

На правах рукописи



Кораблёва Галина Максимовна

**ИЗУЧЕНИЕ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА И ПРОТЕКАНИЯ ТОКОГЕНЕРИРУЮЩИХ
РЕАКЦИЙ В ЭЛЕКТРОДАХ ТВЕРДОКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА**

Специальность 1.3.8 –
«Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Черноголовка – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук (ИФТТ РАН).

Научный руководитель: **Бредихин Сергей Иванович**
Доктор физико-математических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Укше Александр Евгеньевич,**
Доктор физико-математических наук, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, старший научный сотрудник лаборатории твердотельных электрохимических систем

Кузьмин Антон Валериевич,
Кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Вятский государственный университет», доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской Академии Наук (ИХТТМ СО РАН)

Защита состоится « 09 » июля 2024 года в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.1.136.01 (Д 002.100.02) на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук по адресу: 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук и на сайте диссертационного совета: <http://www.issp.ac.ru/main/index.php/ru/dis-council.html>

Автореферат разослан « ___ » _____ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

24.1.136.01 (Д 002.100.02),

Доктор физико-математических наук



Гаврилов С.С.

© Кораблёва Г.М., 2024

© ИФТТ РАН, 2024

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В современном мире особое внимание уделяется проблемам экологии и, как следствие, развитию технологий получения электроэнергии с помощью возобновляемых источников энергии. Использование традиционных способов генерации энергии, основанных на электромеханических способах преобразования энергии ископаемого топлива, когда тепловая энергия сгорания топлива преобразуется в механическую энергию вращения, которая, в свою очередь, в электрогенераторе превращается в электрическую, имеют ряд существенных недостатков, основными из которых являются низкий коэффициент полезного действия (КПД) и загрязнение окружающей среды продуктами сгорания топлива. Чтобы снизить количество вредных выбросов, обусловленных низкоэффективными процессами сжигания углеводородного топлива, мировое сообщество совершает переход от традиционных методов генерации энергии к более экологичным. Одним из наиболее перспективных направлений «альтернативной энергетики» является создание автономных источников прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую при помощи твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Твердооксидные топливные элементы дают возможность преобразовывать химическую энергию окисления водорода и углеводородов в электрическую и высокопотенциальную тепловую энергию. Эффективность ТОТЭ рекордно высока по сравнению с другими источниками энергии, особенно в случае гибридной системы с газовыми турбинами. Другим важным преимуществом твердооксидных топливных элементов является многотопливность, то есть ТОТЭ может работать, используя химическую энергию окисления углеводородов: метана, пропана, бутана и др., а также дизельного топлива. Вместе с тем заслуживают внимания экологичность, длительный срок службы и длительный интервал межсервисного обслуживания энергоустановок на ТОТЭ.

Одними из самых распространённых типов ТОТЭ являются топливные элементы с несущей мембраной электролита (electrolyte-supported cell, ESC). Широкое распространение они получили благодаря относительно простому способу изготовления при помощи дешёвых и масштабируемых технологий. Наличие достаточно толстой анионной мембраны в составе ESC является причиной высоких рабочих температур ТОТЭ (800-850 °C), что приводит к необходимости использования дорогостоящих высокотемпературных конструкционных материалов и накладывает достаточно жёсткие ограничения на режим работы батарей ТОТЭ. Для снижения рабочей температуры ТОТЭ требуется существенное уменьшение толщины анионной мембраны для снижения омического сопротивления, что ведёт к необходимости использования тонкоплёночных технологий. При этом возникает необходимость перенести

основную механическую нагрузку на иной функциональный слой топливного элемента, например, анод (ASC), катод (CSC) или внешнюю поддержку (MSC).

Переход на тонкоплёночный электролит позволяет минимизировать вклад сопротивления от анионной мембраны, при этом возрастает доля сопротивления электродов. Для создания эффективно работающих электродов необходимо изучить механизмы смены носителей заряда и особенности протекания окислительно-восстановительных реакций в электродах, что позволит оптимизировать состав и микроструктуру электродов и минимизировать внутреннее сопротивление топливного элемента. Одним из этапов оптимизации, имеющим ключевое значение, является изучение механизма окисления топлива на аноде ТОТЭ.

Исследование ТОТЭ различными традиционными методиками затруднено по ряду причин: высокие температуры (500-900 °С), наличие агрессивных сред, разделённые газовые пространства, высокие плотности тока (2-3 А/см²). Более того, классические методики структурного и элементного анализа, такие как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), рентгеноструктурный анализ (РСА), энергодисперсионный рентгеновский анализ и др. производятся *ex-situ* или *post mortem*, то есть либо до, либо после работы топливного элемента. При этом методики, которые возможно провести в процессе работы ТОТЭ – *in-situ* – электрохимические исследования (например, измерение вольт-амперных характеристик, импедансная спектроскопия) носят кумулятивный характер, то есть дают представление о протекающих процессах в общем, а их интерпретация часто основывается на неоднозначных моделях.

Исходя из всего вышесказанного спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) представляет собой перспективный метод для *in-situ* исследований процессов, протекающих внутри топливного электрода. Метод КР-спектроскопии является дистанционным, молекулярно-чувствительным и неинвазивным (поглощаемая мощность возбуждающего излучения относительно невелика, и исследования существенно не влияют на работу ТОТЭ). Более того, за более чем столетнюю историю КР-спектроскопии собрана обширная база спектров КРС для различных материалов, в том числе используемых при создании ТОТЭ, что позволяет однозначно интерпретировать полученные в процессе исследования ТОТЭ данные КР-спектроскопии.

Однако у КР-спектроскопии существует ряд особенностей. Одним из ограничений данной методики является малая глубина проникновения возбуждающего излучения, в связи с чем большинство исследований ограничивается лишь внешними поверхностями, тогда как электрохимические процессы происходят, в основном, вблизи внутренних границ раздела. Другой сложностью является получение спектров КРС при высоких температурах из-за высокоинтенсивного теплового излучения нагретого тела (печи и исследуемого образца).

В ходе выполнения данной работы были созданы образцы специальной геометрии, позволяющие проводить исследования вблизи внутренних границ раздела ТОТЭ, на которых происходят процессы смены носителей заряда и протекают электрохимические реакции. Развитые методы и подходы применения спектроскопии КРС с одновременным использованием электрохимических методик (хронопотенциометрия, измерение вольт-амперных характеристик, импедансная спектроскопия) и проточного газового анализа, позволившие изучить механизм протекания токогенерирующих реакций и механизмы внутренней конверсии в топливном электроде модельных образцов ТОТЭ электролит- и анод-поддерживающей конструкции, несомненно являются **актуальными**.

Целью данной работы является *in-situ* изучение механизма протекания токогенерирующей реакции и внутренней конверсии углеводородного топлива (метана) в топливном электроде ТОТЭ при помощи комбинированной методики, включающей в себя спектроскопию комбинационного рассеяния света, электрохимические методики и проточный газовый анализ.

Для достижения поставленной цели был решен ряд **задач**:

1. Проведено дооборудование комбинированной установки для исследования спектров КРС и электрохимических характеристик модельных образцов ТОТЭ системой газопроточного анализа для анализа продуктов реакции окисления топлива и конверсии метана (CH_4) на аноде ТОТЭ.
2. Предложен способ изготовления образцов ТОТЭ электролит- и анод-поддерживающих конструкций специальной геометрии (торообразный катод и прозрачная мембрана твёрдого электролита) для проведения исследований механизма переноса заряда и протекания окислительно-восстановительных реакций в Ni-GDC аноде в процессе работы ТОТЭ.
3. Разработана методика выделения и обработки полезного сигнала КРС, связанного с процессами переноса заряда в Ni-GDC аноде ТОТЭ.
4. Определён механизм протекания токогенерирующих реакций в топливном электроде модельных образцов ТОТЭ электролит- и анод-поддерживающей конструкции с помощью *in-situ* исследований методами КР-спектроскопии и электрохимическими методиками.
5. Изучены процессы внутренней паровой и уголекислотной конверсии метана в керметном аноде топливного элемента модельных образцов ТОТЭ электролит- и анод-поддерживающей конструкции.

6. Исследованы условия и особенности протекания процессов деградации топливных элементов за счёт осаждения углерода различной морфологии на керметном аноде ТОТЭ с установлением его модификации.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Разработана геометрия и отработана технология изготовления модельных ТОТЭ электролит- и анод-поддерживающей конструкции специальной геометрии (торообразный катод, прозрачная анионная мембрана) для проведения оптических исследований.
2. Показана возможность определять величину анодного перенапряжения из анализа зависимости спектров КРС, полученных от Ni-GDC анода с внутренней границы анод|электролит, от рабочих условий ТОТЭ. При помощи предельного случая уравнения Батлера-Фольмера (при малых плотностях тока) был произведён расчёт сопротивления из зависимости перенапряжение-токовая нагрузка, полученной из данных КР-спектроскопии.
3. Показано, что получаемые с помощью оптического метода значения сопротивлений для образцов с несущим электролитом соответствуют поляризационному сопротивлению топливного электрода, отвечающему кинетике протекания реакции. Показано, что с помощью метода КР-спектроскопии возможно выделить и проводить наблюдения только за поляризационным вкладом от кинетики протекания реакции в общее сопротивление топливного электрода.
4. Установлено, что в случае образцов с анод-поддерживающей конструкцией сопротивление, рассчитанное из данных КР-спектроскопии, отвечает общему поляризационному сопротивлению топливного электрода.
5. Установлено, что при протекании ионного тока анионы кислорода на трёхфазной границе Ni-GDC анода окисляют катионы Ce^{3+} до Ce^{4+} , при этом реакция окисления топлива происходит на двухфазной границе внутри анода ТОТЭ. Такое поведение отвечает механизму окисления топлива на аноде ТОТЭ под названием «*oxygen spillover*».
6. Впервые с помощью КР-спектроскопии *in-situ* было зафиксировано образование углеродных отложений не только на внешних поверхностях анода, но и на внутренней границе анод|электролит в виде инкапсулирующего углерода в процессе работы ТОТЭ в углеродсодержащих топливных смесях, что отвечает проведённым термодинамическим расчётам.

Научная новизна работы

Впервые проведены *in-situ* исследования переноса анионов кислорода и протекания окислительно-восстановительных реакций в Ni-GDC аноде ТОТЭ в зависимости от концентрации водорода в топливной смеси и от величины рабочего тока, текущего через ТОТЭ.

Впервые установлено, что перенапряжение на модельных ТОТЭ с поддерживающим электролитом, полученное путем расчётов данных КР-спектроскопии, с хорошей точностью совпадает с эффективным анодным перенапряжением, измеренным электрохимическими методами. В области низких плотностей тока ($I_{\text{нагр}} < 100 \text{ mA/cm}^2$) значение сопротивлений, полученные с помощью уравнения Батлера-Фольмера из кривой перенапряжений (полученной оптическими методами) соответствует поляризационному сопротивлению, отвечающему кинетике протекания реакции в топливном электроде ТОТЭ.

Установлено, что уменьшение парциального содержания водорода в топливной смеси, равно как и возрастание прикладываемой токовой нагрузки, ведёт к увеличению интенсивности пика КРС симметричных колебаний в $\text{CeO}_{2-\delta}$ (частота $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$), что соответствует процессу встраивания кислорода в кристаллическую решётку GDC. При этом снятие токовой нагрузки или увеличение концентрации водорода в топливной смеси ведёт к уменьшению интенсивности линии КРС $\text{CeO}_{2-\delta}$. Таким образом методом КР-спектроскопии показано, что ионы кислорода подходят к трёхфазной границе Ni-GDC анода, а реакция с адсорбированными атомами водорода происходит на поверхности композитного анода. Это соответствует механизму токогенерирующей реакции под названием «oxygen spillover».

Впервые были получены спектры КРС инкапсулирующего углерода с внутренней границы раздела анод|электролит. Данный результат был достигнут благодаря специальной геометрии образцов (прозрачная монокристаллическая или тонкоплёночная поликристаллическая мембрана анионного проводника и торообразный катод). Показано, что углерод на границе анод|электролит осаждается в виде слабосвязанных островков разупорядоченного графита, что отвечает произведённым термодинамическим расчётам.

Практическая значимость

Показана практическая возможность выделения вклада от кинетики протекания реакции в поляризационном сопротивлении благодаря использованию *in-situ* КР-спектроскопии в сочетании с электрохимическими методиками.

Благодаря установленному механизму токогенерирующей реакции возможно провести оптимизацию поляризационного сопротивления топливного электрода ТОТЭ, что повысит общую энергоэффективность топливного элемента в процессе работы ТОТЭ.

Показана техническая возможность продолжительной работы топливных элементов в режиме внутренней углекислотной конверсии метана. При этом, модельные ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции показывают результаты значительно лучше, чем образцы с поддерживающим электролитом, как по выходу синтез-газа, так и по общей продолжительности времени работы.

Благодаря внесению методом инфильтрации в состав топливного электрода частиц церия возможно увеличить содержание водорода в продуктах реакции, увеличить продолжительность работы топливного элемента в режиме внутренней конверсии метана и подавить образование углеродных отложений на поверхности зёрен никеля.

Личный вклад автора

Автором лично были изготовлены электродные слои модельных образцов с несущим монокристаллическим электролитом и несущим анодом для проведения оптических исследований. Автором была создана и апробирована методика получения и обработки высокотемпературных спектров КРС. Автор занимался проведением исследований методом КР-спектроскопии, которые состояли в получении *ex-situ* спектров КРС и высокотемпературных *in-situ* спектров КРС исследуемых материалов и модельных образцов ТОТЭ, а также их обработку и интерпретацию. Автором были проведены электрохимические измерения, включающие в себя получение вольтамперных и мощностных характеристик, импедансных спектров модельных ТОТЭ. Лично автором были произведены все численные расчёты, приводимые в работе. Автором также были произведены теоретические термодинамические расчёты внутренней конверсии метана при заданных условиях. Лично автором были произведены ресурсные испытания модельных образцов ТОТЭ с помощью электрохимических методик и метода проточного газового анализа. Все результаты, представленные в диссертации, получены лично автором, либо при его непосредственном участии.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на следующих национальных и международных конференциях: Всероссийская конференция с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе" (Черноголовка, 2023, 2022, 2021, 2020, 2019, 2018), 17th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XVII, Digital Meeting) (2021), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2021" (2021, Москва), 16th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XVI) (2019, Киото, Япония), 22nd International Conference on Solid State Ionics (SSI-22) (2019, Южная Корея), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых

"Ломоносов-2019" (2019, Москва), 62 научная конференция МФТИ (2019, Долгопрудный), III Всероссийская конференция (с международным участием) «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым батареям» (2019, Новосибирск), 2018 Asian Solid State Ionics Conference (2018, Япония), 14-е Совещание с международным участием "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела", г. Черноголовка (2018, Черноголовка), Российская конференция и школа молодых ученых по актуальным проблемам спектроскопии комбинационного рассеяния света (с участием иностранных ученых) "Комбинационное рассеяние – 90 лет исследований" (2018, Новосибирск).

Публикации

У автора имеется 26 научных работ в области твердооксидных топливных элементов и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Основные результаты по теме диссертации изложены в 4 публикациях в рецензируемых научных изданиях:

[A1] Raman spectra studies of inner “anode | electrolyte” interface on ESC and ASC SOFCs / G.M. Eliseeva, D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov [et al.] // ECS Transactions. – 2019. – Vol. 91. – P. 457 - 469.

[A2] In-situ Raman spectroscopy studies of oxygen spillover at solid oxide fuel cell anodes / G.M. Eliseeva, I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov [et al.] // Chemical Problems. – 2020. – Vol.1 (18). – P. 9-19.

[A3] Comparison of In-situ Raman Studies of SOFC with Thick Single-crystal and Thin-film Magnetron Sputtered Membranes» / D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, G.M. Eliseeva [et al.] // Solid State Ionics. – 2020. – Vol. 344. – P. 115091.

[A4] Application of High-temperature Raman Spectroscopy (RS) for Studies of Electrochemical Processes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) and Functional Properties of their Components / G.M. Korableva, D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov [et al.] // ECS Transactions. – 2021. – Vol. 103 (1). – P. 1301-1317.

Также по результатам, представленным в диссертации, был оформлен **патент на полезную модель**: №189528, «Мембранно-электродный блок ТОТЭ для оптических исследований с тонкопленочным электролитом», С.И. Бредихин, Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, Г.М. Елисеева, И.В. Ионов, А.А. Соловьев.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 191 наименований, изложена на 189 страницах, содержит 106 рисунков и 13 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **ВВЕДЕНИИ** обсуждается актуальность темы исследований, формулируется основная цель, приводится ряд решенных задач, новизна, практическая значимость результатов и личный вклад автора в работу, перечисляются основные положения, выносимые на защиту.

ПЕРВАЯ ГЛАВА представляет собой обзор литературы по теме Диссертации. Первый параграф посвящён ознакомлению с объектами исследований настоящей Диссертации – твёрдооксидными топливными элементами. В параграфе обсуждается принцип работы ТОТЭ, приводится классификация ТОТЭ с указанием преимуществ и недостатков каждого типа элемента. Особое внимание уделяется обзору материалов, используемых в ТОТЭ, и их основным свойствам. В параграфе приводятся модели окисления топлива на аноде ТОТЭ, а также обсуждаются основные принципы проведения внутренней конверсии на аноде ТОТЭ. Во втором параграфе приводится описание основных физических принципов явления комбинационного рассеяния света. В параграфе обсуждаются основные преимущества и недостатки КР-спектроскопии, приводятся примеры использования КР-спектроскопии как для исследования характеристик материалов ТОТЭ, так и для изучения протекающих процессов в ТОТЭ. Отдельное внимание уделяется обзору исследований процессов деградации анода ТОТЭ при работе в углеродсодержащих топливах.

ВТОРАЯ ГЛАВА посвящена методикам исследования образцов и описанию процедуры создания модельных образцов ТОТЭ для оптических и электрохимических исследований. В первом параграфе обсуждаются основные экспериментальные методики, используемые для аттестации образцов. Особое внимание уделяется описанию комбинированной установки для проведения одновременных спектроскопических и электрохимических исследований, а также изучения состава выходящей газовой смеси. Второй параграф посвящает процедуру приготовления модельных ТОТЭ электролит- и анод-поддерживающей конструкции. Отличительной особенностью образцов является сочетание прозрачной монокристаллической либо тонкоплёночной мембраны твёрдого электролита и торообразного катода. С помощью измерения спектров пропускания показано, что прозрачность тонкоплёночного электролита составляет более 90 % (в видимом диапазоне). В параграфе приводятся первичные спектры КРС используемых в работе компонентов ТОТЭ, а также спектры КРС внутренней границы анод|электролит модельных образцов электролит- и анод-поддерживающей конструкции.

В **ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ** приводятся результаты *in-situ* исследований внутреннего интерфейса анод|электролит модельных образцов электролит- и анод-поддерживающей конструкции с Ni-GDC анодом. В параграфе 3.1 освящается методика получения и обработки высокотемпературных спектров КРС, полученных с внутренней границы анод|электролит в условиях работы ТОТЭ (рисунок 1).

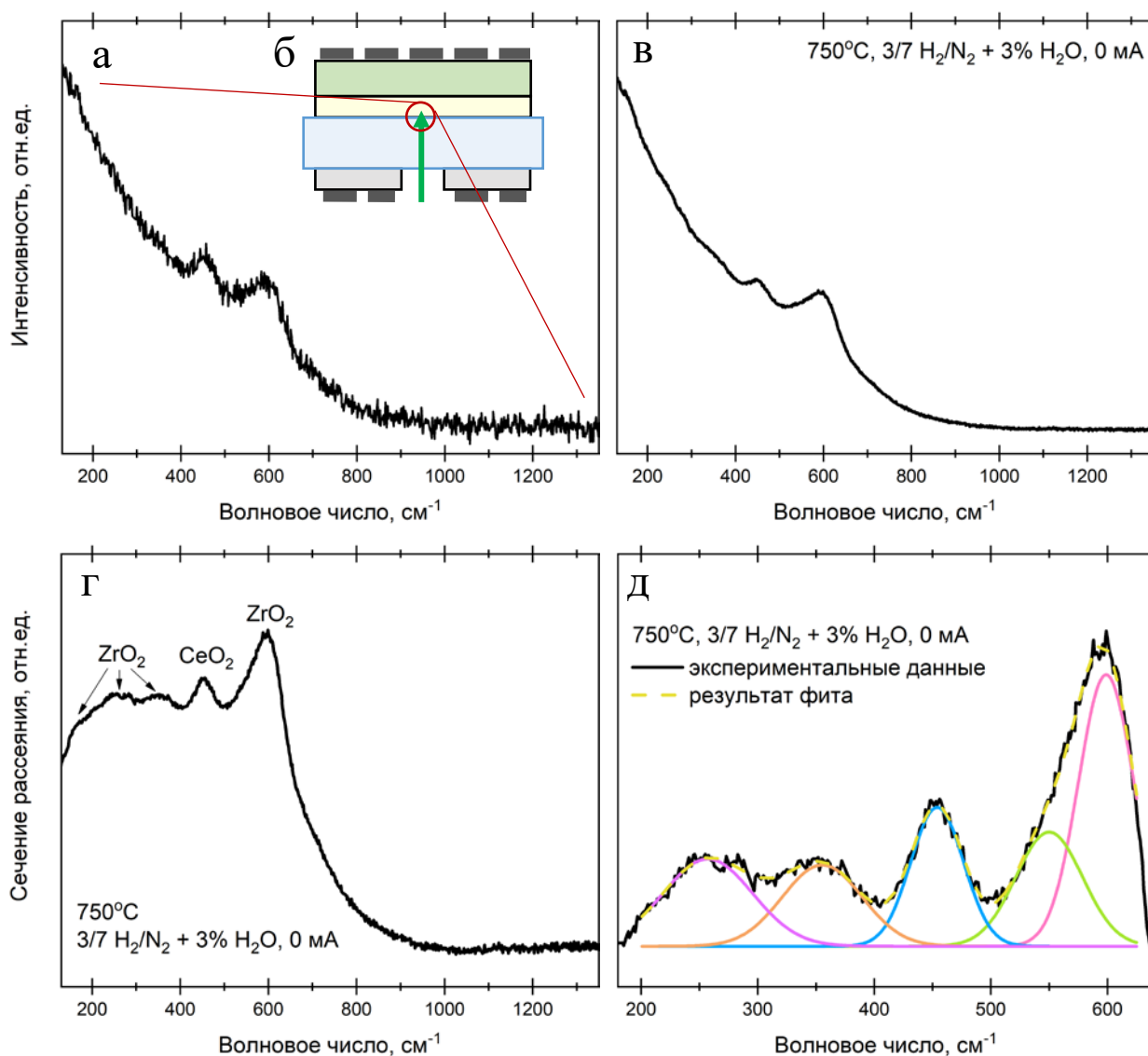


Рисунок 1 – Пример получения и обработки высокотемпературных спектров КРС, полученных с внутренней границы анод|электролит при подаче топливной смеси в условиях открытой цепи (750 °C). Единичный спектр (а), схема образца (б), спектр после 100 накоплений (в), спектр КРС после нормирования на температурно-частотный фактор и интеграл под кривой (г), разложение спектра КРС на составляющие (д).

Методика получения спектров КРС состояла в автоматическом вычитании спектра нагретого тела из общего спектра (спектр нагретого тела + спектр КРС) во время проведения измерения. Таким образом, получались спектры, очищенные от влияния излучения нагретого тела (рисунок 1 а), которые затем подвергались циклическому накоплению с целью подавления уровня шумов (рисунок 1 в). Схематическое изображений образца и внутренней границы анод|электролит, с которой проводилось измерение спектров КРС, приведено на рисунке 1 б. Для корректировки спектров (определение сечения КРС) проводилась их нормировка на температурно-частотный фактор. Более того, для облегчения дальнейшего сравнения спектров,

проводилась нормировка каждого спектра на интеграл под кривой. Пример спектра, получаемого после данных процедур, приведён на рисунке 1 г. Спектр, получаемый с границы анод|электролит, состоит из набора спектральных линий, большинство из которых характеризует частоты колебаний в стабилизированном диоксиде циркония [1], которые не меняются от времени или рабочих условий (состав топливной смеси, токовая нагрузка). Для выделения интересующей линии, соответствующей колебаниям в кубической решётке диоксида церия ($\sim 450 \text{ см}^{-1}$) [2], проводилось разложение спектра на отдельные составляющие с помощью функций Гаусса (рисунок 1 д).

Параграф 3.2 посвящён исследованию зависимости химического потенциала кислорода от рабочих условий (температура, топливная смесь, токовая нагрузка) в Ni-GDC аноде топливного элемента с конструкцией поддерживающего электролита. Влияние состава топливной смеси и токовой нагрузки на спектры КРС, полученные *in-situ* с внутреннего интерфейса анод|электролит модельного ТОТЭ конструкции поддерживающего электролита при температуре $750 \text{ }^\circ\text{C}$, приведены на рисунке 2 а и б, соответственно.

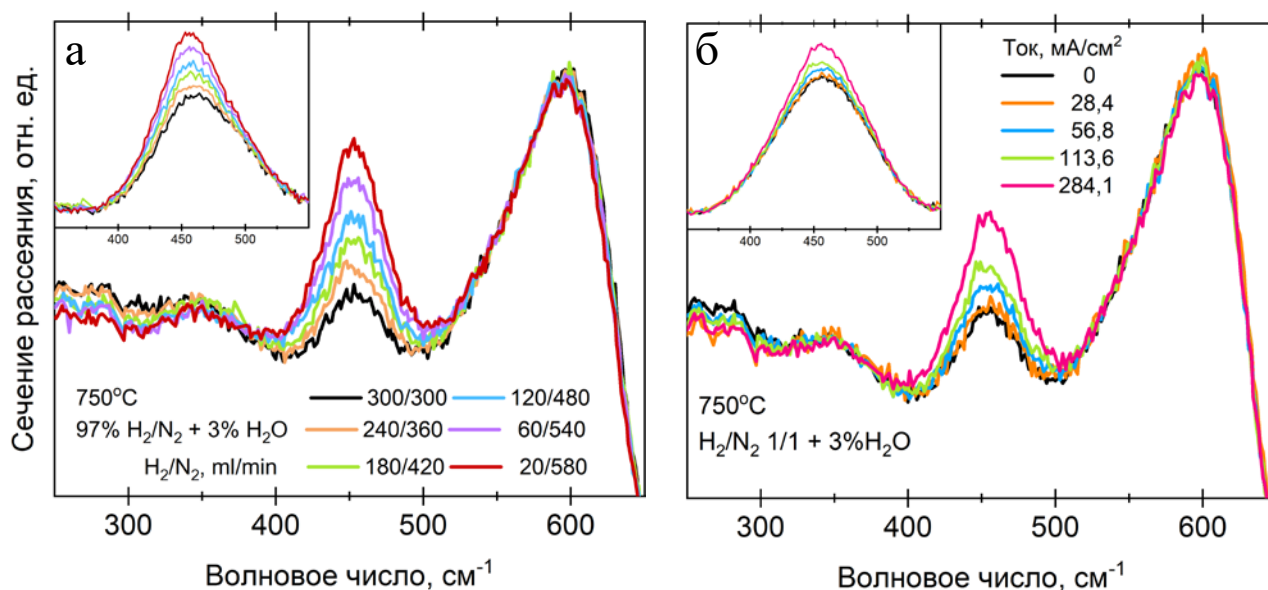


Рисунок 2 – Влияние рабочих условий: топливной смеси в условиях напряжения разомкнутой цепи (а) и токовой нагрузки при фиксированной топливной смеси (б), на спектры КРС, полученные с внутренней границы анод|электролит модельного ТОТЭ с конструкцией поддерживающего электролита при температуре $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Вставки – выделенный пик симметричных колебаний в диоксиде церия.

Установлено, что при уменьшении парциального содержания водорода в подаваемой топливной смеси (рисунок 2 а) интенсивность линии, отвечающей симметричным колебаниям в CeO_2 , возрастает, что отвечает процессу встраивания кислорода в кристаллическую структуру

материала и окислению катионов Ce^{3+} до Ce^{4+} . Такое же поведение спектра КРС наблюдается при повышении плотности токовой нагрузки, подаваемой на модельный образец (рисунок 2 б).

С помощью методики обработки высокотемпературных спектров КРС и выделения линии на частоте $\sim 450 \text{ см}^{-1}$ была получена зависимость между напряжением разомкнутой цепи (НРЦ) и площадью пика для двух разных температур 800 и 750 °С (рисунок 3 а). Каждой точке на графике соответствует определённый состав топливной смеси, иными словами парциальное давление кислорода в анодной камере. В силу того, что диапазон изменения парциального давления кислорода в топливной камере невелик, полученные зависимости имеют линейный вид. По определению напряжение разомкнутой цепи (НРЦ), определяемое соотношением Нернста, равно разнице химического потенциала кислорода в анодной и катодной камерах. Так как воздушный электрод находится при известных постоянных условиях ($T = 800$ или 750 °C , воздух) и материал индикаторного слоя GDC находится в термодинамическом равновесии с атмосферой анодной камеры (в условиях НРЦ), то можно считать получаемые данные из КРС-спектроскопии как характеристику границы анод|электролит. Таким образом зависимости потенциала разомкнутой цепи от площади пика, лежащего на частоте $\sim 450 \text{ см}^{-1}$ (рисунок 3 а), позволили установить прямую связь между наблюдаемым изменением площади и изменением величины химического потенциала кислорода в Ni-GDC аноде. Также была получена зависимость площади пика симметричных колебаний в CeO_2 от величины приложенного тока (рисунок 3 б). Можно заметить, что площадь пика сильно возрастает, во-первых, при понижении температуры, во-вторых, при переходе к топливным смесям, обеднённым водородом. Приложение токовой нагрузки также приводит к увеличению площади линии.

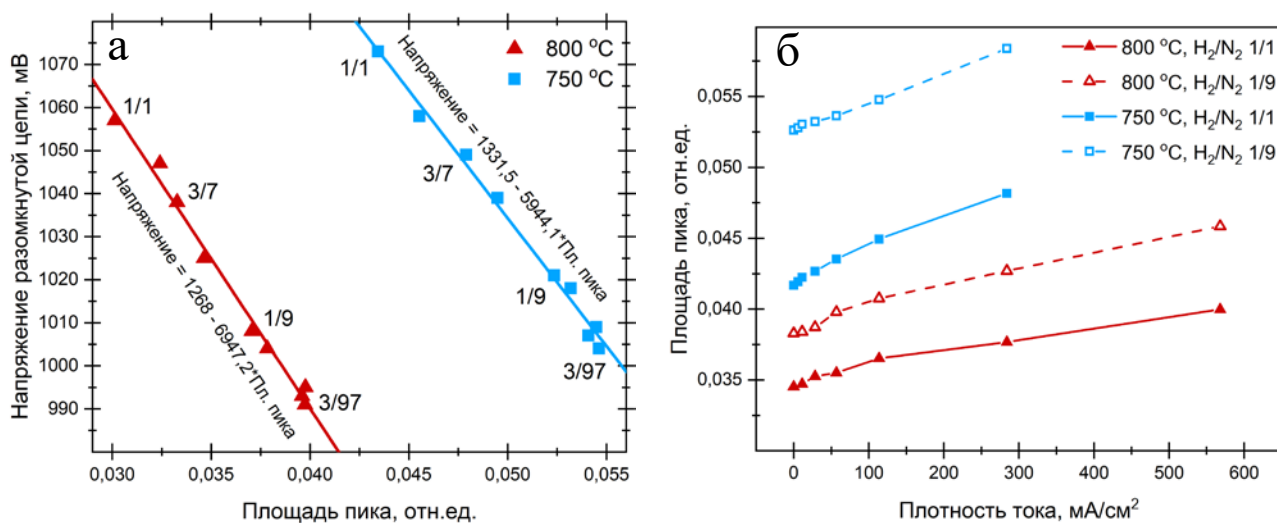


Рисунок 3 – Зависимости напряжения открытой цепи от площади пика, полученные для температур 800 и 750 °С, и их линеаризация (а). Зависимости площади пика симметричных колебаний в CeO_2 от плотности подаваемого тока, полученные для фиксированных газовых смесей и температур (б).

С помощью выражения для расчёта изменения химического потенциала кислорода в области внутренней границы анод|электролит по изменению площади пика, лежащего на частоте $\sim 450 \text{ см}^{-1}$ (рисунок 3 а), и зависимости площади пика от приложенной токовой нагрузки (рисунок 3 б) было получено эффективное перенапряжение на аноде ТОТЭ (рисунок 4). При плотностях тока вплоть до $\sim 150 \text{ mA/cm}^2$ изменение химического потенциала кислорода в индикаторном GDC подслое от тока является линейным. При более высоких величинах нагрузки поведение перенапряжения отклоняется от линейного. При этом с учётом погрешности измерений значения эффективного перенапряжения, полученные с помощью КР-спектроскопии в различных условиях, лежат в одном диапазоне значений.

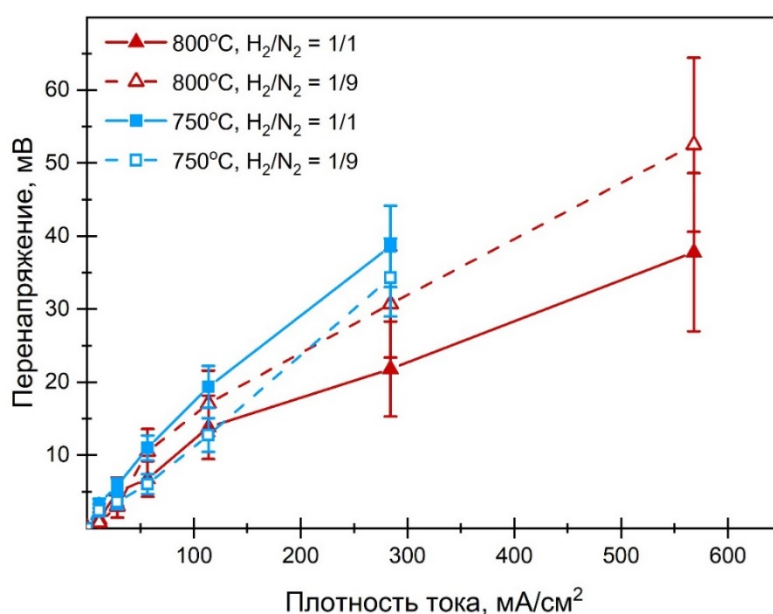


Рисунок 4 – Зависимости эффективного анодного перенапряжения от величины токовой нагрузки, полученные при различном составе топливной смеси и температуре.

С целью выяснения природы перенапряжения, рассчитанного из данных КР спектроскопии, был проведён анализ электрохимических измерений, которые проводились одновременно с оптическими исследованиями в процессе работы ТОТЭ. Были получены вольтамперные (ВАХ) и мощностные характеристики ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции в зависимости от температуры и подаваемой топливной смеси (рисунок 5 а). Показано, что уменьшение рабочей температуры на $50 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к снижению максимальной снимаемой плотности мощности с 240 до 160 мВт/см^2 . При этом уменьшение парциального содержания водорода в топливной смеси приводит к уменьшению потенциала разомкнутой цепи и, следовательно, снимаемой мощности элемента.

В работе использовались образцы с электродом сравнения, что позволило получить импедансные спектры не только от всего образца, но и разделить анодный и катодный вклады

[3]. Пример сравнения годографов импеданса при измерении полной ячейки (МЭБ) и анодного вклада, полученных в условиях увлажнённой топливной смеси $H_2/N_2 = 1/1$ при разных температурах (800 и 750 °С), показаны на рисунках 5 б и в. Снижение температуры приводит к росту омического сопротивления как твёрдого электролита, так и анода. Более того, уменьшение температуры ведёт к замедлению кинетики протекания реакции (среднечастотный вклад), а также диффузионных процессов (низкочастотный вклад). Данные факты можно видеть как из возрастания мнимой части сопротивления, так и из уменьшения характерных частот процессов.

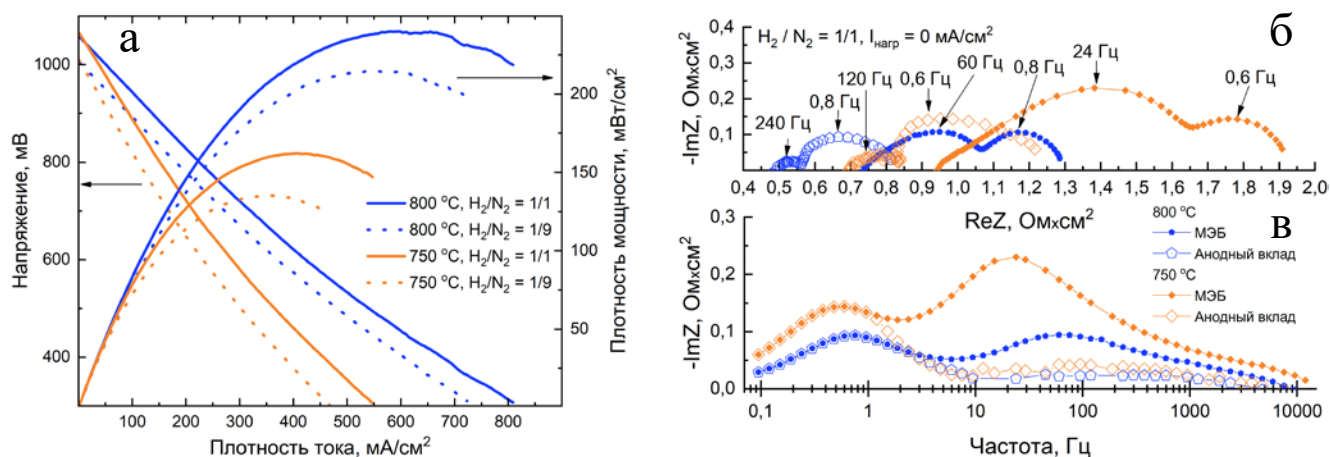


Рисунок 5 – Вольтамперные и мощностные характеристики ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции (а). Годографы импеданса полного сопротивления МЭБ и анодного вклада в координатах Найквиста (б) и Боде (в).

В работе был проведён анализ импедансных спектров, полученных от топливного электрода с помощью электрода сравнения, в зависимости от рабочих условий ТОТЭ. Результаты расчётов вкладов сопротивлений в условиях НРЦ топливного электрода приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения сопротивлений топливного электрода, полученные из данных импедансной спектроскопии с использованием электрода сравнения ($I_{нагр} = 0$ mA/cm²).

| Условия | $R_{общее},$ мОм·см² | $R_{омич},$ мОм·см² | $R_{ср.ч.},$ мОм·см² | $R_{н.ч.},$ мОм·см² | $R_{кр},$ мОм·см² |
|-----------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|----------------------|
| 800 °С, $H_2/N_2=1/1$ | 765 | 460 | 119 | 186 | 126 |
| 800 °С, $H_2/N_2=1/9$ | 789 | 470 | 120 | 199 | 152 |
| 750 °С, $H_2/N_2=1/1$ | 1127 | 672 | 178 | 277 | 194 |
| 750 °С, $H_2/N_2=1/9$ | 1212 | 703 | 199 | 310 | 217 |

Сравнение анодного перенапряжения, рассчитанного из данных КР-спектроскопии, и результатов электрохимических измерений (рисунок 6) показало, что с помощью КР-спектроскопии получаются значения сопротивлений, близкие к сопротивлениям, соответствующим вкладам от каталитических процессов ($R_{ср.ч.}$). Установлено, что перенапряжение, полученное путем расчётов данных КР-спектроскопии, с хорошей точностью совпадает с эффективным анодным перенапряжением, измеренным методами электрохимии. При этом, значения сопротивлений, полученные с помощью уравнения Батлера-Фольмера [4] при низких плотностях тока ($I_{нагр} < 100 \text{ мА/см}^2$), соответствуют поляризационным среднечастотным сопротивлениям, полученным при помощи метода импедансной спектроскопии. Эти значения отвечают кинетике протекания реакции в топливном электроде ТОТЭ.

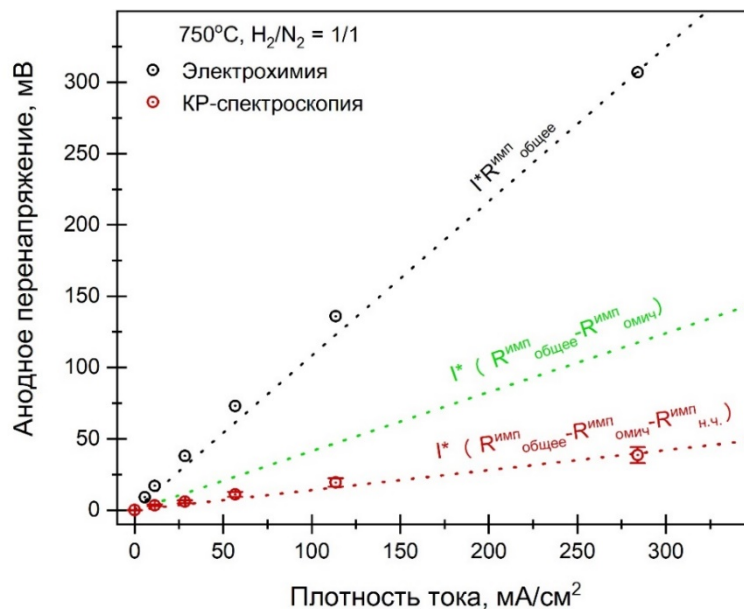


Рисунок 6 – Сравнение анодного перенапряжения, полученного методом КР-спектроскопии и электрохимическими методиками.

В параграфе 3.3 было проведено исследование химического потенциала кислорода в Ni-GDC аноде топливного элемента с анод-поддерживающей конструкцией. Как и в случае ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции, изучалось влияние изменения состава подаваемой топливной смеси (рисунок 7 а) и приложенной токовой нагрузки (рисунок 7 б) на спектры КРС, полученные с внутренней границы анод|электролит. Можно заметить, что спектр заметно упрощается (по сравнению с образцами электролит-поддерживающей конструкцией) за счёт снижения интенсивности спектра КРС мембраны твёрдого электролита (благодаря уменьшению толщины электролита в 50 раз и увеличению коэффициента пропускания до более чем 90 %).

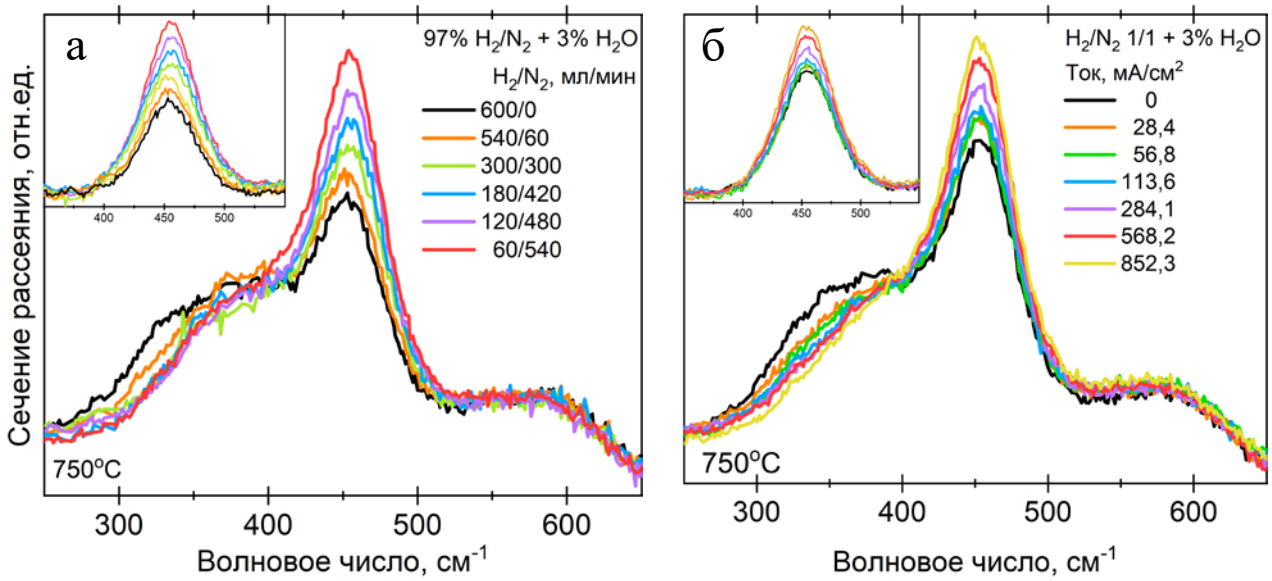


Рисунок 7 – Влияние рабочих условий: топливной смеси в условиях напряжения разомкнутой цепи (а) и токовой нагрузки при фиксированной топливной смеси (б), на спектры КРС, полученные с внутренней границы анод|электролит модельного ТОТЭ с конструкцией поддерживающего анода при температуре 750 °С. Вставки – выделенный пик симметричных колебаний в диоксиде церия.

Используя процедуру, аналогичную образцам электролит-поддерживающей конструкции, были получены зависимости сигнал КРС – НРЦ (рисунок 8 а) и сигнал КРС – токовая нагрузка (рисунок 8 б). Благодаря данным зависимостям были получены величины эффективного анодного перенапряжения (рисунок 9). Показано, что зависимость перенапряжения от приложенной нагрузки в исследуемом диапазоне имеет нелинейный характер с линейным участком в начале кривой (при $I_{\text{нагр}} < 200 \text{ mA/cm}^2$).

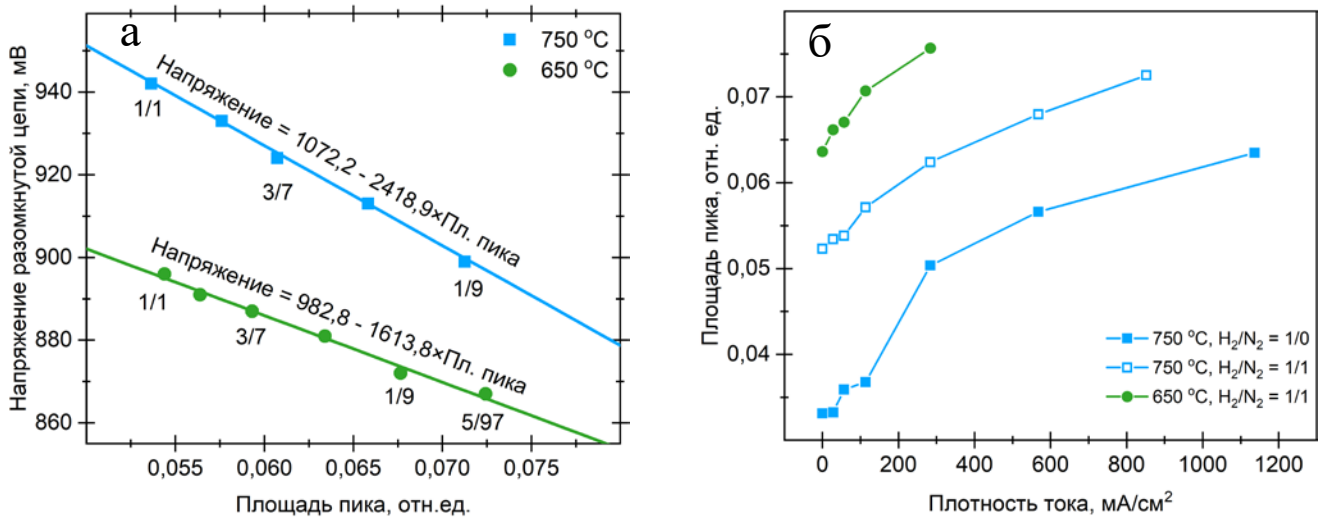


Рисунок 8 – Зависимости между напряжением разомкнутой цепи и площадью пика симметричных колебаний диоксида церия в зависимости от температуры и их линейризация (а). Зависимости площади пика симметричных колебаний в диоксиде церия от плотности подаваемого тока, полученные при фиксированных газовых смесях и температурах (б).

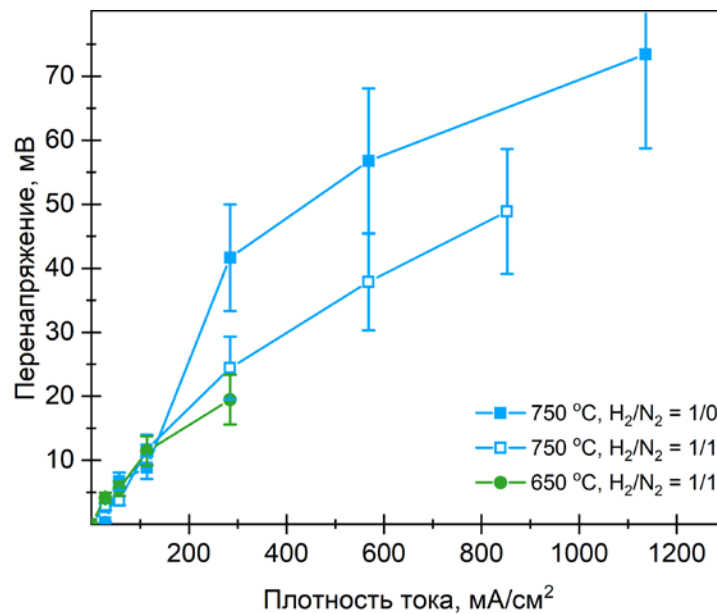


Рисунок 9 – Зависимости эффективного анодного перенапряжения от величины токовой нагрузки, полученные при различном составе топливной смеси и температурах.

Измерение вольтамперных и мощностных характеристик ТОТЭ показало, что максимальная мощность модельного ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции превышает 600 мВт/см² при температуре 750 °С (рисунок 10 а). Падение значения НРЦ (с 1,04 В до 0,93 В) при смене топливной смеси (с H₂/N₂ = 1/0 на H₂/N₂ = 1/1) свидетельствует о существовании утечек газа или электронов в тонкоплёночной мембране твёрдого электролита ТОТЭ анод-

поддерживающей конструкции. Из-за плохой стабильности тонкопленочной мембраны работа в широком диапазоне парциальных давлений кислорода не могла быть проведена.

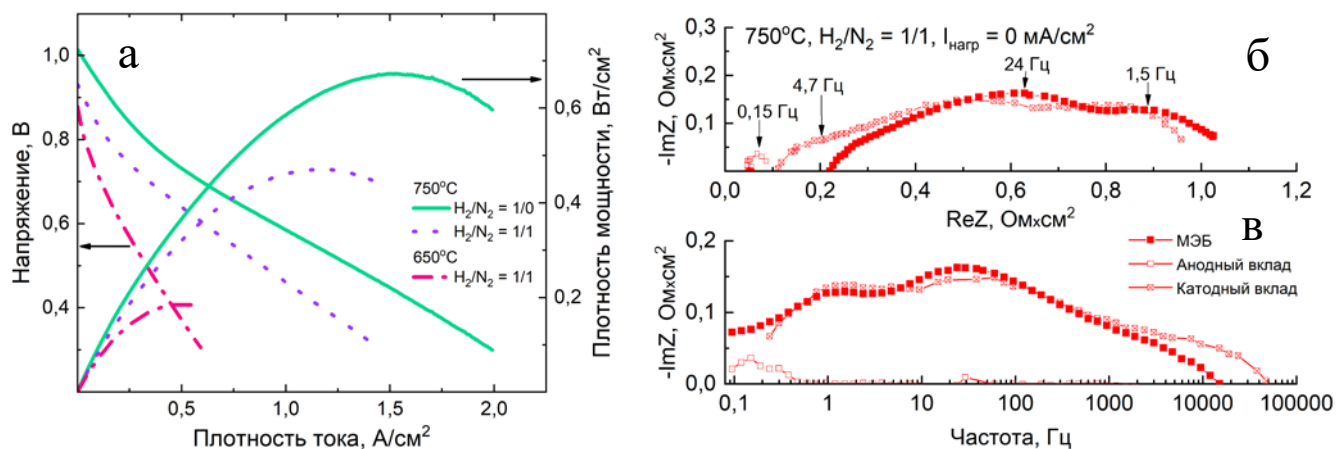


Рисунок 10 – Вольтамперные и мощностные характеристики модельного ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции (а). Годографы импеданса полного сопротивления МЭБ, анодного и катодного вкладов в координатах Найквиста (б) и Боде (в).

Благодаря электроду сравнения были получены импедансные спектры от мембранно-электродного блока (МЭБ), анодного и катодного вкладов (рисунок 10 б). Как можно видеть из графика, основной вклад в полное сопротивление модельного образца вносит сопротивление воздушного электрода. Такое поведение можно объяснить низкой каталитической активностью манганита лантана-стронция при пониженных температурах. При этом влияние несущей керметной подложки на поляризационное сопротивление топливного элемента становится заметно при частоте меньше 1 Гц.

В таблице 2 приведены результаты расчёта сопротивлений топливного электрода образца анод-поддерживающей конструкции. Сопротивление топливного электрода (как омическое, так и поляризационное) сильно зависит от состава топливной смеси, но слабо реагирует на изменение рабочей температуры в условиях одинаковых газовых потоков. Также в таблице приведены значения сопротивлений, рассчитанных из данных КР-спектроскопии. $R_{кр}$ получалось с помощью линейной аппроксимации линейного участка зависимости анодного перенапряжения от плотности тока при $I_{нагр} < 200 \text{ mA/cm}^2$ (рисунок 9).

Таблица 2 – Значения сопротивлений топливного электрода, полученные из данных импедансной спектроскопии с использованием электрода сравнения ($I_{\text{нагр}} = 0 \text{ мА/см}^2$).

| Условия | $R_{\text{общее}}, \text{МОм} \times \text{см}^2$ | $R_{\text{омич}}, \text{МОм} \times \text{см}^2$ | $R_{\text{п.ч.}}, \text{МОм} \times \text{см}^2$ | $R_{\text{КР}}, \text{МОм} \times \text{см}^2$ |
|-------------------------------------|---|--|--|--|
| 750 °С, $\text{H}_2/\text{N}_2=1/0$ | 51,0 | 26,4 | 24,6 | 33 |
| 750 °С, $\text{H}_2/\text{N}_2=1/1$ | 69,9 | 41,8 | 28,1 | 52 |
| 650 °С, $\text{H}_2/\text{N}_2=1/1$ | 80,9 | 51,9 | 29,0 | 64 |

Сравнение анодного перенапряжения, полученного от образца анод-поддерживающей конструкции методом КР-спектроскопии и электрохимическими методиками, показало, что при подаче нагрузки вплоть до высоких плотностей тока ($I_{\text{нагр}} < 600 \text{ мА/см}^2$) анодные перенапряжения с хорошей точностью совпадают (рисунок 11). Появление отклонений при больших плотностях тока могут быть обусловлены существованием утечек газа или электронов в тонкоплёночной мембране твёрдого электролита, что может вести как к искажениям при прямом измерении анодного перенапряжения, так и к замедлению роста интенсивности пика КРС CeO_2 .

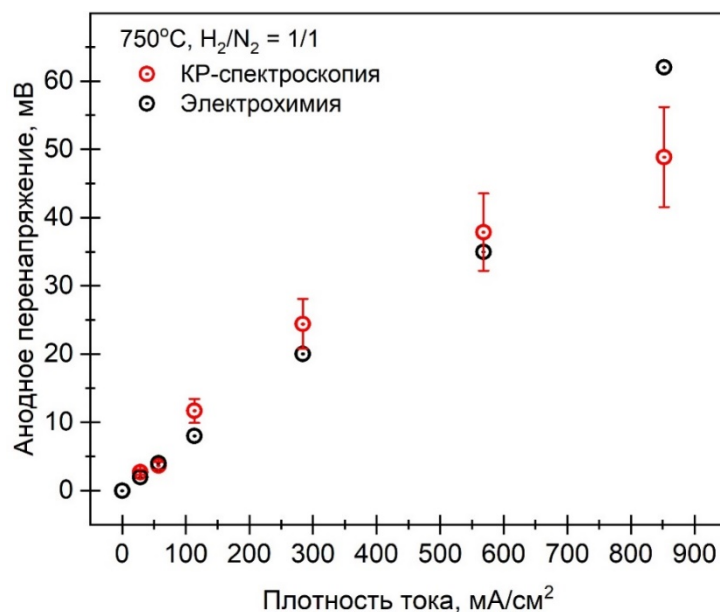


Рисунок 11 – Сравнение анодного перенапряжения, полученного от образца анод-поддерживающей конструкции методом КР-спектроскопии и электрохимическими методиками.

Параграф 3.4 посвящён сравнению зависимости химического потенциала кислорода, полученной методом КР-спектроскопии и электрохимическими методиками, в Ni-GDC аноде образцов двух конструкций. Показано, что понижение толщины электролитической подложки

в 50 раз (с 250 до 5 мкм) благодаря переходу к тонкоплёночным технологиям позволяет уменьшить омическое сопротивление в 8 раз и общее сопротивление более чем в 2 раза.

Сравнение перенапряжения топливного электрода образцов двух конструкций, полученного с помощью КР-спектроскопии (рисунок 12), показало, что состав топливной смеси и тип исследуемого ТОТЭ практически не влияют на получаемое анодное перенапряжение вплоть до токовой нагрузки 150 mA/cm^2 . Что касается более высоких токовых нагрузок, то зависимость перенапряжения показывает значительную разницу для разных типов элементов.

В параграфе 3.5 приведены основные выводы по главе 3.

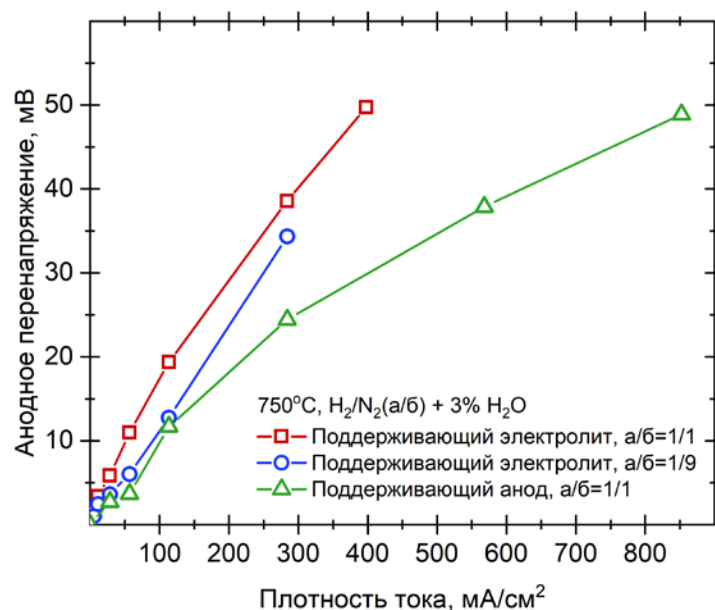


Рисунок 12 – Сравнение перенапряжения топливного электрода образцов двух конструкций, полученного с помощью КР-спектроскопии.

ЧЕТВЁРТАЯ ГЛАВА посвящена исследованию внутренней конверсии оксигенатов и углеводородов в процессе работы ТОТЭ. В параграфе 4.1 приводятся результаты проведения паровой конверсии с малым содержанием воды (3 %) на ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции.

Термодинамические расчёты, проведённые в работе с помощью программного обеспечения HSC Chemistry, предсказали почти полную утилизацию метана при температуре конверсии 750°C (топливная смесь $\text{CH}_4:\text{H}_2:\text{N}_2 = 35:15:0 + 3\% \text{H}_2\text{O}$). При этом в результате разложения углеводородов или диспропорционирования CO должно происходить значительное осаждение углерода на поверхности топливного электрода [5-6]. В Диссертации показано, что добавление (в условиях НРЦ) метана к водород-азотной увлажнённой смеси ведёт к образованию CO и увеличению содержания водорода в продуктах реакции (рисунок 13 а). Можно заметить, что уменьшение метана в продуктах реакции больше, чем прирост H_2 и CO,

что может быть связано с разложением метана и выпадением углерода. Возможное осаждение углерода на поверхности анода ТОТЭ также подтверждалось электрохимическими измерениями, включающими в себя измерение ВАХ (рисунок 13 б). Видно, что переход на метан-содержащую смесь приводит к деградации мощностных характеристик более чем в 2 раза.

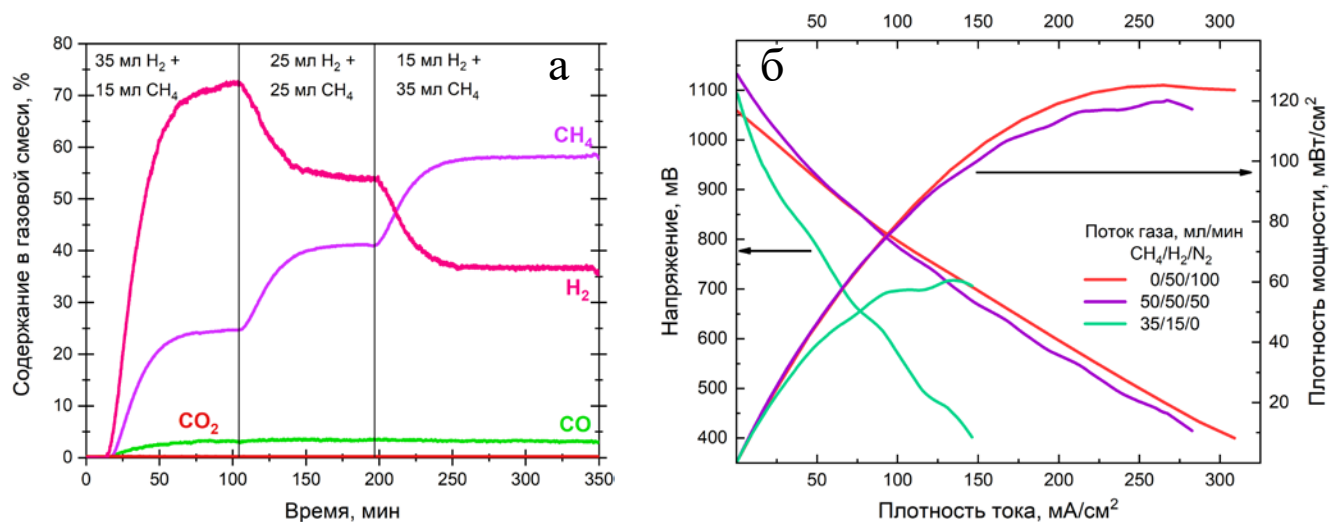


Рисунок 13 – Временная зависимость состава продуктов реакции при переходе с водородного топлива на двухкомпонентную метан-водородную смесь (а). Вольтамперные и мощностные характеристики модельного ТОТЭ с поддерживающим электролитом (б).

Измерение *in-situ* спектров КРС внутренней границы анод|электролит в процессе работы топливного элемента с поддерживающим электролитом позволило напрямую показать рост углеродных отложений внутри анода ТОТЭ (рисунок 14 а). На спектре КРС наблюдалась широкая линия на частоте $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$, которая, согласно литературным данным, соответствует D-линии колебаний в разупорядоченном графите [7]. При этом достаточно большая ширина линии в сочетании с отсутствующей G-линией (колебания в высокоупорядоченном графите [7]) свидетельствует о наличии «островков» роста графита, которые слабо связаны между собой. Этот факт подтверждается данными со сканирующего электронного микроскопа (рисунок 14 б). На представленной микрофотографии видно, что зёрна никеля покрыты тонкой «сеткой» инкапсулирующего углерода. Таким образом, впервые было зафиксировано осаждение углерода не только на внешних поверхностях анода, но и на внутренней границе анод|электролит.

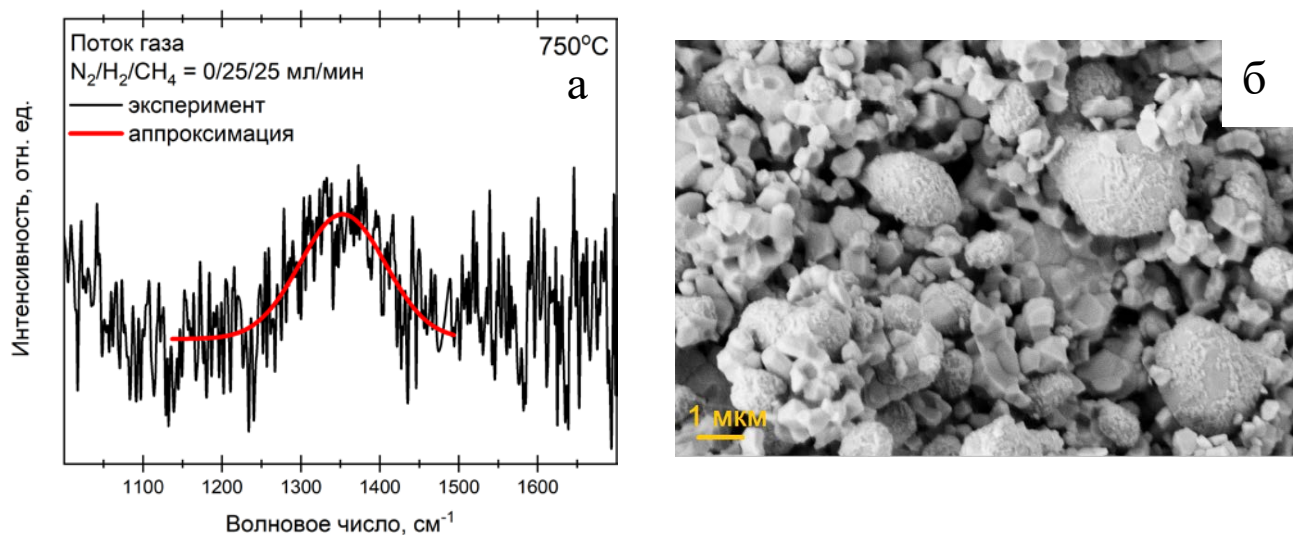


Рисунок 14 – *In-situ* спектр КРС с границы анод|электролит, а также его аппроксимация, при подаче в топливную камеру метан-водородной смеси при температуре 750 °С (а). СЭМ-изображение границы анод-электролит топливного электрода ТОТЭ после работы в метан-водородной смеси (б).

Параграф 4.2 посвящён исследованию внутренней углекислотной конверсии метана на аноде ТОТЭ электролит- и анод-поддерживающей конструкции. «Сухая» конверсия метана проводилась при подаче в анодную камеру топливной смеси состава $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{N}_2 = 35:35:30$ мл/мин с суммарным потоком 100 мл/мин. Сравнение количества производимого синтез-газа ($\text{CO}+\text{H}_2$) в зависимости от времени для образцов разного типа и состава приведено на рисунке 15. Видно, что наибольшее количество синтез-газа производится полуэлементами анод-поддерживающей конструкции. При этом добавление оксида церия в состав топливного электрода путём импрегнирования приводит к увеличению количества производимого синтез-газа ($\text{CO}+\text{H}_2$) как в случае образцов с анод-, так и с электролит-поддерживающей конструкцией. Уменьшение количества синтез-газа при переходе от полуэлементов к модельным ТОТЭ связано с уменьшением активной площади никелевого анода из-за нанесения золотых контактов на поверхность электрода методом трафаретной печати. Проведение длительных ресурсных испытаний показало, что добавление CeO_2 в состав анода ТОТЭ позволяет увеличить продолжительность генерации водорода с 8 до 100 часов (для элементов с электролит-поддерживающей конструкцией).

В работе наблюдалось снижение каталитической активности никеля, входящего в состав керметного анода, при длительной работе в углеводородных смесях. Данный факт подтверждался снижением количества водорода в выходной газовой смеси и увеличением общего сопротивления топливного элемента. Согласно термодинамическим представлениям [8 - 9], исследуемая топливная смесь ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{N}_2 = 35:35:30$ мл/мин) находится в области

потенциального осаждения углерода на поверхности анода в форме графита. Для подтверждения факта осаждения углерода проводилось всестороннее изучение поверхности топливного элемента после продолжительной работы в углеводородных смесях (проведение оптических исследований, получение *ex-situ* спектров КРС и СЭМ-изображений поверхности, энергодисперсионный анализ).

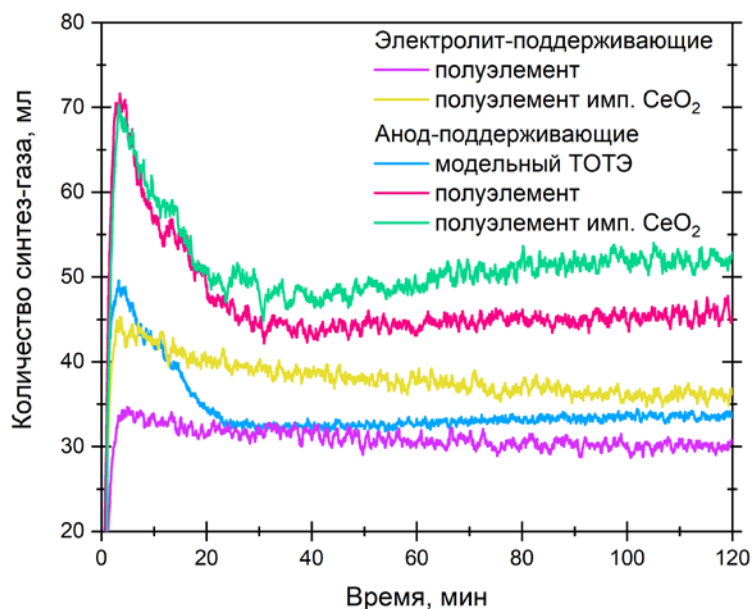


Рисунок 15 – Количество синтез-газа, производимое модельными образцами разной конструкции, в зависимости от времени.

При изучении с помощью оптического микроскопа поверхности топливного элемента анод-поддерживающей конструкции после длительной работы в углеводородном топливе (рисунок 16 а) были обнаружены тёмные области – точки, полосы, наросты, а также свободные «чистые» поверхности. На *ex-situ* спектрах КРС, полученных с двух видов областей на поверхности анода (рисунок 16 б), хорошо детектируются несколько карбоновых линий: D-линия (1367 см^{-1}), G-линия (1582 см^{-1}) и G' или 2D-линия (2707 см^{-1}) [10-11]. Также можно наблюдать ряд широких линий, отвечающих второму порядку колебаний в углероде. Наличие G-линии свидетельствует о росте упорядоченного графита на поверхности никелевого катализатора. При этом сохраняется высокая степень дефектности структур, что подтверждается наличием D-линии.

Заметно, что спектры отличаются между собой: для тёмных областей на поверхности характерно появление D' и D'' – линий 2го порядка в спектре КРС. При этом соотношение интенсивностей линий $I_{D'}/I_G$ составляет 0,971 и 1,127 для тёмных областей и свободной поверхности, соответственно, что говорит о доминировании упорядоченных структур углерода на тёмных областях. На основании анализа литературных данных [10-11] можно предположить,

что несмотря на термодинамические ожидания, полученные спектры поверхности анода (рисунок 16 а) являются спектрами колебаний одновременно в графите и углеродных нанотрубках.

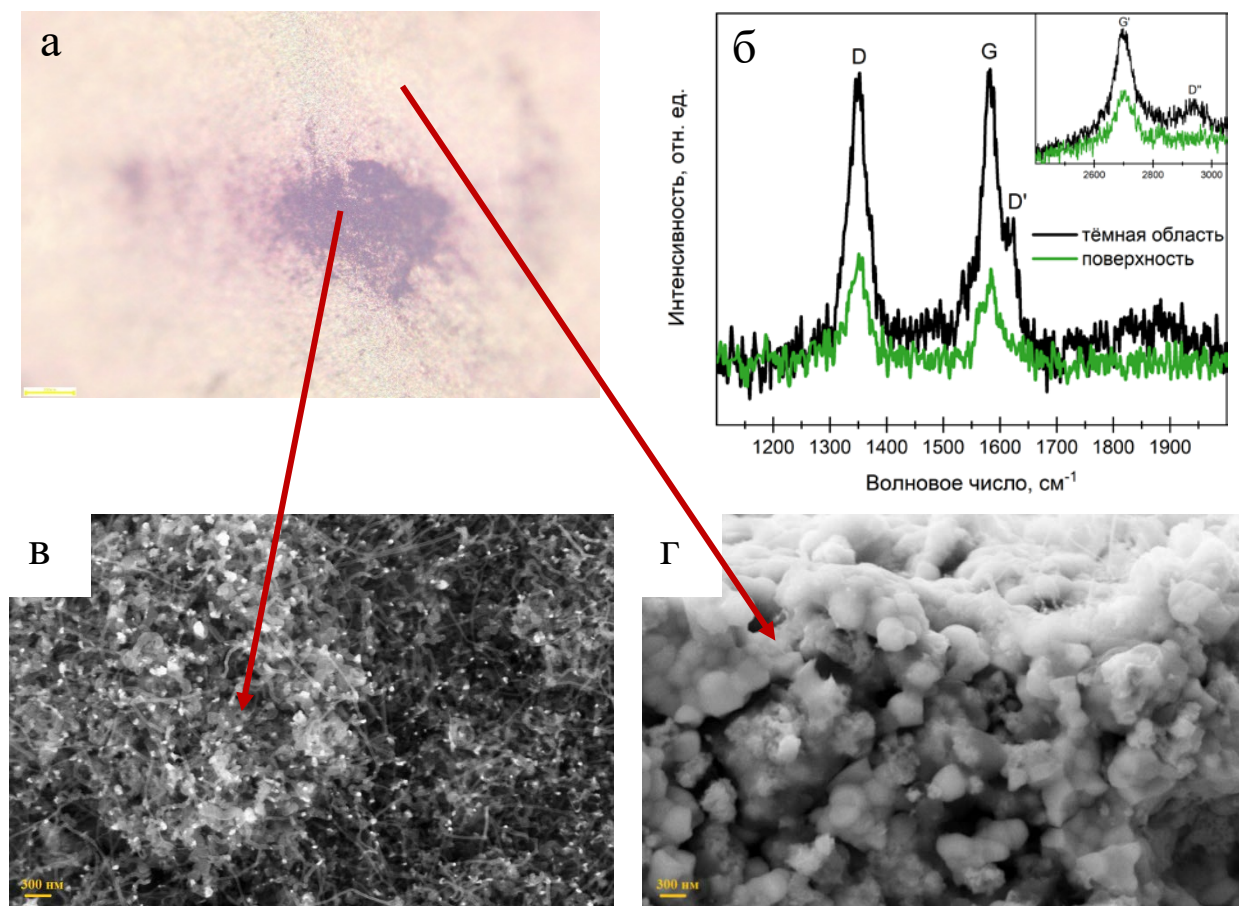


Рисунок 16 – Фотография поверхности (а), *ex-situ* спектры КРС, полученные с чистой поверхности и тёмной области на поверхности (б), вставка – отдалённый регион волновых чисел, СЭМ-изображение тёмной области (в) и подповерхностного слоя (г) полуэлемента анод-поддерживающей конструкции после работы в углеродсодержащем топливе.

Наличие углеродных отложений двух типов строения также было подтверждено данными СЭМ (рисунок 16 в и г). Показано, что по всей толщине анода происходят изменения морфологии зёрен никеля, появляются наросты углерода. При приближении к свободной поверхности (рисунок 16 г) наблюдалось появление центров зарождения углеродных нанотрубок (в виде графита [12]) с «прорастанием» их в сторону газовой фазы. Это объяснило неоднозначность полученных спектров КРС с поверхности топливных элементов анод-поддерживающей конструкции. По-видимому, в изучаемое поле попадали как частицы дефектного графита, так и углеродные нанотрубки. При ближайшем рассмотрении поверхности были обнаружены области с большими агломератами углеродных нанотрубок (рисунок 16 в), которые соответствуют тёмным «пятнам» на поверхности элемента. Проведённый

энергодисперсионный анализ поверхности также показал наличие до 37 вес. % углерода по всей поверхности ТОТЭ.

В параграфе 4.3 приводятся выводы по данной главе.

В **ЗАКЛЮЧЕНИИ** сформулированы основные выводы по работе:

Диссертационная работа посвящена исследованию механизмов токогенерирующих реакций, изучению внутренней конверсии и условий деградации топливного электрода ТОТЭ.

В процессе выполнения работы были получены следующие результаты:

1. Предложен способ изготовления модельных ТОТЭ электролит- и анод-поддерживающей конструкции особой геометрии (торообразный катод, прозрачная монокристаллическая или тонкоплёночная поликристаллическая анионная мембрана) для проведения оптических исследований.

2. Проведено дооборудование комбинационной установки для проведения одновременных спектроскопических и электрохимических исследований системой проточного газового анализа и объёмным расходомером потока газов для анализа продуктов реакции в топливной камере.

3. Показано, что пропускание света монокристаллическим электролитом составляет более 75 %, а тонкоплёночным электролитом – более 90% (в видимом диапазоне), что позволяет успешно проводить оптические исследования методом КР-спектроскопии внутреннего интерфейса анода ТОТЭ.

4. Создана и апробирована методика получения и обработки высокотемпературных спектров КРС, полученных *in-situ* в процессе работы ТОТЭ и связанных с процессами переноса заряда в аноде ТОТЭ.

5. Показана возможность получать зависимость анодного перенапряжения от рабочих условий ТОТЭ путём анализа зависимости спектров КРС, полученных от Ni-GDC анода с внутренней границы анод|электролит. Таким образом, продемонстрирована возможность получать из данных КР-спектроскопии сведения не только о структурном строении, но и об электрохимических свойствах топливного электрода ТОТЭ.

6. Установлено, что получаемые с помощью оптического метода значения сопротивлений для образцов с несущим электролитом соответствуют поляризационному сопротивлению топливного электрода, отвечающему кинетике протекания реакции. Таким образом, при помощи метода КР-спектроскопии можно выделить и проводить наблюдения только за поляризационным вкладом от кинетики протекания реакции в общее сопротивление топливного электрода.

7. Установлено, что в случае образцов с тонкоплёночным электролитом сопротивление, полученное с помощью КР-спектроскопии, отвечает общему поляризационному сопротивлению топливного электрода и полностью совпадает с электрохимическим сопротивлением.

8. Благодаря измерению спектров КРС, полученных с внутренней границы анод|электролит, в зависимости от рабочих условий ТОТЭ, установлено, что процесс переноса анионов кислорода происходит через трёхфазную границу композитного Ni-GDC анода ТОТЭ с одновременным окислением катионов Ce^{3+} до Ce^{4+} . При этом реакция окисления топлива происходит на двухфазной границе внутри анода ТОТЭ. Такой механизм окисления топлива на аноде ТОТЭ известен под названием «*oxygen spillover*».

9. Показано, что работа ТОТЭ в углеводородных смесях ведёт к осаждению углерода на зёрна никеля по всей толщине топливного электрода. Впервые с помощью КР-спектроскопии было зафиксировано образование углеродных отложений на внутренней границе анод|электролит в виде инкапсулирующего углерода. При этом на свободной поверхности анода ТОТЭ обнаружены центры зарождения нанотрубок в виде дефектного графита и углеродные нанотрубки.

10. Установлено, что добавление диоксида церия в состав топливного электрода путём импрегнирования, позволяет увеличить количество получаемого в результате углекислотной конверсии метана синтез-газа ($\text{CO}+\text{H}_2$), а также увеличить продолжительность работы топливного элемента.

Результаты исследований, выполненных в Диссертационной работе, изложены в четырёх публикациях, индексируемых в системах Web of Science, Scopus, РИНЦ. Кроме того, в процессе работы был получен патент на полезную модель: №189528, «Мембранно-электродный блок ТОТЭ для оптических исследований с тонкоплёночным электролитом», С.И. Бредихин, Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, Г.М. Елисева, И.В. Ионов, А.А. Соловьев.

Список цитируемой литературы

1. Determination of tetragonal-cubic phase boundary of $Zr_{1-x}R_xO_{2-x}$ ($R = Nd, Sm, Y, Er$ and Yb) by Raman scattering / M. Yashima, K. Ohtake, M. Kakihana [et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1996. – Vol. 57, №1. – P. 17-24.
2. Raman and x-ray studies of $Ce_{1-x}RE_xO_{2-y}$, where $RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd,$ and Tb / J.R. McBride; K.C. Hass; B.D. Poindexter; W.H. Weber // *Journal of Applied Physics*. – 1994. – Vol. 76. – P. 2435-2441.
3. Reference electrode placement and seals in electrochemical oxygen generators / S.B. Adler, B.T. Henderson, M.A. Wilson [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2000. – Vol. 134, №. 1-2. – P. 35-42.
4. Bard, A.J. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications* (2nd ed.) / A.J. Bard, L.R. Faulkner. – Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Incorporated, 2000. – 856 p.
5. Fundamental mechanisms involved in the degradation of nickel–yttria stabilized zirconia (Ni–YSZ) anode during solid oxide fuel cells operation: a review / M.S. Khan, S.B. Lee, R.H. Song [et al.] // *Ceramics International*. – 2016. – T. 42. – №. 1. – P. 35- 48.
6. Schluckner, C. Carbon deposition simulation in porous SOFC anodes: a detailed numerical analysis of major carbon precursors / C. Schluckner, V. Subotić, V. Lawlor, C. Hochenauer // *Journal of Fuel Cell Science and Technology*. – 2015. – T. 12. – №. 5. – P. 051007.
7. Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials / M.J. Matthews, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus [et al.] // *Physical review B*. – 1999. – Vol. 59, №. 10. – P. R6585.
8. Jaworski, Z. On thermodynamic equilibrium of carbon deposition from gaseous CHO mixtures: updating for nanotubes / Z. Jaworski, B. Zakrzewska, P. Pianko-Oprych // *Reviews in Chemical Engineering*. – 2017. – Vol. 33, №. 3. – P. 217-235.
9. C–O–H₂ ternary diagram for evaluation of carbon activity in CH₄-containing gas mixtures / T.R. Ribeiro, J.B.F. Neto, C. Takano [et al.] // *Journal of materials research and technology*. – 2021. – Vol. 13. – P. 1576-1585.
10. Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes / M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio [et al.] // *Carbon*. – 2002. – Vol. 40, №. 12. – P. 2043-2061.
11. Bokobza, L. Raman spectra of carbon-based materials (from graphite to carbon black) and of some silicone composites / L. Bokobza, J.L. Bruneel, M. Couzi // *Journal of carbon research*. – 2015. – Vol. 1, №. 1. – P. 77-94.
12. Sehested, J. Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. / J. Sehested // *Catalysis Today* – 2006. – Vol. 111, №1. – P. 103-110.