang // *Journal of Power Sources*. – 2018. – V. 396. – P. 80–87.
394. Ding J. Development of tubular anode-supported solid oxide fuel cell cell and 4-cell-stack based on lanthanum gallate electrolyte membrane for mobile application / J. Ding, X. Zhou, Q. Liu, G. Yin // *Journal of Power Sources*. – 2018. – V. 401. – P. 336–342.
395. Фарленков А.С. Свидетельство авторской регистрации программного средства «Tortuosity3D» № 2013660729 / А.С. Фарленков, М.В. Ананьев. – ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург. – 2013.
396. Фарленков А.С. Свидетельство авторской регистрации программного средства «Micras» № 2014660892 / А.С. Фарленков, М.В. Ананьев, Н.М. Поротникова, В.А. Ерёмин. – ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург. – 2014.
397. 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 // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 286. – P. 414–426.
398. 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.

399. Feng J. Investigation into the effect of Fe-site substitution on the performance of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ anodes for SOFCs / J. Feng, G. Yang, N. Dai, Z. Wang, W. Sun, D. Rooney, J. Qiao, K. Sun // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – V. 2. – P. 17628–17634.
400. Dai N. A new family of barium-doped $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ perovskites for application in intermediate temperature solid oxide fuel cells / N. Dai, Z. Wang, T. Jiang, J. Feng, W. Sun, J. Qiao, D. Rooney, K. Sun // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 268. – P. 176–182.
401. Qiao J. The Ca element effect on the enhancement performance of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ perovskite as cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / J. Qiao, W. Chen, W. Wang, Z. Wang, W. Sun, J. Zhang, K. Sun // *Journal of Power Sources*. – 2016. – V. 331. – P. 400–407.
402. He B. $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ – $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ Composite Anodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells / B. He, L. Zhao, S. Song, T. Liu, F. Chen, C. Xia // *Journal of the Electrochemical Society*. 2012. – V. 159. – P. B619–B626.
403. Wang S. Characteristics of copper-doped $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ ceramic as a cathode material for solid oxide fuel cells / S. Wang, Y. Hsu, M. Huang, C. Chang, S. Cheng // *Solid State Ionics*. – 2016. – V. 296. – P. 120–126.
404. Меркулов О.В. Структурные особенности, равновесие дефектов, ионный и электронный транспорт в сложных оксидах на основе феррита стронция: дис. ... канд. хим. наук / Меркулов Олег Владимирович. Екатеринбург, 2018. – 166 с.
405. Zheng K. Carbon Deposition and Sulfur Poisoning in $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{SrFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ Electrode Materials for Symmetrical SOFCs / K. Zheng, K. Swierczek, J.M. Polfus, M.F. Sunding, M. Pishahang, T. Norby // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2015. – V. 162. – P. F1078–F1087.
406. Holtappels P. Preparation and electrochemical characterisation of supporting SOFC–Ni–YZT anodes / P. Holtappels, M. Verbraeken, U. Vogt, D.H.A. Blank, B.A. Boukamp // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177. – P. 2029–2032.
407. Boukamp B.A. SOFC-anodes, proof for a finite-length type Gerischer impedance? / B.A. Boukamp, M. Verbraeken, D.H.A. Blank, P. Holtappels // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177. – P. 2539–2541.

408. Gonzalez-Cuenca M. Impedance studies on chromite- titanate porous electrodes under reducing conditions / M. Gonzalez-Cuenca, W. Zipprich, B.A. Boukamp, G. Pudmich, F. Tietz // Fuel cells. – 2001. – 1. – P. 256–264.

409. Merkulov O.V. Oxygen nonstoichiometry and defect chemistry of perovskite-structured $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ solid solutions / O.V. Merkulov, E.N. Naumovich, M.V. Patrakeevev, A.A. Markov, H.J.M. Bouwmeester, I.A. Leonidov, V.L. Kozhevnikov // Solid State Ionics. – 2016. – V. 292. – P. 116–121.

410. Suthirakiun S. Theoretical Investigation of H_2 Oxidation on the $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$ (001) Perovskite Surface under Anodic Solid Oxide Fuel Cell Conditions / S. Suthirakiun, S.C. Ammal, A.B. Munoz-Gacia, G. Xiao, F. Chen, H. Loye, E.A. Carter, A. Heyden // Journal of the American Chemical Society. – 2014. – V. 136. – P. 8374–8386.

411. Porotnikova N.M. Effect of acceptor substitution in perovskites $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (A = Ca, Sr, Ba) on the kinetics of interaction of gas-phase oxygen / N.M. Porotnikova, M.V. Ananyev, V.A. Eremin, N.G. Molchanova, E.Kh. Kurumchin // Russian Journal of Electrochemistry. – 2016. – V. 52. – P. 717–722.

412. Wang Y. Electrical conductivity relaxation of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ – $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ dual-phase composites / Y. Wang, B. Hu, Z. Zhu, H.J.M. Bouwmeester, C. Xia // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – V. 2. – P. 136–143.

413. Минаев Х.М. Редкие земли в катализе / Х.М. Минаев, Г.В. Антошин, М.А. Марков. – М. Наука. – 1972. – 264 с.

414. Kurumchin E.Kh. Isotope exchange studies of electrochemical systems with solid oxide electrolytes / E.Kh. Kurumchin // Ionics. – 1998. – V. 4. – Is. 5–6. – P. 390–394.

415. Курумчин Э.Х. Кинетика обмена кислорода в электрохимических системах на основе твердых оксидных электролитов: дис. ... докт. хим. наук / Курумчин Эдхем Хурьятбекович. Екатеринбург, 1997. – 459 с.

416. Yaroslavtsev I.Yu. Cathodes based on $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ modified with PrO_{2-x} / I.Yu. Yaroslavtsev, B.L. Kuzin, D.I. Bronin, G.K. Vdovin, N.M. Bogdanovich // Russian Journal of Electrochemistry. – 2009. – V. 45. – P. 875–880.

417. Osinkin D.A. Rate-determining steps of oxygen surface exchange kinetics on $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ / D.A. Osinkin, A.V. Khodimchuk, N.M. Porotnikova, N.M. Bogdanovich, A.V. Fetisov, M.V. Ananyev // *Energies*. – 2020. – V. 13. – P. 250.

418. He W. Out-of-cell measurements of H_2 – H_2O effective binary diffusivity in the porous anode of solid oxide fuel cells (SOFCs) / W. He, K.J. Yoon, R.S. Eriksen, S. Gopalan, S.N. Basu, U.B. Pal // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V. 195. – P. 532–535.

419. Гельфонд Н.Ф. Осаждение из газовой фазы тонких пленок электролитов на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия / Н.Ф. Гельфонд, О.Ф. Бобренко, М.Р. Предтеченский, Н.Б. Морозова, К.В. Жерикова, И.К. Игуменов // *Неорганические материалы*. – 2009. – Т. 45. – С. 718–725.

420. Бобренко О.Ф. Формирование пленок твердых электролитов на пористых несущих анодах / О.Ф. Бобренко, М.Р. Предтеченский // *Электрохимия*. – 2009. – Т. 45. – С. 616–621.