

Подходы к повышению эффективности твердооксидных топливных элементов на основе керамических мембран со смешанной проводимостью

Е.Ю.Пикалова,^{a, b} * Е.Г.Калинина^{b, c}

^a *Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук,*

Россия, 620137 Екатеринбург, ул. Академическая, 20

^b *Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, Россия, 620002 Екатеринбург, ул. Мира, 19*

^c *Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, Россия, 620016 Екатеринбург, ул. Амундсена, 106*

В обзоре рассмотрены современные подходы к повышению эффективности твердооксидных топливных элементов на основе электролитных мембран со смешанной проводимостью за счет материаловедческих (расширения электролитической области вследствие допирования базовых оксидов, создания композитных материалов) и разнообразных технологических решений (применения электрон-блокирующих слоев с анодной и катодной стороны, рационального подбора толщины электролита, оптимизации структуры электролита и электрода путем синтеза гетероструктур). Проанализированы методы математического моделирования устройств с электролитной мембраной, обладающей смешанной проводимостью, с целью определения наиболее эффективной структуры и оптимальных условий функционирования твердооксидных топливных элементов. Описаны эксперименты с применением нанокompозитных электролитов со структурой ядро/оболочка и солевых композитов. Приведены сведения о новых конструкционных решениях — однослойных и однокамерных топливных элементах. Оценены перспективы предлагаемых подходов.

Библиография — 384 ссылки.

Оглавление

1. Введение	704
2. Твердые растворы на основе диоксида церия: структура, образование дефектов, электрические и электролитические свойства, применение в твердооксидных топливных элементах	705
2.1. Структура и свойства CeO ₂	705
2.2. Структура и электрические свойства допированного CeO ₂	706
2.2.1. Твердые растворы на основе CeO ₂	706
2.2.2. Ионная проводимость в допированном CeO ₂ . Факторы, влияющие на общую и объемную проводимость в окислительных средах	709
2.2.3. Зернограничная проводимость. Влияние микроструктуры и концентрации допантов	712
2.3. Восстановление CeO ₂ -электролитов в анодном канале ТОТЭ как фактор, определяющий мощность элемента	714
3. Модифицирование объемных свойств электролитов на основе CeO ₂	717
3.1. Критерии подбора элементов для совместного допирования с целью улучшения электрических и электролитических свойств CeO ₂ -электролитов	717
3.2. Совместное допирование катионами РЗЭ и щелочноземельных или щелочных металлов. Эффективный индекс	719
3.3. Композитные электролиты на основе допированного CeO ₂ и протонных проводников	719
4. Технологии и методы формирования многослойных структур твердооксидных топливных элементов и тонкопленочных электролитов на основе CeO ₂	720
5. Теоретические подходы к моделированию твердооксидных топливных элементов с электролитной мембраной на основе смешанного проводника	722
5.1. Континуальные и феноменологические модели процессов в ТОТЭ	725
5.2. Развитие макроскопических континуальных моделей ТОТЭ с электролитом со смешанной проводимостью	726

6. Нанокompозиты на основе электролитов со смешанной проводимостью	729
6.1. Состав и структура солевых нанокompозитов	730
6.2. Моделирование транспортных свойств солевых композитов	730
6.3. Экспериментальные исследования электрических свойств солевых композитов	731
6.4. Твердооксидные топливные элементы на основе солевых композитов и пути повышения эффективности их функционирования	733
7. Методы повышения производительности твердооксидных топливных элементов путем создания гетероструктур	736
7.1. Принципы формирования и свойства электролитных гетероструктур	737
7.2. Увеличение электродного отклика в гетероструктурных системах	738
8. Модифицирование конструкций твердооксидных топливных элементов. Безэлектролитные и однокамерные ячейки	740
9. Заключение	742
10. Список сокращений и обозначений	743

1. Введение

В последнее время в связи с нестабильностью ситуации на рынке углеводородов и усугублением экологических проблем происходит глобальное изменение структуры энергетического сектора. Увеличение в общем балансе энергетических ресурсов доли источников, альтернативных традиционным (древесине, углю, нефти), открывает новые горизонты развития систем аккумулирования энергии и распределенной генерации. Большое внимание привлекают топливные элементы (ТЭ) — электрохимические устройства, непосредственно преобразующие химическую энергию топлива и окислителя, раздельно подводимых к электродам, в электроэнергию. Высокая термодинамическая эффективность, непрерывность функционирования в сочетании с превосходными экологическими характеристиками дают топливным элементам преимущества перед традиционными энергоустановками, такими как малые газовые и микротурбины, двигатели внутреннего сгорания, ветрогенераторы и солнечные батареи.^{1–4}

При использовании твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) открывается возможность создания различных по назначению установок — от портативных до высокомошных, стационарных. Твердооксидные топливные элементы функционируют в интервале температур от 500 до 1000°C, что определяет их высокую энергетическую эффективность (электрический КПД 40–60%)⁵ и высокие скорости электродных реакций, а также минимизирует влияние каталитических ядов на электроды. Следовательно, одним из важных преимуществ ТОТЭ по сравнению с другими классами известных топливных элементов является возможность применения в качестве топлива широкого ряда углеводородов практически любой чистоты. Кроме того, ТОТЭ представляет собой компактную полностью керамическую систему,

которая не содержит вредных для здоровья человека компонентов. Модульный принцип, применяемый в конструкции ТОТЭ, позволяет легко наращивать мощность энергетических установок и проводить замену элементов. Тепловая энергия, попутно получаемая при работе энергоустановок, может быть использована для нужд коммунального хозяйства в системах горячего водоснабжения. Показано, что в зависимости от конфигурации и параметров функционирования эффективность интегрированных структур может достигать 90%.^{6,7} Являясь перспективной системой хранения энергии, обратимые ТОТЭ могут служить экономичным решением проблемы управления энергопотреблением с использованием источников энергии прерывистого действия.^{8–11} Анализ тенденций развития ТОТЭ и исследовательской активности в данной области, а также внедрение разработанных технологий дали основание заключить, что в настоящее время ТОТЭ находятся в динамичной стадии развития и ожидается их широкое коммерческое внедрение в ближайшие 5–10 лет.^{2,12}

Подробный обзор стратегий оптимизации функционирования ТОТЭ по различным параметрам представлен Ramadhani и соавт.¹³ Компьютерное моделирование является мощным инструментом для разработки компонентов ТОТЭ, который позволяет исследователям прогнозировать, понимать и объяснять механизмы, лежащие в основе наблюдаемых в эксперименте свойств, и причины деградации элементов.^{14–18} Разработки современных ТОТЭ ориентированы на понижение рабочей температуры. В связи с этим большое внимание уделяется материаловедческим аспектам, в частности поиску новых материалов с высокими функциональными характеристиками в средне- (600–750°C) и низкотемпературном (450–600°C) интервалах для электролитов,^{19–22} кислородных электродов,^{19,23–27} модифицированных керметных²⁸ и оксидных анодов.²⁹ Развитие новых методов синтеза открывает перспективы получения наноматериалов и нанокompозитов с особыми свойствами.^{30,31}

В настоящее время в развиваемой в России технологии ТОТЭ в качестве конструкционной кислородпроводящей керамики в коммерческих устройствах используют в основном традиционные электролиты на основе оксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия (YSZ) или скандия (SSZ).^{32–40} При концентрации допанта 8 мол.% проводимость YSZ достигает 0.1 См·см⁻¹ при 1000°C. Однако из-за высокой энергии активации ионной проводимости эффективность использования YSZ даже в тонкопленочном исполнении, резко снижается уже в интервале температур 650–700°C.⁴¹ Несмотря на высокие электрические характеристики, недостатками SSZ-электролитов наряду с химиче-

Е.Ю.Пикалова (E.Yu.Pikalova). Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИВТЭ УрО РАН, доцент кафедры экономики природопользования УрФУ.
E-mail: e.pikalova@list.ru

Область научных интересов: материалы на основе оксида церия, топливные элементы, электрофоретическое осаждение, композиты, катодные материалы, твердооксидные топливные элементы, электродная кинетика.

Е.Г.Калинина (E.G.Kalinina). Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИЭФ УрО РАН, доцент-исследователь кафедры физической и неорганической химии ИЕНиМ УрФУ.
E-mail: kalinina@ier.uran.ru

Область научных интересов: твердооксидные топливные элементы, электрофоретическое осаждение, суспензии микро- и наночастиц, тонкие пленки, композиты, адсорбция.

ским взаимодействием с электродами являются фазовая нестабильность и быстрое старение керамики. Совместное допирование иттрием и церием позволяет повысить стабильность данных материалов,⁴² однако остается проблема их большой стоимости.

Материалы на основе CeO₂, обладающие высокой ионной проводимостью вплоть до 500°C и термодинамически стабильные в присутствии паров воды и углеводородов, а также химически совместимые с широким рядом оксидных электродов, весьма привлекательны для использования в качестве электролитов в ТОТЭ нового поколения со сниженной рабочей температурой.¹ В нашей стране исследование материалов электролитов на основе диоксида церия было инициировано в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН еще в 60-х годах прошлого столетия. Почти сорокалетний опыт, накопленный в области изучения твердых электролитов в бывшем Советском Союзе, обобщен в англоязычном обзоре Kharton с соавт.⁴³ Кроме того, имеется ряд обзоров зарубежной литературы, касающейся исследований дефектных структур, фазовых переходов и образования локальных структурных комплексов в допированном CeO₂, а также его применения в различных электрохимических технологиях и катализе.^{44–47}

Одна из существенных проблем, возникающих при использовании CeO₂-электролитов в качестве моноэлектролитных мембран, заключается в том, что при низких парциальных давлениях кислорода происходит частичное восстановление церия Ce⁴⁺ до Ce³⁺, а это приводит к появлению электронной проводимости в материале, может вызывать внутреннее замыкание в ТОТЭ и, как результат, — снижение напряжения разомкнутой цепи (Open Circuit Value, OCV) и мощности элемента.¹⁸ С целью разработки оптимального дизайна ТОТЭ с мембраной на основе электролитов, обладающих смешанной проводимостью, предложены различные подходы — от структурного модифицирования до создания различного рода композитных электролитов. Твердооксидные топливные элементы нового поколения, функционирующие в средне- и низкотемпературном интервалах, рассматриваются как перспективные устройства для развития глобальной водородной и альтернативной энергетики. Среди большого разнообразия ТОТЭ элементы с электролитной мембраной на основе допированного диоксида церия, характеризующегося высокой ионной проводимостью и фазовой стабильностью, перспективны для широкого применения за счет возможности достижения значительного уровня удельной мощности. Вместе с тем CeO₂-электролиты характеризуются появлением парциальной электронной проводимости в восстановительных средах, что вызывает утечки из-за внутреннего замыкания при работе ТОТЭ и приводит к снижению эффективности использования топлива. В настоящее время ведутся разработки методов формирования барьерных слоев, подавляющих электронную проводимость в электролите, развивается моделирование процессов в ТОТЭ с электролитом, обладающим смешанной проводимостью. Появились новые конструкционные решения, в частности предложены безэлектролитные и однокамерные конструкции ТОТЭ.

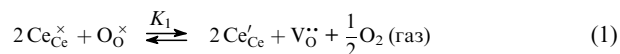
Цель данной работы — проанализировать различные направления исследований, касающихся свойств материалов на основе CeO₂ и их модифицирования с целью применения в качестве электролитов ТОТЭ, а также существующие методы повышения эффективности функционирования ТОТЭ с электролитной мембраной со смешанной проводимостью и оценить перспективы их внедрения в отечественные технологии.

2. Твердые растворы на основе диоксида церия: структура, образование дефектов, электрические и электролитические свойства, применение в твердооксидных топливных элементах

2.1. Структура и свойства CeO₂

Церий — первый элемент из ряда лантанидов с электронной конфигурацией [Xe]4f¹5d¹6s². В химических соединениях он проявляет переменную степень окисления (+3 и +4). Оксид церия(IV) CeO₂ имеет кубическую решетку (структурный тип флюорита, пр. гр. *Fm3m*) с относительно большим межионным расстоянием, облегчающим кислородную диффузию в его структуре (рис. 1,а).⁴⁸ Параметр решетки при комнатной температуре соответствует 5.411 Å.⁴⁹ В структуре CeO₂ катионы Ce⁴⁺, расположенные в центре кислородного куба, координированы восемью анионами O²⁻, которые занимают тетраэдрические позиции, а октаэдрические остаются вакантными.⁵⁰ Структура диоксида церия, обладающая высокой дефектной емкостью, при нагревании на воздухе тем не менее является стабильной в интервале от комнатной температуры до температуры плавления ~2400°C.^{44,51} При нагревании в атмосфере водорода структура флюорита сохраняется до 650°C, образуется нестехиометрический оксид CeO_{2-δ}, где 0 < δ < 0.5, обратимо окисляющийся до CeO₂ в кислородсодержащей атмосфере. Восстановление при более высокой температуре приводит к формированию гексагональной фазы Ce₂O₃ с параметрами решетки *a* = 3.888 Å, *c* = 6.096 Å⁵² (рис. 1,б).

Восстановление CeO₂ до CeO_{2-δ} в обозначениях Крёгера–Винка описывается образованием дефектов вида Ce'_{Ce}



где Ce'_{Ce} — ионы церия в собственной структурной позиции; Ce'_{Ce} — электронные дефекты, локализованные на ионах церия; K₁ — константа реакции восстановления церия; V₀[°] — вакансии в подрешетке кислорода; O₀[×] — ионы кислорода в

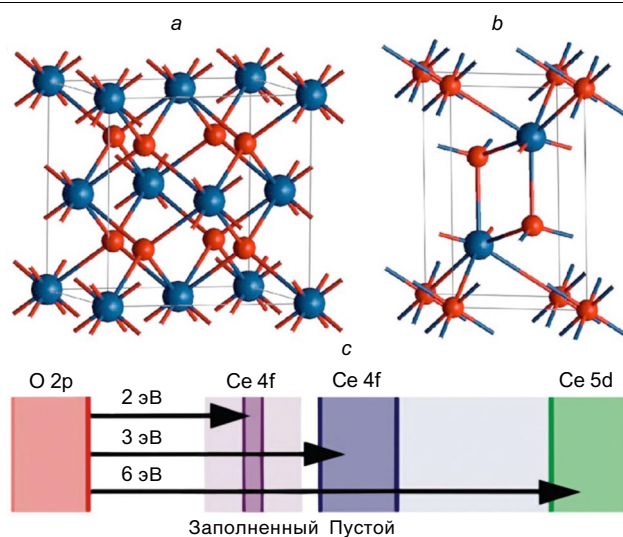


Рис. 1. Кристаллические структуры кубического (а) и гексагонального Ce₂O₃ (б),⁴⁸ а также диаграмма заполнения электронных уровней CeO₂ (с).⁴⁷ Синим цветом выделены катионы Ce⁴⁺, красным — анионы O²⁻. Рисунки а и б публикуются с разрешения издательства American Physical Society.

собственной структурной позиции. Компенсация заряда обусловлена в основном появлением кислородных вакансий (количество междоузельных катионов $< 0.1\%$).⁴⁴

Вакансии в структуре флюорита имеют тенденцию образовывать ассоциаты с катионами. В современном подходе к описанию дефектной структуры диоксида церия принято однозарядные (V_{O}^{\bullet}) и нейтральные (V_{O}^{\times}) вакансии представлять в виде ассоциатов вакансий с катионами — димеров ($\text{Ce}'_{\text{Ce}} - V_{\text{O}}^{\bullet}$) и тримеров ($\text{Ce}'_{\text{Ce}} - V_{\text{O}}^{\bullet} - \text{Ce}'_{\text{Ce}})^{\times}$ (см.⁵³). Зависимости концентраций индивидуальных дефектов — кислородных вакансий (c_v), димеров (c_1), тримеров (c_2) и электронов (c_{el}), — образующихся в процессе восстановления CeO_2 , представлены на рис. 2.⁴⁷ Можно выделить четыре зоны. Зона I (не показана на рисунке) отвечает примесной проводимости, уровень кислородных вакансий в ней определяется наличием двух- и трехвалентных примесей в оксиде. В зоне II собственные дефекты, электроны и несвязанные кислородные вакансии являются преобладающими носителями заряда

$$c_{\text{el}} \approx 2c_v \quad (1a)$$

$$c_v \sim p_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad (1b)$$

В зоне III концентрация связанных вакансий достаточно велика, и это приводит к заметным отклонениям от $p_{\text{O}_2}^{-1/6}$ -зависимости. В зоне IV не наблюдается зависимости концентрации дефектов от p_{O_2} . Аналогичное выделение зон описания изменений в дефектной структуре диоксида церия приведено в классической работе Tuller и Nowick.⁵⁴ Поскольку подвижность электронов (μ_{el}) значительно превышает подвижность ионных дефектов, предполагают, что общая проводимость диоксида церия при умеренных отклонениях от стехиометрии эквивалентна электронной проводимости

$$\sigma_{\text{el}} = n e \mu_{\text{el}} \quad (2)$$

где e — заряд электрона.

Электронная проводимость описывается с помощью механизма полярона малого радиуса. Полный дефект, по определению являющийся электроном, окруженным деформированной областью решетки, передвигается посредством термически активируемых перескоков. При этом подвижность электронов определяется следующим образом:

$$\mu_{\text{el}} = \frac{\mu_0}{T} \exp\left(-\frac{E_{\text{H}}}{kT}\right) \quad (3)$$

где μ_0 — подвижность электронов в вакууме, E_{H} — энергия активации перескока полярона малого радиуса, k — константа Больцмана, T — абсолютная температура.

Диоксид церия представляет собой широкополосный полупроводник с шириной запрещенной зоны 6 эВ (рис. 1,с).⁵⁵ Состояния O 2p образуют валентную зону, а состояние Ce 5d — зону проводимости. Локализованный незаполненный уровень Ce 4f располагается на расстоянии ~ 3 эВ от валентной зоны. Согласно расчетам электронной структуры, поляроны заполняют состояния, появляющиеся в результате восстановления CeO_2 , которые лежат чуть ниже незаполненного уровня Ce 4f на расстоянии 2–2.4 эВ от валентной зоны. Их положение также на 1 эВ ниже уровня Ферми, что было экспериментально показано методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).⁵⁶ Зависимости электропроводности поликристаллического $\text{CeO}_{2-\delta}$ (99.9%) от парциального давления кислорода, полученные в работе⁵⁷, представлены на рис. 2,б. Электронная проводимость увеличивается с повышением температуры во всем интервале парциальных давлений кислорода. При высокой температуре (1000°C) значение σ_{el} уменьшается с увеличе-

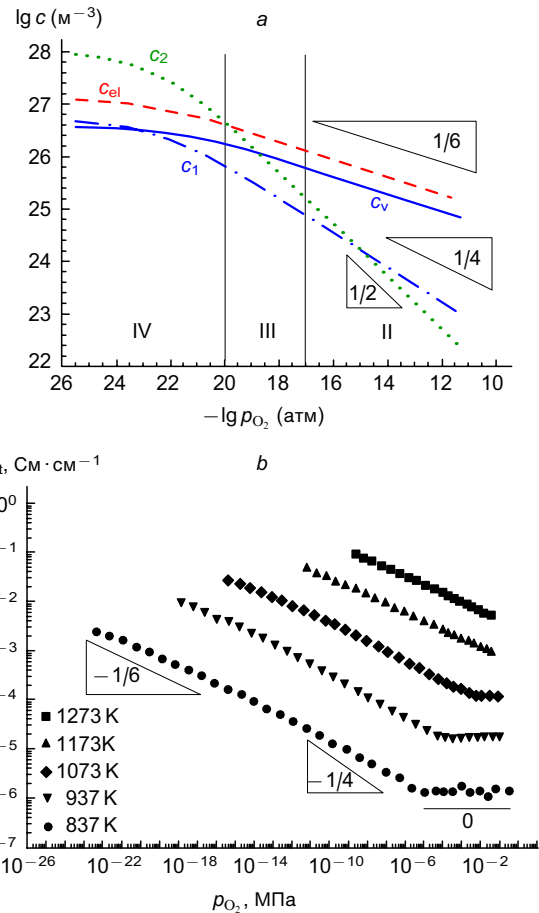


Рис. 2. Зависимости концентраций дефектов в $\text{CeO}_{2-\delta}$ — кислородных вакансий (c_v), димеров (c_1), тримеров (c_2) и электронов (c_{el}) (а),⁴⁷ а также общей проводимости (σ_{tot}) этого оксида (б) от парциального давления кислорода.⁵⁷ Рисунок б публикуется с разрешения издательства IOP Publishing.

нием p_{O_2} (область на зависимости с угловым коэффициентом $-1/6$). При более низких температурах в интервале средних значений p_{O_2} также наблюдается зависимость электропроводности, пропорциональная $p_{\text{O}_2}^{-1/6}$, которая с дальнейшим понижением парциального давления трансформируется и становится пропорциональной $p_{\text{O}_2}^{-1/4}$.

При высоких значениях p_{O_2} и низких температурах имеются области, где не наблюдается зависимости σ_{tot} от p_{O_2} . Наличие этого «плато» многие исследователи объясняют небольшой долей примесной ионной проводимости. Однако существует предположение, что такое поведение может быть связано с появлением в результате «автоионизации» собственных положительных носителей заряда — дырок V_{O}^{\bullet} .⁵⁷ Значения энергии активации общей проводимости, рассчитанные для зон с показателями степени y величины парциального давления кислорода $-1/6$, $-1/4$ и 0, составляют соответственно 2.2, 2.9 и 1.9 эВ. Общая проводимость недопированного диоксида церия довольно низкая и на воздухе при 600°C составляет $\sim 10^{-6}$ См·см⁻¹.

2.2. Структура и электрические свойства допированного CeO_2

2.2.1. Твердые растворы на основе CeO_2

Для описания предела растворимости допантов в структуре CeO_2 оперируют таким понятием, как энергия упругих деформаций (W), которые возникают в решетке из-за разли-

чия ионных радиусов «хозяина» и допанта. Взаимосвязь между значением W и изменением параметра решетки кубического флюорита (Δa) при образовании твердого раствора замещения выражается следующим образом:⁵⁸

$$W = 6Ga_0(\Delta a)^2 \quad (4)$$

где G — модуль сдвига, a_0 — постоянная кристаллической решетки CeO_2 .

Для расчета параметра решетки твердого раствора на основе CeO_2 со структурой флюорита были предложены различные эмпирические уравнения. Например, согласно Hong и Virkar,⁵⁹ для трехвалентных допантов (М) параметр твердого раствора $\text{Ce}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ определяется так

$$a(x, r_M) = \frac{4}{\sqrt{3}} [xr_M + (1-x)r_{\text{Ce}} + (1-0.25x)r_{\text{O}} + 0.25xr_{\text{V}_0}] \cdot 0.9971 \quad (5)$$

где r_M , r_{Ce} , r_{O} , r_{V_0} — радиусы ионов соответственно допанта, церия, кислорода и кислородной вакансии, x — мольная доля допанта. Расчет верен для небольших концентраций допанта в предположении, что все вакансии являются независимыми. Универсальная зависимость для допантов с различной валентностью предложена Kim⁵⁸

$$a = 0.5413 + \Sigma(0.0220\Delta r_k + 0.00015\Delta z_k)m_k \quad (6)$$

где $\Delta r_k = (r_k - r_{\text{Ce}})$ и $\Delta z_k = (z_k - 4)$ — разность радиусов и валентностей k -го допанта и иона Ce^{4+} ; m_k — содержание k -го допанта в твердом растворе (мол.%).

Теоретическое значение критического радиуса допанта (r_c), растворение которого в решетке флюорита не вызывает ни ее расширения, ни сжатия ($\Delta a \rightarrow 0$), рассчитанное из эмпирических зависимостей, согласно Hong, Virkar⁵⁹ и Kim,⁵⁸ составляет 1.024 и 1.038 Å соответственно. Экспериментально показано, что до концентрации допанта ~20 мол.% концентрационные зависимости параметров линейны и подчиняются закону Vegarda.²¹ При этом $\Delta a \rightarrow 0$ для диспрозия, ионный радиус которого (1.027 Å) близок к приведенному теоретическому значению критического радиуса, полученному в работе⁵⁹.

Данные Brauer и Gradinger⁶⁰ по структуре твердых растворов на основе CeO_2 с трехвалентными допантами представлены в табл. 1. Алиовалентное допирование сопровождается образованием кислородных вакансий, при этом фаза флюорита сохраняется до определенной концентрации (x_{max}), зависящей от природы допанта. Выше этого предела на рентгенограммах появляются рефлексы, соответствующие сверхструктуре С-типа (кубическая, пр. гр. $Ia3$), типичной для сесквиоксидов РЗЭ (от Gd до Eu), в которой ионы РЗЭ октаэдрически координированы.

На основании анализа литературных данных Coduri и соавт.⁶¹ показали, что значения x_{max} , полученные разными научными группами, имеют большой разброс, который может быть обусловлен различием как методов синтеза, так и чувствительности примененных методов анализа структуры. По обобщенным данным, средние значения x_{max} для трехвалентных допантов находятся в интервале ~35–60 мол.%.

С помощью современных методов высокого разрешения, таких как измерение тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (EXAFS) и околопороговой тонкой структуры спектров поглощения (XANES), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), позволяющих исследовать локальное строение, установлено существование упорядоченных областей С-типа в твердом растворе со структурой типа флюорита при небольшой концентрации допантов.^{62,63} Методом EXAFS обнаружено уменьшение

Таблица 1. Параметры кристаллических решеток (Å) фаз твердых растворов на основе CeO_2 и оксидов трехвалентных допантов $\text{MO}_{1.5}$.⁶¹

Содержание $\text{MO}_{1.5}$, мол.%	NdO _{1.5}	Sm _{1.5}	GdO _{1.5}	DyO _{1.5}	YbO _{1.5}	YO _{1.5}
10	—	5.412 F	5.407 F	5.401 F	5.390 F	5.397 F
20	5.437 F	5.422 F	5.412 F	5.400 F	5.379 F	5.393 F
30	5.452 F	5.432 F	5.417 F	5.397 F	5.368 F	5.389 F
40	5.467 F	5.439 F	5.420 C	5.394 F	5.355 F	5.382 F
45	—	—	—	—	5.350 F	—
50	5.478 F	5.443 C	5.420 C	5.386 F	5.344 F (+C)	5.373 F
60	5.491 C	5.448 C	5.419 C	5.379 C	5.346 F(+C)	5.361 F
65	—	—	—	—	—	5.354 C
70	5.502 C	5.453 C	5.416 C	5.367 C	—	5.343 C
75	5.506 C	—	—	—	—	5.337 C
80	C+A	5.455 C	5.412 C	5.355 C	5.230 C (+F)	5.328 C
85	—	—	—	—	—	5.318 C
90	C+A	5.455 C	5.405 C	5.340 C	5.230 C	5.310 C
95	F	5.454 C	5.401 C	5.330 C	5.222 C	5.300 C
97.5	—	—	—	—	—	5.295 C

Примечание. Приняты следующие обозначения: F — кубическая фаза типа флюорита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), C — кубическая фаза С-типа (пр. гр. $Ia3$), А — гексагональная фаза (пр. гр. $P321$); в скобках указана примесь соответствующей фазы.

длин связей М—О в первой координационной сфере для ряда редкоземельных ионов (от Gd^{3+} до Nd^{3+}) по мере повышения содержания допанта на фоне систематического увеличения параметра решетки (по данным рентгенофазового анализа, РФА) (рис. 3,а). Возможной причиной этого противоречия могут быть локальные отклонения от симметрии $Fm\bar{3}m$, а именно уменьшение координационного числа катионов ближнего окружения (Near Neighbor, NN) и появление кислородных вакансий с увеличением содержания допанта. Чтобы согласовать экспериментальные данные EXAFS и РФА в комбинированной модельной структуре, Kraunis и соавт.,⁶⁴ используя моделирование с помощью обратного метода Монте-Карло на основе эволюционного алгоритма, подтвердили бимодальное распределение длин связей Се—О и М—О в первой и Се—М во второй координационных оболочках для растворов $\text{CeO}_2\text{—Sm}_2\text{O}_3$ и $\text{CeO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ при содержании допантов соответственно 5 и 10 мол.%. Вследствие такой асимметрии ближайшие позиции неэквивалентны для перескока кислородной вакансии.

Оценить концентрацию кислородных вакансий в допированном CeO_2 , а также получить информацию об образовании их ассоциатов с катионами можно с применением спектроскопии комбинационного рассеяния (КР).⁶⁵ Структура недопированного CeO_2 описывается единичной рамановской модой T_{2g} на частоте 465 см^{-1} , соответствующей симметричным колебаниям атомов кислорода вблизи неподвижных катионов.⁶⁶ Анализируя спектры, полученные для твердого раствора $\text{CeO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$, Schmitt и соавт.,⁶⁷ наряду со сдвигом основной моды в область более низких частот, отметили появление дополнительных мод на частотах 250, ~550 и 600 см^{-1} при невысоких концентрациях допанта (на рис. 3,б указаны как Δ_{250} , Δ_{550} и Δ_{600}). Авторы отметили, что активизация этих мод вызвана понижением локальной симметрии благодаря присутствию кислородных вакансий. При содержании допанта >20 мол.% на частоте 370 см^{-1} регистрируется дополнительная мода, совпадающая с T_g -модой Gd_2O_3 , которая отражает возникновение упорядоченности кислородных вакансий с формированием структуры, подобной структуре биксбиита (рис. 3,с). Пред-

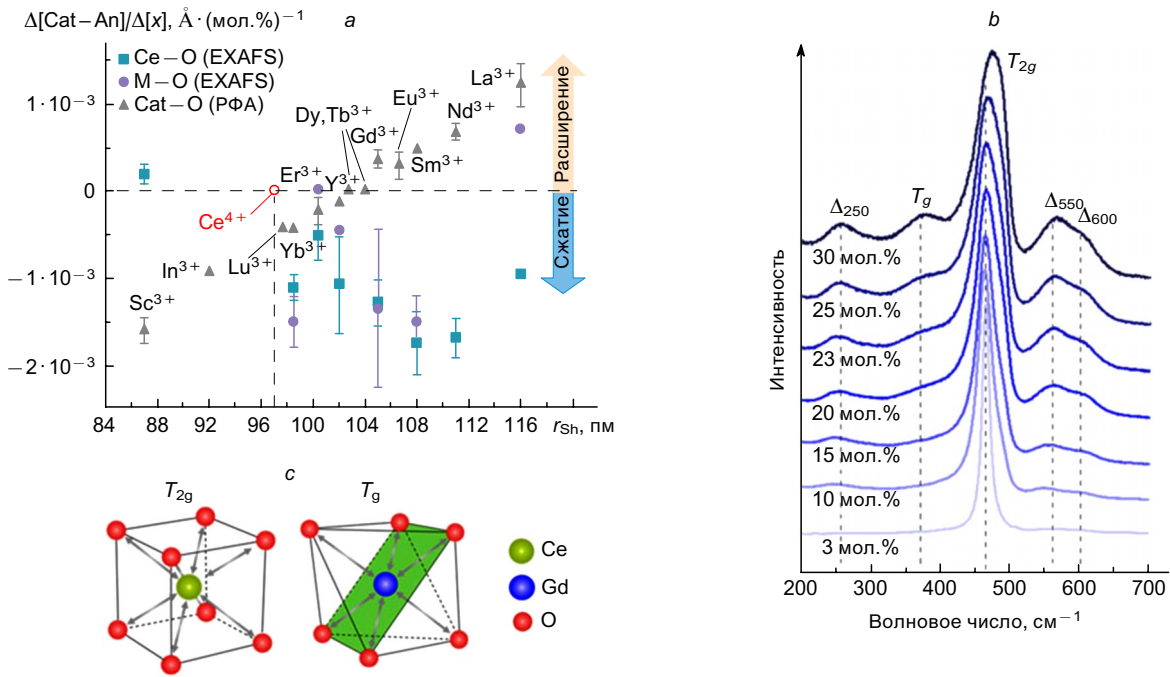


Рис. 3. Обобщенные данные методов EXAFS и РФА по изменению длин связей катион–анион ($\Delta\text{Cat} - \text{An}$) при допировании CeO_2 трехвалентными элементами (M) в зависимости от их эффективного ионного радиуса по Шеннону (r_{Sh}) в восьмикоординационном окружении (a);⁴⁷ спектры КР, полученные для системы $\text{CeO}_2 - \text{Gd}_2\text{O}_3$ в интервале концентраций допанта от 3 до 30 мол.% (b),⁶⁷ и катион-анионные связи, отвечающие рамановским модам T_{2g} и T_g соответственно в структурах флюорита и биксбиита (c).⁶⁷ Рисунки b и c публикуются с разрешения издательства American Chemical Society.

ставляет интерес использовать возможности спектроскопии КР для исследований *in situ* свойств CeO_2 -электролитов в условиях работы ТОТЭ.⁶⁸

Значение критического радиуса для двухвалентных ионов составляет 1.106 \AA .⁵⁸ Растворимость двухвалентных допантов в решетке флюорита CeO_2 намного ниже, чем трехвалентных.⁵¹ Так, Yahiro и соавт.⁶⁹ установили, что растворимость Sr^{2+} и Ca^{2+} в CeO_2 составляет ~ 8 и 23 мол.% соответственно; с Ba^{2+} и Mg^{2+} твердые растворы не образуются. Высокая растворимость Ca^{2+} подтверждается результатами Thangadurai и Корр,⁷⁰ которые предложили метод получения твердого раствора $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-\delta}$ с концентрацией допанта до 20 мол.% при температуре прокаливания $\leq 400^\circ\text{C}$. Júnior и соавт.⁷¹ и Anjaneya и соавт.⁷² свидетельствуют о появлении пиков SrCeO_3 на рентгенограммах и спектрах КР твердого раствора $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_{2-\delta}$, полученного с применением цитратного и гидротермального методов, уже при содержании допанта > 5 мол.%. В работе Milliken и соавт.⁷³ исследована растворимость Sr^{2+} в CeO_2 при проведении твердофазного синтеза в различных средах, а также устойчивость твердого раствора в условиях градиента электрохимического потенциала. Показано, что предел растворимости 10 мол.% достигается как на воздухе, так и в атмосфере $\text{H}_2 + 3\% \text{ H}_2\text{O}$ при 1000°C ; согласно данным РФА, полученные материалы однофазны. Вместе с тем при испытании электролита с 10 мол.% Sr^{2+} в ТОТЭ при длительной выдержке (> 1000 ч) при 750°C было обнаружено выпадение «паразитных» фаз SrO , $\text{Sr}(\text{OH})_2$, SrCO_3 на границе электролит/анод, что стало причиной существенного снижения производительности элемента. Авторы отметили уменьшение химического расширения электролита во влажном водороде с увеличением содержания допанта. Так, материалы с 4, 10 и 35 мол.% Sr^{2+} при 1000°C демонстрируют расширение на 2.3, 2.0 и 0.5% (1.5% для $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (GDC20)).

Как показали эксперименты,⁴³ твердые растворы в системе $\text{CeO}_2 - \text{BaO}$ не образуются. Для состава

$0.5 \text{ CeO}_2 - 0.5 \text{ BaO}$ методом РФА зафиксировано образование церата BaCeO_3 . Однако, как отметили авторы, наблюдаемый рост электропроводности с повышением в системе содержания бария до 10 мол.% может быть связан с небольшой растворимостью данного элемента в решетке флюорита с образованием зернограничных мозаичных структур. Твердых растворов в системе $\text{CeO}_2 - \text{MgO}$ не обнаружено, однако MgO используют как спекающую и упрочняющую добавку к электролитам на основе CeO_2 .⁷⁴ В качестве модифицирующих добавок применяют Al_2O_3 и TiO_2 , также ограниченно растворимых в структуре флюорита.^{75, 76}

Для создания газоплотной керамики на основе CeO_2 из порошков, полученных традиционным методом твердофазного синтеза, требуются температуры $> 1600^\circ\text{C}$. С увеличением радиуса допанта и его концентрации необходимы более высокие температуры спекания. Наряду с использованием высокодисперсных, активных к спеканию материалов, полученных химическими методами, применяют различные спекающие добавки, в частности оксиды переходных металлов, которые позволяют понизить температуру спекания на $100 - 300^\circ\text{C}$.⁷⁷⁻⁸⁰ Используют также V_2O_5 (см.⁸¹) и соли щелочных элементов.⁸² Предложены различные механизмы ускорения спекания при введении таких добавок:

— жидкофазное спекание с образованием жидкой фазы добавка–электролит на границах зерен, способствующей быстрому массопереносу и получению плотной структуры при относительно низких температурах;⁸¹

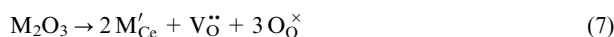
— механизм «вязкого течения» с образованием на поверхности частиц электролита аморфных пленок, уменьшающих трение между ними.⁸³ Кроме упрочняющих свойств такие добавки могут улучшать электрические свойства материалов, нейтрализуя примеси SiO_2 на границах зерен (так называемый Scavenging Effect).⁸⁴

В ряде работ обнаружено, что допирование переходными металлами (Co , Ni , Cu , Fe) может приводить к уменьшению поляризации кислородных электродов в контакте с CeO_2 -

электролитом, что обусловлено увеличением скорости обмена кислорода благодаря высокой электронной проводимости р-типа на поверхности электролита.^{84,85} Подобное явление наблюдали также и для GDC20, допированного празеодимом (2 мол. %); катионы празеодима одновременно увеличивают электронно-дырочный перенос и действуют как каталитически активные центры.⁸⁶ Введение добавок переходных металлов даже в небольших количествах (2 мол. %) приводит к появлению в электролите электронной проводимости р-типа на воздухе, однако ее значение уменьшается с понижением температуры (числа переноса ионов 0.89 и 0.99 при 1000 и 650°C соответственно).⁷⁹

2.2.2. Ионная проводимость в допированном CeO₂. Факторы, влияющие на общую и объемную проводимость в окислительных средах

Уравнение реакции образования примесных дефектов при допировании оксидом трехвалентного элемента в обозначениях Крёгера – Винка имеет следующий вид:



При высоких значениях парциального давления кислорода концентрация собственных дефектов в CeO₂ мала, поэтому концентрация дефектов и электрические свойства определяются содержанием допанта

$$[V\ddot{O}] = \frac{1}{2}[M'_{Ce}] \quad (8)$$

Ионная проводимость (σ_{ion}) чистого кислород-ионного проводника описывается уравнением

$$\sigma_{\text{ion}} = [V\ddot{O}]N_Oq_{\text{ion}}\mu_{\text{ion}} \quad (9)$$

где $[V\ddot{O}]$ — мольная доля фракции подвижных кислородных вакансий в кислородной подрешетке, N_O — число «кислородных» мест в единице объема, q_{ion} — заряд иона кислорода, μ_{ion} — его подвижность.

Проводимость в кислород-ионных проводниках является термически активируемым свойством. Эмпирическая температурная зависимость электропроводности допированных оксидов типа флюорита имеет вид⁴⁴

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (10)$$

где σ_0 — предэкспоненциальный фактор, E_a — энергия активации электропроводности. В рамках простейшей теории случайных блужданий электропроводность по вакансионному механизму можно представить следующим образом:

$$\sigma T = A \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \quad (11)$$

Здесь A — предэкспоненциальный множитель, ΔH_m — изменение энтальпии в результате переноса ионов кислорода.

Для решетки типа флюорита уравнение Аррениуса для электропроводности

$$\sigma T = \frac{q_V^2}{k} [V\ddot{O}] N_O a^2 \nu_O \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \quad (12)$$

где q_V — заряд кислородной вакансии, a — расстояние перескока иона кислорода, ν_O — частота перескоков иона кислорода, ΔS — изменение энтропии. Важно отметить, что в этом уравнении $[V\ddot{O}]$ — концентрация подвижных кислородных вакансий, непосредственно участвующих в переносе заряда.

Особенностью твердых растворов на основе CeO₂ является то, что в результате деформации решетки при допировании кислородные вакансии могут взаимодействовать с катионом допанта с образованием локальных структур $(M'_{Ce} - V\ddot{O} - M'_{Ce})^\times$ и $(M'_{Ce} - V\ddot{O})'$, и потребуется дополнительная энергия для их высвобождения из подобных кластеров для участия в переносе. Энергия связи в данных структурах обусловлена главным образом кулоновским взаимодействием, но также включает составляющую, связанную с релаксацией решетки вокруг дефекта, которая зависит от природы допанта. Таким образом, в низкотемпературном интервале энергия активации ионной проводимости кроме миграционной энтальпии (ΔH_m) содержит дополнительную компоненту (ΔH_a), относящуюся к образованию ассоциаций вакансий с катионами.

Jung и соавт.⁸⁷ на аррениусовской зависимости электропроводности $(CeO_2)_{1-x}(SmO_{1.5})_x$ от температуры $\ln(\sigma T) - 1000/T$ выделили линейные участки с разным наклоном, пересекающиеся при некоторой критической температуре T_c (рис. 4,а). Ниже T_c происходит захват подвижных кислородных вакансий в упорядоченные кластеры с катионом допанта, выше T_c все кислородные вакансии являются подвижными. Модифицируя уравнение (12), для расчета электропроводности на выделенных участках авторы предложили следующие уравнения:

для $T < T_c$

$$\ln(\sigma T) = \ln\left(A'' \exp\frac{\Delta H_a}{kT_c}\right) - \frac{\Delta H_m + \Delta H_a}{kT} \quad (13)$$

для $T > T_c$

$$\ln(\sigma T) = \ln A'' - \frac{\Delta H_m}{kT} \quad (14)$$

где

$$A'' = \left(\frac{q_V^2}{k}\right) [V\ddot{O}] N_O a^2 \nu_O \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \quad (14a)$$

При температурах ниже критической предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса и энергия активации общей проводимости имеют дополнительный член, связанный с образованием ассоциаций вакансий. Значения T_c в зависимости от концентрации допанта изменяются в интервале от 591 до 673°C (минимум при концентрации допанта

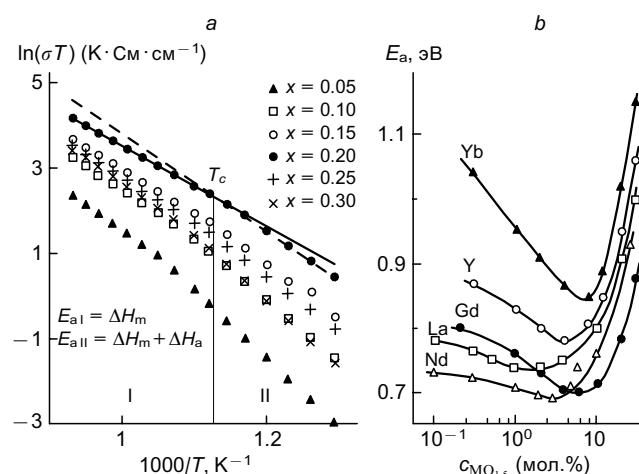


Рис. 4. Аррениусовские зависимости электропроводности $(CeO_2)_{1-x}(SmO_{1.5})_x$ (а) (представлены области с различными энергиями активации⁸⁷ и зависимости энергии активации ионной проводимости твердых растворов CeO₂ – M₂O₃ от концентрации допантов (б).⁸⁸

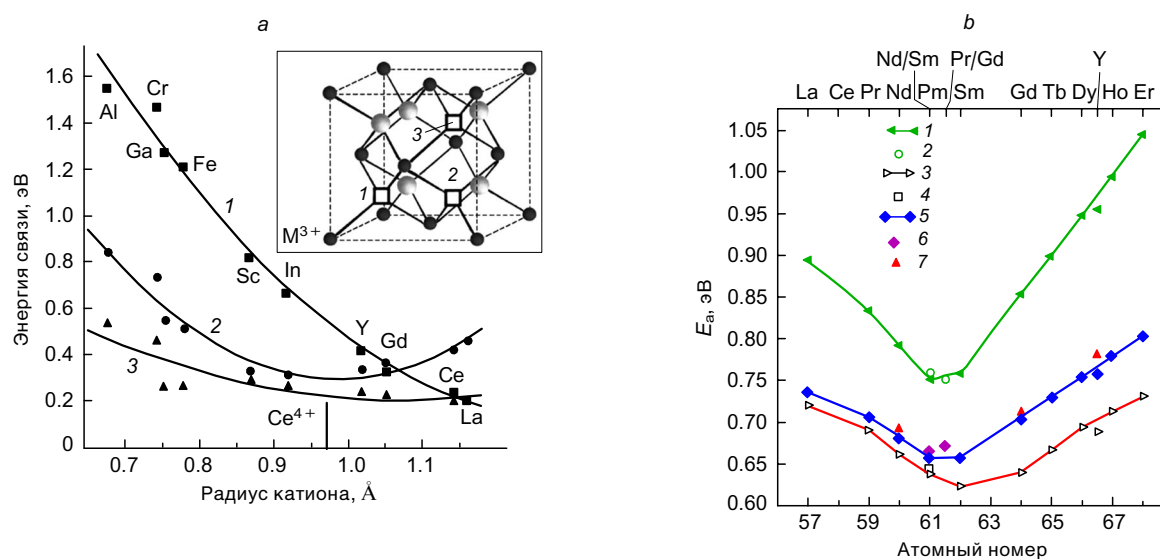


Рис. 5. Теоретические зависимости энергии связи катиона допанта с кислородными вакансиями первого (1), второго (2) и третьего (3) порядка — соответственно точки 1, 2, 3 на врезке (а),⁸⁹ а также зависимости энергии активации ионной проводимости от атомного номера допанта (4.2 мол.%) — рассчитанная для вакансий первого порядка (выделена зеленым цветом), изолированных дефектов (выделена красным цветом), усредненная эффективная при $E_m = 0.5$ эВ (выделена синим цветом) и экспериментальные значения (b). b: 1 — ближайший сосед M^{3+} , 2 — ближайший сосед M^{3+} (Nd/Sm или Pr/Gd), 3 — изолированный ион M^{3+} , 4 — изолированный ион M^{3+} (Nd/Sm или Pr/Gd), 5 — эффективное среднее значение, 6 — эффективное среднее значение (Nd/Sm или Pr/Gd), 7 — экспериментальные значения. Рисунок a публикуется с разрешения издательства Elsevier, рисунок b построен авторами обзора по данным работ^{88, 91}.

$x = 0.20$). Максимум проводимости ($0.56 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 800°C) и минимум E_a (0.82 эВ) и ΔH_a (0.18 эВ) также соответствуют $x = 0.20$.

Faber и соавт.⁸⁸ рассчитали из экспериментальных данных ΔH_a для ряда трехвалентных допантов, наименьшие значения получены для Nd^{3+} (0.23 эВ), La^{3+} (0.29 эВ) и Gd^{3+} (0.32 эВ). Зависимости E_a достигают минимума при концентрации допанта $\sim 3\text{--}8$ мол. % (рис. 4, b). Наличие минимума объясняется тем, что при высокой концентрации допанта образуются больше нейтральных димеров $(M'_{\text{Ce}} - V\ddot{\text{O}} - M'_{\text{Ce}})^{\times}$, энергия связи значительно увеличивается, что приводит к падению проводимости и резкому повышению энергии активации.

Результаты расчетов энергии образования ассоциатов вакансий, проведенных группой Minervini с соавт.,⁸⁹ представлены на рис. 5, a. Авторы рассматривали взаимодействия ближнего (NN, точка 1 на врезке рис. 5, a) и дальнего порядка (Next Near Neighbor (NNN), точки 2 и 3 на врезке). Согласно полученным данным, катионы с ионным радиусом меньше радиуса Gd^{3+} предпочтительно взаимодействуют с вакансиями в первом окружении, в то время как катионы с большим ионным радиусом показывают противоположную тенденцию; минимум взаимодействия в двух сферах соответствует Gd^{3+} . Минимум энергии связи для Gd^{3+} (0.17 и 0.26 эВ для NN и NNN) получен Butler и соавт.⁹⁰ путем вычислений с использованием обобщенной процедуры Мотта–Литтлтона. Среди двухвалентных допантов более высокие энергии связи наблюдали для Ca^{2+} (1.08 и 1.58 эВ) и Mg^{2+} (1.23 и 1.86 эВ). На основе квантовомеханических расчетов *ab initio* с учетом NN- и NNN-взаимодействий Andersson и соавт.⁹¹ установили минимум энергии связи для Pm^{3+} (0.02 эВ), для данного допанта отмечен также минимум энергии активации ионной проводимости (рис. 5, b). Расчеты были проведены для двух крайних случаев — для NN-катионов и катионов в отсутствие вакансии в ближайшем окружении (изолированных), что возможно при концентрации допанта 4.2 мол. %. Продемонстрировано хорошее соответствие полученных результатов данным экс-

перимента с аналогичным содержанием допантов.⁸⁸ Показано, что системы с двойным допированием (Nd и Sm, Pr и Gd) имеют более низкие значения энергии связи, приближающиеся к оптимальным, полученным для Pm^{3+} .

Керамические электролиты представляют собой поликристаллические компакты, проводимость которых определяется объемным (σ_g) и зернограничным (σ_{gb}) вкладом, которые измеряют методом импедансной спектроскопии на переменном токе. Данные импедансной спектроскопии можно интерпретировать в рамках различных моделей, из которых блочная модель (Brick-Layer Model, BLM) является наиболее распространенной.^{92–94} Модель представляет собой зерна кубической формы с длиной ребра d_g , разделенные тонкой межзеренной границей толщиной δ_{gb} (рис. 6, a). Для керамики с размером зерна $\sim 1\text{--}2$ мкм и высокорезистивными границами зерен применяют классическую блочную модель (S-BLM),^{78, 94} в соответствии с которой рассматривают прохождение тока через объем и границу зерна перпендикулярно ее поверхности. Для фитинга спектров импеданса применяют эквивалентную схему, представляющую собой последовательное соединение контуров (включающих сопротивление (R) и емкость (C)) $R_g C_g$ и $R_{gb} C_{gb}$ (схема 1 на рис. 6, b). Используя значения сопротивлений и характеристических емкостей, полученные из фитинга спектров, и зная геометрические размеры образца, можно рассчитать электропроводность в объеме и на границах зерен, а также оценить толщину межзеренной границы.⁷⁸

Для наноразмерной керамики, у которой границы зерен и зерна имеют сравнимые размеры, необходимо принимать во внимание параллельный путь протекания тока вдоль границ зерен. Таким образом, используется модель SP-BLM, состоящая из последовательных контуров $R_g C_g$ и $R_{gb} C_{gb}$, соединенных параллельно с контуром $R_{gb} C_{gb}$ (схема 2 на рис. 6, b).^{78, 95} Чтобы было удобно различать проводимость вдоль и поперек границ зерен, предложена модифицированная модель (SP'-BLM)⁹⁶ (схема 3 на рис. 6, b).

Далеко не всегда в спектрах поликристаллических электролитов можно выделить два четко разрешенных контура,

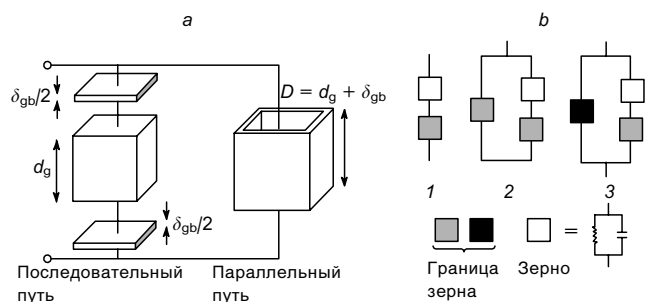


Рис. 6. Блочная модель объемной и зернограничной проводимости поликристаллических материалов (а) и эквивалентные схемы для описания спектров импеданса в рамках блочной модели с учетом асимметрии транспортных свойств вдоль (квадраты серого цвета) и поперек (квадраты черного цвета) границ зерен (б).⁹³ 1 — $d_g \gg \delta_{gb}$, 2 — $d_g \approx \delta_{gb}$, 3 — $d_g \approx \delta_{gb}$. Публикуется с разрешения издательства Springer Nature.

соответствующих объему зерна и его границе. Для описания поведения таких материалов применяют теорию эффективной среды Максвелла–Вагнера, универсальную модель вложенного куба и т.п.^{93,97} Описание эквивалентных схем, относящихся к моделям, в которых границы зерен, в отличие от блочной модели, не рассматривают в качестве отдельной фазы, содержащей стекловидные примеси, приведено в работе van Herle с соавт.⁹² В представленных авторами моделях контакт зерно–зерно трактуется как блокирующая или частично блокирующая зона, в которой затруднения к ионному переносу возникают вследствие образования пространственного заряда из-за неравновесного распределения точечных дефектов на границе и в объеме зерна.

Обоснование выбора допанта для достижения максимальной объемной проводимости в ранних работах было основано на методологии, предложенной Kilner и Brook.⁹⁸ Максимум проводимости ожидается для допанта, введение которого создает минимум упругих напряжений в решетке, при этом разность между радиусом иона допанта (r_d) и критическим радиусом (r_c) должна стремиться к нулю

$$|r_d - r_c| \rightarrow 0$$

Теоретическое значение r_c , рассчитанное из эмпирических зависимостей, согласно Kim,⁵⁸ равно 1.038 Å. Минимум $|r_d - r_c|$ соответствует катиону Gd^{3+} , следовательно, для

данного допанта могут быть достигнуты максимальные значения проводимости. Действительно, анализ данных разных исследовательских групп по проводимости электролитов на основе CeO_2 при 400°C показал, что для допанта Gd^{3+} достигаются наиболее высокие значения проводимости (рис. 7,а).^{99–111} Для определения радиуса «идеального допанта» при рабочих температурах ТОТЭ Omap и соавт.⁹⁹ провели высокотемпературные эксперименты с целью изучения структуры ряда CeO_2 -электролитов и получили значение $r_d = 1.0252$ Å, которому при 500°C соответствует минимальная разность параметров решетки допированного и недопированного образцов (рис. 7,б). В данном случае значение такого радиуса соответствует Dy^{3+} , однако наибольшие значения объемной проводимости установлены для $Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{1.95}$ (NDC10) (7.25 мСм·см⁻¹) и CeO_2 , со-допированного Nd^{3+} и Sm^{3+} ($Ce_{0.9}(Sm_{0.5}Nd_{0.5})_{0.1}O_{1.95}$ (SNDC10)) (7 мСм·см⁻¹).

В недавней работе Koettgen и соавт.¹¹² для расчета ионной проводимости предложен метод, основанный на сочетании вычислений в рамках теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) и кинетического метода Монте-Карло. Была рассмотрена миграция вакансий между двумя соседними тетраэдрическими кислородными позициями в решетке в направлении (100). При движении вакансии должна преодолеть барьер миграции, образуемый энергией связи двух катионов (рис. 8,а). В данном подходе энергию миграции анализировали с точки зрения симметрии/асимметрии прыжков вакансий в прямом и обратном направлениях — случаи, обозначенные авторами соответственно как «блокирование» (blocking) и «захват» (trapping). «Захват» описывает влияние ассоциации ионов допанта и кислородных вакансий на энергию миграции. Энергетический барьер для перескока вакансии в допированном CeO_2 выше, чем в недопированном, в то же время обратный перескок энергетически более выгоден (асимметрия). Эффект «блокирования» связан с повышением энергетического барьера в целом для прыжка (как в прямом, так и в обратном направлении) вследствие присутствия допантов в решетке. Результаты представлены на рис. 8,б–д. Эффект «блокирования» определяет концентрацию допанта, при которой достигается максимум ионной проводимости, а эффект «захвата» — значение максимально достижимой проводимости.

Энтальпия активации ионной проводимости увеличивается с повышением энергетического барьера Ce–M и

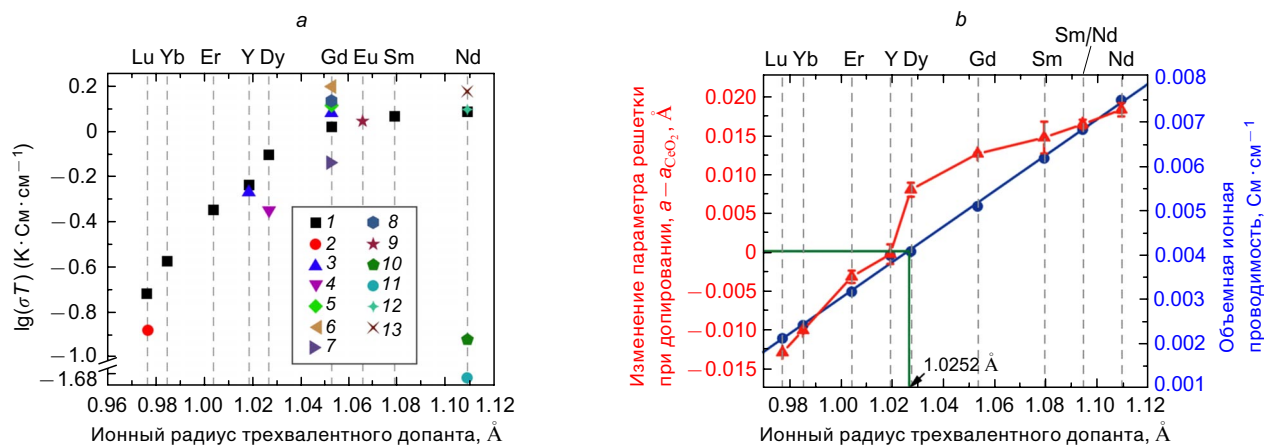


Рис. 7. Значения объемной проводимости (а)¹¹² и изменение параметра решетки при допировании в зависимости от радиуса допанта (б).⁹⁹ а: концентрация допанта 10 мол.%, $T = 400^\circ C$, данные работ — 1,⁹⁹ 2,¹⁰⁰ 3,¹⁰¹ 4,¹⁰² 5,¹⁰³ 6,¹⁰⁴ 7,¹⁰⁵ 8,¹⁰⁶ 9,¹⁰⁷ 10,¹⁰⁸ 11,¹⁰⁹ 12,¹¹⁰ 13 (см.¹¹¹); б: концентрация допанта 10 мол.%, $T = 500^\circ C$. Рисунок а публикуется с разрешения издательства Royal Society of Chemistry, рисунок б — издательства American Ceramic Society.

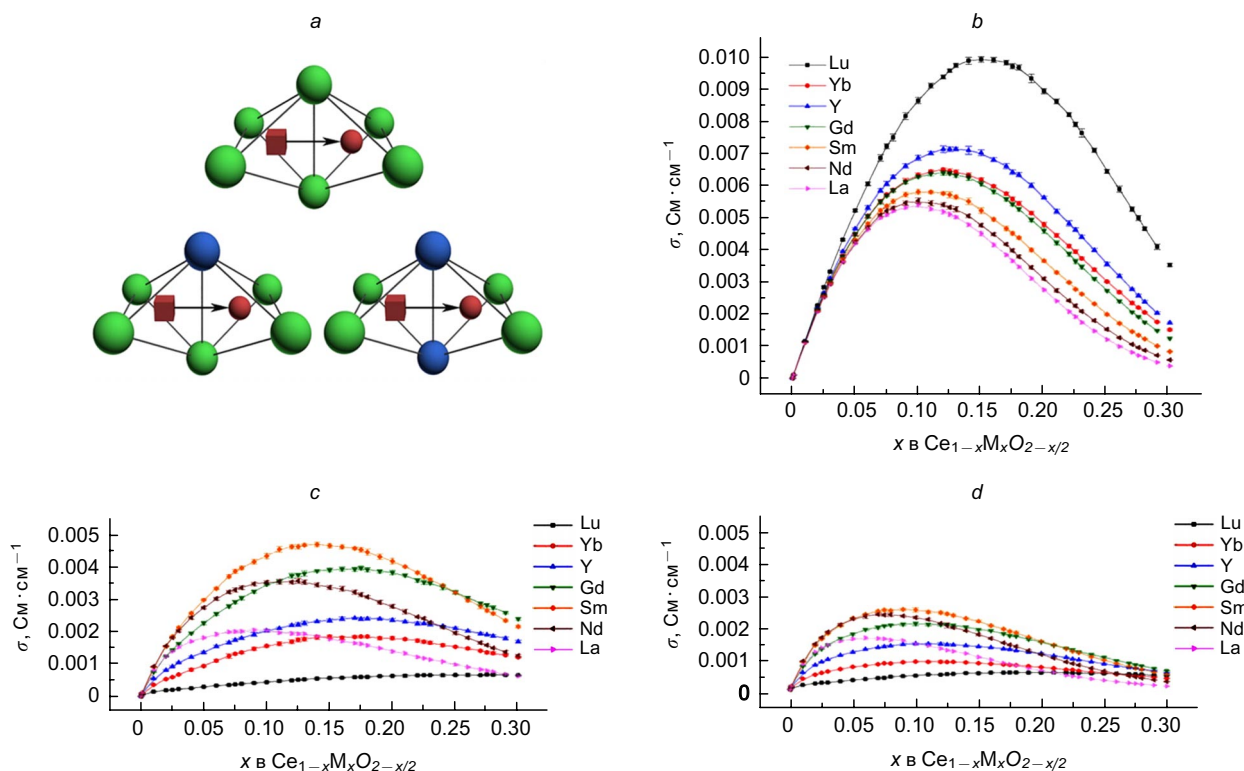


Рис. 8. Возможные барьеры для миграции кислородных вакансий в CeO_2 , допированном редкоземельным элементом, — $\text{Ce}-\text{Ce}$, $\text{Ce}-\text{M}$, $\text{M}-\text{M}$ (*a*) и теоретические концентрационные зависимости ионной проводимости, полученные при 500°C , с учетом только блокирования (*b*), с учетом только захвата (*c*) и с учетом эффекта блокирования и захвата вакансий (*d*).¹¹² На рис. *a* ионы церия выделены зеленым цветом, ионы РЗЭ (M) — синим, ионы кислорода и вакансии — фиолетовым (соответственно шары и кубы). Публикуется с разрешения издательства Royal Society of Chemistry.

концентрации допанта. Катионы среднего размера (самария и неодима) имеют минимальные энthalпии активации. Вследствие этого расчетные энергии активации ионной проводимости выше, чем получаемые в экспериментах, поскольку не рассматривается влияние зернограничных эффектов. Различия энthalпий активации в высоко- и низкотемпературной областях незначительны.

2.2.3. Зернограничная проводимость.

Влияние микроструктуры и концентрации допантов

Общепринято, что из-за присутствия примесей и образования на границах зерен стекловидных фаз на основе SiO_2 зернограничный вклад проводимости меньше объемного вклада ($\sigma_{\text{gb}} < \sigma_{\text{g}}$) и имеет более высокую энергию активации, а следовательно, может оказывать определяющее влияние на проводимость электролитов в низкотемпературном интервале. Кроме того, σ_{gb} зависит и от концентрации допанта. В качестве примера рассмотрим концентрационную зависимость зернограничной проводимости в системах $\text{CeO}_2-\text{GdO}_{1.5}$ с высоким и низким содержанием примесей. Для электролита с высоким содержанием примесей общая проводимость лимитируется низкой зернограничной проводимостью до достижения максимума при содержании допанта 20 мол.% (GDC20) (рис. 9, *a*).¹¹³ Зернограничная проводимость достигает максимума при 25 мол.% допанта. Объемная проводимость материала максимальна при 10 мол.% допанта и далее снижается. Таким образом, при низкой температуре (500°C) $\sigma_{\text{tot}} < \sigma_{\text{g}}$ во всем концентрационном интервале. Для системы с небольшим уровнем примесей вклад сопротивления границ зерен (R_{gb}) становится несущественным при концентрации допанта 10 мол.% $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC10), при этом достигаются высокие зна-

чения общей проводимости ($9.5-54.4 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$ при $500-700^\circ\text{C}$). Доля R_{gb} несущественна уже при температуре $\sim 400^\circ\text{C}$, в то время как для GDC10 и GDC20 с высоким содержанием примесей R_{gb} вносит заметный вклад вплоть до температур 1000 и 700°C соответственно (рис. 9, *b*).

Hong и соавт.¹¹⁴ исследовали влияние микроструктуры и концентрации (3–21 мол.%) ряда трехвалентных допантов (Dy^{3+} , Er^{3+} , Gd^{3+} , Ho^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} и Yb^{3+}) на величины σ_{gb} и σ_{g} . Было показано, что сопротивление границ зерен обратно пропорционально радиусу допанта. Парциальные значения σ_{gb} и σ_{g} возрастают с увеличением содержания допанта, однако при этом энергия активации объемной проводимости меньше энергии активации зернограничной проводимости, особенно при низких содержаниях допантов. Вклад сопротивления границ зерен в общее сопротивление уменьшается с повышением концентрации допанта. Исследования микроструктуры образцов не подтвердили наличия стекловидных фаз, однако для образцов с Er^{3+} обнаружено снижение концентрации допанта на границах зерен; для образцов с Dy^{3+} концентрация катионов допанта как в объеме, так и на границах зерен была одинаковой.

Tschöpe и соавт.,¹¹⁵ исследуя блокирующее влияние границ зерен в электролитах с содержанием допантов (Y, Gd, La) от 0.1 до 27 мол.%, показали, что при низких концентрациях допантов σ_{g} превышает σ_{gb} на 4 порядка, различие существенно снижается с увеличением концентрации допанта > 10 мол.%. Авторы продемонстрировали удовлетворительное совпадение результатов эксперимента с теоретическими зависимостями, полученными вычислением в рамках разработанной ими модифицированной модели пространственного заряда с учетом неравновесного распределения точечных дефектов. Энthalпия образования кислородных вакансий на границах зерен меньше, чем в объеме, поэтому

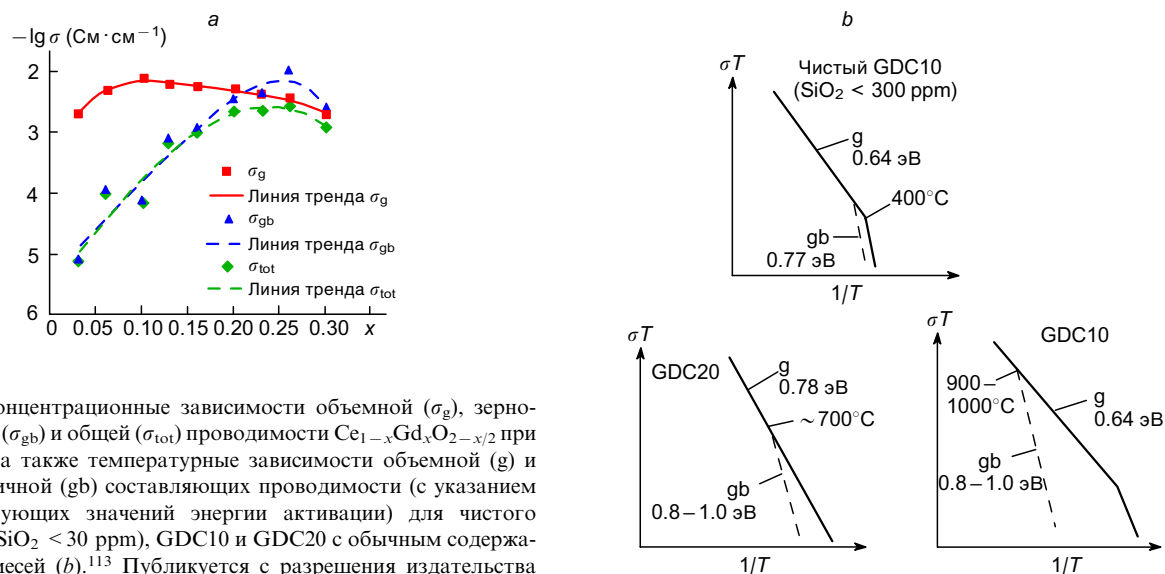


Рис. 9. Концентрационные зависимости объемной (σ_g), зернограничной (σ_{gb}) и общей (σ_{tot}) проводимости $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$ при 500°C (a), а также температурные зависимости объемной (g) и зернограничной (gb) составляющих проводимости (с указанием соответствующих значений энергии активации) для чистого GDC10 (с $\text{SiO}_2 < 30 \text{ ppm}$), GDC10 и GDC20 с обычным содержанием примесей (b).¹¹³ Публикуется с разрешения издательства Elsevier.

концентрация вакансий на границах зерен увеличивается. Избыточный заряд оболочки зерна экранируется образующимся слоем пространственного заряда с характеристической толщиной λ (дебаевская длина), в котором аккумулируются электроны, а концентрация вакансий снижена. Следовательно, такой слой может блокировать ионную проводимость в электролите.¹¹⁶

Ряд работ (см., например,^{115, 117–121}) посвящен изучению влияния размерного фактора на проводимость границ зерен и соотношение ионной и электронной проводимости в недопированном и допированном CeO_2 и теоретическому моделированию поведения систем в рамках теории пространственного заряда. Рассмотрение данного вопроса важно, поскольку общеизвестны преимущества использования наноматериалов YSZ-электролитов.^{122, 123} Для субмикрометровых материалов на основе CeO_2 также установлены высокие значения ионной проводимости.^{124, 125} Например, в работе¹²⁵ показано, что проводимость границ зерен субмикрометрового YSZ-электролита, полученного методом испарения лазером, с уменьшением размера зерен в интервале $800\text{--}90 \text{ nm}$ увеличивается (в противоположность тенденции для микроразмерных материалов). Проводимость тонко-

пленочного (10 мкм) электролита на основе таких субмикрометровых порошков ($57 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$ при 900°C и $E_a \approx 1 \text{ эВ}$) практически соответствует проводимости монокристалла. Применение этого электролита в единичном ТОТЭ с несущим трубчатый электролитом толщиной 140 мкм позволило получить мощность $300\text{--}600 \text{ мВт}$ при $785\text{--}883^\circ\text{C}$ с достижением высоких значений OCV ($\sim 1.1 \text{ В}$).¹²⁶ Gorelov и соавт.,¹²⁷ исследуя образцы $\text{CeO}_2\text{--GdO}_{1.5}$, изготовленные тем же методом, при концентрации допанта $20 \text{ мол.}\%$ получили значения проводимости $127\text{--}170 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$ при 900°C и $E_a \approx 0.8 \text{ эВ}$, интервал изменения размеров зерна в образцах спеченной керамики составил $90\text{--}200 \text{ nm}$.

Тем не менее известно, что переход в размерную область порядка $1\text{--}10 \text{ nm}$ в допированном CeO_2 может сопровождаться усилением электронной проводимости n-типа за счет увеличения концентрации малых поляронов в приграничной области. Этот эффект наблюдается и в недопированном CeO_2 с примесями на уровне 1000 ppm (рис. 10, a).¹¹⁷ Преимущественно ионная проводимость наблюдается для материала на основе CeO_2 с размером зерен $> 1000 \text{ nm}$. По мере повышения концентрации акцепторного допанта происходит сдвиг области преимущественно ионной проводимости в

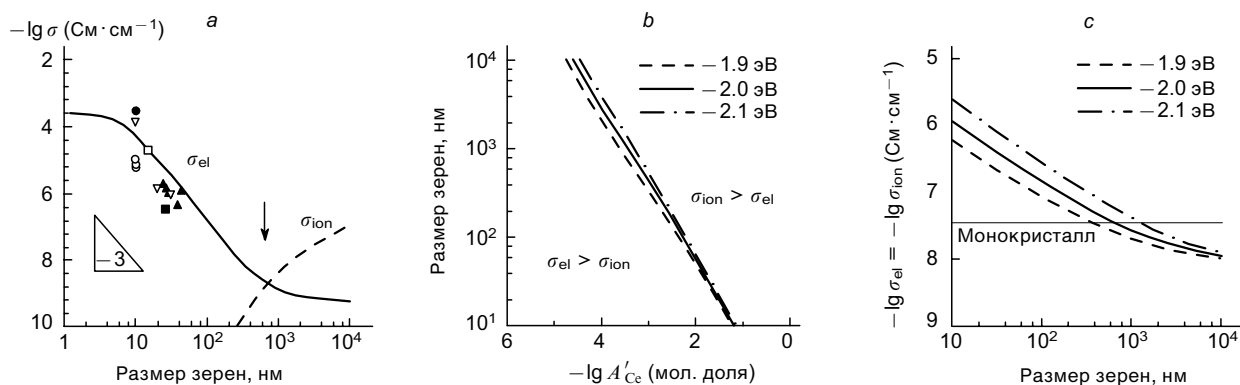


Рис. 10. Теоретические зависимости σ_{ion} и σ_{el} от размера зерен для CeO_2 с содержанием примесей 1000 ppm (показано соответствие экспериментальным данным, обозначенным разными точками) (a);¹¹⁷ граница электролитической области ($\sigma_{ion} = \sigma_{el}$) в допированном CeO_2 в зависимости от содержания допанта (b) и размеров зерен при концентрации допанта $10 \text{ мол.}\%$ (c). На рис. a угловой коэффициент -3 соответствует участку зависимости с экспериментальными точками; на рис. b и c при обозначении линий указаны значения разности энтальпий образования кислородных вакансий в объеме и на границе зерен. Данные приведены для $T = 500^\circ\text{C}$ и $p_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ атм}$.¹¹⁸ Публикуется с разрешения издательства Springer Nature.

сторону более мелких зерен (рис. 10, *b*).¹¹⁸ Так, для материала с содержанием допанта 10 мол.% в основном ионная проводимость наблюдается при размере зерна > 20 нм, что хорошо согласуется с данными Gogelov и соавт.¹²⁷ Смешанная кислород-ионная-электронная проводимость (при условии равенства σ_{ion} и σ_{el}) электролита с 10 мол.% допанта увеличивается на два порядка по мере уменьшения размера зерна (рис. 10, *c*), в то время как смешанная проводимость недопированного церия в наноразмерном и микрометровом состоянии отличается на 4 порядка. Распределения электронных и ионных носителей заряда в этом смешанном проводнике в упомянутых выше работах^{115, 117, 118} были получены путем численного решения трехмерного уравнения Пуассона–Больцмана в конечно-разностном приближении при разности энтальпий образования кислородных вакансий в объеме и на границе зерен 2.3 эВ. Они хорошо согласуются с экспериментальными данными по измерению проводимости и коэффициентов Зеебека для наноразмерного CeO_2 (ссылки на экспериментальные работы приведены в статье¹¹⁷). Полученные данные могут быть ориентиром при выборе методов синтеза и концентрации допантов для создания электролитов на основе CeO_2 с требуемыми электролитическими свойствами.

Среди обзорных работ следует отметить публикацию Gregoгу и соавт.,¹²⁸ в которой детально обсуждено влияние границ зерен на свойства различных кислород-ионных и протонных проводников, рассмотрены теоретические модели и практические подходы к увеличению зернограничной проводимости.

2.3. Восстановление CeO_2 -электролитов в анодном канале ТОТЭ как фактор, определяющий мощность элемента

Скорость электрохимических реакций в ТОТЭ во многом определяется внешними условиями функционирования элемента — температурой и разностью парциальных давлений кислорода в анодном и катодном пространстве. Если в катодном канале парциальное давление кислорода выбирается в интервале 0.21–1 атм, то в анодном канале создается восстановительная атмосфера ($p_{\text{O}_2} \approx 10^{-30}$ – 10^{-20} атм при 500–700°C и использовании влажного водорода в качестве топлива).¹¹³ В восстановительных условиях электролиты на основе CeO_2 характеризуются появлением парциальной электронной проводимости, значение которой зависит от внешних условий. Появление электронной составляющей проводимости в CeO_2 -электролите в восстановительной атмосфере связывают с образованием избытка кислородных вакансий (см. уравнение (1)), в результате образуются электронные дефекты — поляроны малого радиуса Ce'_{Ce} . При небольших отклонениях от стехиометрии (δ) в $\text{Ce}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{2-x/2-\delta}$, когда преобладают несвязанные двухзарядные кислородные вакансии, концентрация электронных дефектов определяется соотношением

$$[\text{Ce}'_{\text{Ce}}] = K_r(T)^{1/2} [\text{V}\ddot{\text{O}}]^{-1/2} p_{\text{O}_2}^{-1/4} \quad (15)$$

где K_r — константа реакции восстановления церия.

Если в условии электронейтральности

$$2[\text{V}\ddot{\text{O}}] = [\text{Ce}'_{\text{Ce}}] + [\text{M}'_{\text{Ce}}] \quad (16)$$

пренебречь концентрацией восстановленного церия по сравнению с концентрацией допанта, то упрощенное условие электронейтральности запишется следующим образом:

$$[\text{V}\ddot{\text{O}}] = \frac{1}{2} [\text{M}'_{\text{Ce}}] \quad (17)$$

Подставив правую часть равенства (17) в уравнение (15), получим зависимость концентрации электронных носителей от парциального давления кислорода для допированного CeO_2 в виде

$$[\text{Ce}'_{\text{Ce}}] = 0.5^{-1/2} K_r(T)^{1/2} [\text{M}'_{\text{Ce}}]^{-1/2} p_{\text{O}_2}^{-1/4} \quad (18)$$

Константа реакции восстановления церия (постоянная для данной температуры)

$$K_r(T) = [\text{Ce}'_{\text{Ce}}]^2 [\text{V}\ddot{\text{O}}]^{-1/2} p_{\text{O}_2}^{-1/4} \quad (19)$$

Так как $x = [\text{Ce}'_{\text{Ce}}]/2$, то при заданной температуре

$$K'_r = [2x]^2 p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad \text{и} \quad x \propto p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (20)$$

Кроме того,

$$K'_r = \exp\left(\frac{\Delta S_r}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_r}{kT}\right) \quad (20a)$$

где ΔS_r и ΔH_r — соответственно энтропия и энтальпия реакции восстановления церия. В предположении, что ΔS_r постоянна в рассматриваемом температурном интервале, температурная зависимость константы равновесия может быть записана следующим образом:

$$K'_r = K_r^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_r}{kT}\right) \quad (21)$$

Gogelov и соавт.¹²⁹ показали, что поведение парциальной электронной проводимости в GDC20 в области умеренных отклонений от стехиометрии удовлетворительно описывается зависимостью от $p_{\text{O}_2}^{-1/4}$ (рис. 11, *a*). В предположении что «плато» на зависимости общей проводимости соответствует ионной проводимости (электронный вклад пренебрежимо мал), электронная проводимость может быть вычислена разностным методом. Авторы считают, что данный метод достаточно корректен при высокой концентрации допанта, а с учетом подвижности электронов и кислородных вакансий он не вносит больших погрешностей в вычисление электронной проводимости. Полученные для GDC20 значения критического парциального давления кислорода $p_{\text{O}_2}^*$ (при котором $\sigma_{\text{ion}} = \sigma_{\text{el}}$) равны $10^{-22.5}$, 10^{-20} и 10^{-18} атм соответственно при 600, 700 и 800°C. Поскольку концентрация кислородных вакансий также зависит от парциального давления кислорода, согласно закону Вегарда, это приводит к $p_{\text{O}_2}^{-1/4}$ -зависимости параметров решетки; зависимость химического расширения GDC20, исследование которого авторы проводили методом дилатометрии, коррелирует с ходом зависимости электропроводности от $p_{\text{O}_2}^{-1/4}$ (см.¹²⁹). Расширение $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2.0-0.5y-\delta}$ при различных парциальных давлениях кислорода также было изучено с применением метода высокотемпературного РФА в работе Wang и соавт.¹³⁰ Показано, что аномальное расширение, вызванное восстановлением и появлением вследствие этого кислородных вакансий, наблюдается для допированных составов при температуре $> 600^\circ\text{C}$, в то время как для CeO_2 такое расширение наблюдается в области $> 700^\circ\text{C}$, что обусловлено более высокой энергией связи ионов кислорода в недопированном CeO_2 .

Разностным методом также были получены данные по электронной проводимости наноразмерного (33–73 нм) $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{1.925}$ (SDC15) в работе Souza и соавт.¹³¹ (рис. 11, *b*). Авторы отметили, что с уменьшением размера зерен электролита изменяется наклон зависимости $\lg\sigma_{\text{el}} - \lg p_{\text{O}_2}$ от $-1/4$ до $-1/6$, как у недопированного CeO_2 , однако при этом заметного сдвига $p_{\text{O}_2}^*$ в область низких давлений не наблюдается. В работе Pikalova¹³² максималь-

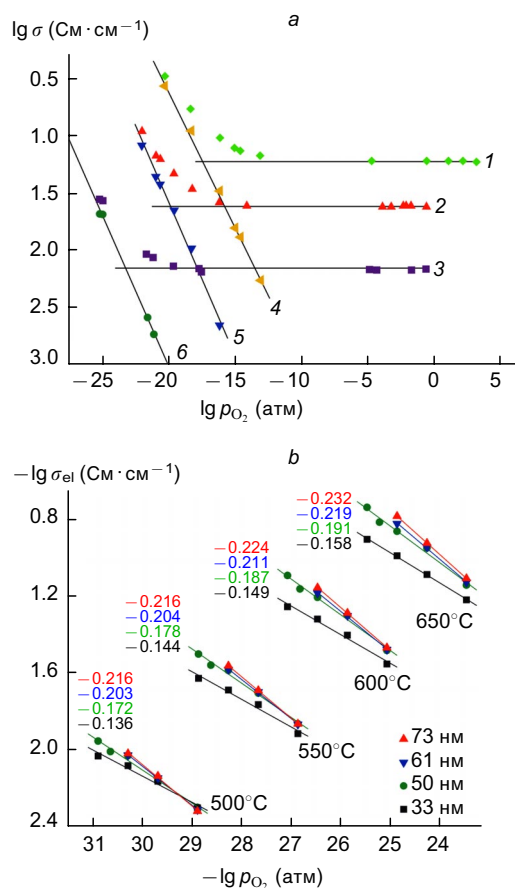


Рис. 11. Зависимость ионной (1–3) и электронной (4–6) проводимости GDC20 от парциального давления кислорода при температуре соответственно 700, 800 и 900°C (а) и зависимости электронной проводимости SDC15 (размер зерен 33–73 нм) от парциального давления кислорода в интервале температур 500–650°C (отрицательные числа — угловые коэффициенты соответствующих зависимостей) (б).¹³¹ Рисунок а публикуется с разрешения издательства Springer Nature, рисунок б — с разрешения IOP Publishing.

ное значения $p_{O_2}^* = 3.98 \cdot 10^{-22}$ атм получено для $CeO_2-SmO_{1.5}$ при концентрации допанта 30 мол.%, для $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (SDC20) при 750°C такое значение найдено равным $2.76 \cdot 10^{-21}$ атм.

Концентрационная и температурная зависимости $p_{O_2}^*$ для твердого электролита $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$, полученные в работе Kudo и Obayashi¹³³ с применением метода ЭДС, представлены в табл. 2. Для данной оксидной системы минимальное значение критического парциального давления в среднетемпературном интервале достигается при концентрации допанта 20 мол.% ($1.24 \cdot 10^{-18}$ атм, 700°C); в высокотемпературном интервале минимум $p_{O_2}^*$ получен при концентрации допанта 40 мол.%.

Navarro и соавт.¹³⁴ сравнили значения электронной проводимости, полученные ион-блокирующим методом, для GDC10 и GDC20, а также CeO_2 , допированного 18 мол.% гадолия и 2 мол.% празеодима. При 800°C получены значения σ_{el} (с аппроксимацией на $p_{O_2} = 1$ атм), равные $2.0 \cdot 10^{-4}$, $2.9 \cdot 10^{-4}$ и $1.5 \cdot 10^{-4}$ См·м⁻¹ соответственно. Из измерений зависимости $\sigma_{tot} - p_{O_2}$ разностным методом получены значения σ_{el} , равные $4.4 \cdot 10^{-4}$ (GDC10) и $1.7 \cdot 10^{-4}$ (GDC20). Различие результатов разных методов авторы объяснили тем, что в реальных системах имеются отклонения от $p_{O_2}^{-1/4}$ -зависимости, поскольку концентрация вакансий коррелирует с парциальным давлением кислорода.

Таблица 2. Зависимость критического парциального давления кислорода от концентрации допанта для твердого электролита $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$.¹³³

Концентрация допанта, мол.%	$p_{O_2}^*$ (атм) при температуре (°C)			
	700	750	800	850
10	$1.3 \cdot 10^{-16}$	$2.53 \cdot 10^{-15}$	$2.43 \cdot 10^{-14}$	$3.56 \cdot 10^{-13}$
20	$1.24 \cdot 10^{-18}$	$3.92 \cdot 10^{-17}$	$9.2 \cdot 10^{-16}$	$1.73 \cdot 10^{-14}$
30	$3.16 \cdot 10^{-18}$	$5.6 \cdot 10^{-17}$	$8.5 \cdot 10^{-16}$	$9.0 \cdot 10^{-15}$
40	$9.3 \cdot 10^{-18}$	$8.8 \cdot 10^{-17}$	$6.3 \cdot 10^{-16}$	$3.85 \cdot 10^{-15}$
50	$1.46 \cdot 10^{-15}$	$1.38 \cdot 10^{-14}$	$1.12 \cdot 10^{-13}$	$6.5 \cdot 10^{-13}$

Duncan и Wachsmann¹³⁵ разработали обобщенную модель функциональной зависимости концентрации дефектов от парциального давления кислорода для смешанных проводников со структурами флюорита и перовскита. Вместо пары доминирующих дефектов в области высоких, низких и средних парциальных давлений кислорода, рассматриваемых в упрощениях по методу Брауэра, авторы учитывали в уравнении электронейтральности триады дефектов и тем самым получили непрерывное описание зависимостей проводимости. Модель была успешно применена при рассмотрении ряда экспериментальных данных по проводимости и нестехиометрии.

Исследования устойчивости к восстановлению электролитов с рядом трехвалентных допантов (20 мол.%) и двухвалентного кальция (10–50 мол.%) методами ЭДС и термогравиметрии проведены Yahiro с соавт.^{136–138} (рис. 12,а). По данным авторов, наиболее стабильной среди исследованных систем с трехвалентным допантом является SDC20 ($p_{O_2}^* \approx 9 \cdot 10^{-14}$ атм при 800°C¹³⁶). В работах^{21, 132} минимальное значение $p_{O_2}^*$, рассчитанное из экспериментальных зависимостей $\sigma_{tot} - p_{O_2}$ разностным методом, также получено для SDC20 ($2.76 \cdot 10^{-21}$ и $3.87 \cdot 10^{-16}$ атм соответственно при 750 и 900°C). Значения $p_{O_2}^*$ для CeO_2 , допированного двухвалентными катионами, в целом выше таковых, полученных для трехвалентных допантов (рис. 12,б). Например, для $Ce_{0.8}Ca_{0.2}O_{1.8}$ и $Ce_{0.9}Sr_{0.1}O_{1.9}$ (составы в пределах растворимости допантов) $p_{O_2}^* \approx 10^{-17}$ атм при 800°C. При более высоких содержаниях допанта сдвиг $p_{O_2}^*$ в область низких парциальных давлений кислорода обусловлен, вероятнее всего, зернограничными эффектами.

Данные по $p_{O_2}^*$, найденные путем теоретических расчетов в работе Steele,¹¹³ превышают результаты, полученные экспериментально в ряде перечисленных работ. Расчетные значения критического парциального давления для GDC-электролита с концентрацией допанта 10 и 20 мол.% практически одинаковы в интервале температур 800–1000°C (например, $3.51 \cdot 10^{-17}$ и $6.63 \cdot 10^{-17}$ атм при 800°C), в то время как с понижением температуры различие увеличивается, что свидетельствует о большей устойчивости GDC10 ($1.49 \cdot 10^{-30}$ атм) по сравнению с GDC20 ($1.51 \cdot 10^{-27}$ атм) при 500°C. Рассчитанные значения энтальпии реакции восстановления для CeO_2 , GDC10 и GDC20 из данных по нестехиометрии^{139, 140} равны соответственно 9.2–9.8, 8.5–9.1, 7.9–8.1 эВ·моль⁻¹, т.е. с увеличением содержания Gd^{3+} восстановление Ce^{4+} происходит более интенсивно.

Электрохимические исследования ряда ТОТЭ с электролитными мембранами на основе допированного CeO_2 и различными катодами и анодами показали, что достигаемая мощность при 700°C эквивалентна мощности подобных ТОТЭ с электролитной мембраной YSZ при 900°C.¹⁴¹ Электронный ток в электролите оказывает деполаризующее воздействие на электроды, способствуя расширению зоны электрохимической реакции.¹⁴² Это выражается в различии

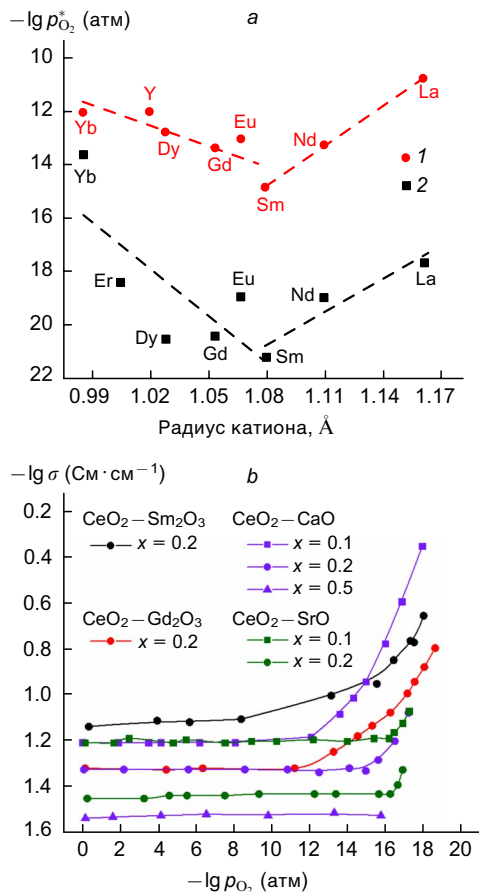


Рис. 12. Зависимости критического парциального давления кислорода $p_{O_2}^*$ от радиуса катиона допанта для электролитов $\text{Ce}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ при 800 (1)¹³⁶ и 750°C (2)¹³² (a); зависимости проводимости от парциального давления кислорода: $\text{Ce}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (M = Sm, Gd),¹³⁶ $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-\delta}$ (см.¹³⁷) и $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_{2-\delta}$ (см.¹³⁸) (b). Рисунок подготовлен авторами обзора на основании данных указанных работ.

схем функционирования ТОТЭ на основе униполярного кислород-ионного проводника и ТОТЭ с электролитом со смешанной проводимостью (Mixed Conductor, МИЕС) (рис. 13).

Наличие электронного тока приводит к снижению напряжения разомкнутой цепи ($\text{OCV}_{\text{МИЕС}}$) согласно уравнению

$$\text{OCV}_{\text{МИЕС}} = E_{\text{th}} \left(\frac{R_{\text{el}}}{R_{\text{ion}} + R_{\eta} + R_{\text{el}}} \right) \quad (22)$$

где R_{el} , R_{ion} — соответственно сопротивление электронному и ионному току, R_{η} — поляризационное сопротивление; в соответствии с уравнением Нернста

$$E_{\text{th}} = \frac{kT}{4e} \ln \left(\frac{p_{O_2}^{(2)}}{p_{O_2}^{(1)}} \right) \quad (23)$$

где $4e$ — суммарный переносимый заряд, $p_{O_2}^{(1)}$ и $p_{O_2}^{(2)}$ — соответственно парциальное давление кислорода в катодном и анодном канале.

Метод расчета термодинамической эффективности ТОТЭ с электролитной мембраной, обладающей смешанной проводимостью, предложен в работах Godickemeier и Gauckler.^{141,143} Получены выражения для электронного и ионного тока через ячейку с МИЕС-электролитом, включающие вклад как смешанной проводимости электролита, так и электродного (катодного и анодного) перенапряжения. Рас-

четы основаны на работе Riess,¹⁴⁴ в которой было получено решение одномерного уравнения для распределения концентрации электронов в МИЕС-электролите с использованием условия электронейтральности и локального термодинамического равновесия. Выражения для электродного перенапряжения основаны на уравнении Батлера–Фольмера. Были проведены эксперименты с единичным ТОТЭ с электролитом на основе SDC20 с катодом $\text{La}_{0.94}\text{Sr}_{0.19}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) и анодом $\text{Ni}-\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.9-\delta}$ для определения необходимых параметров модели, а именно:

— зависимости электронной и ионной проводимости от парциального давления кислорода;

— электрохимических параметров электродного перенапряжения катода и анода при различной плотности тока и разных температурах;

— геометрических параметров ячейки — толщины электролита, его поперечного сечения.

Авторами были введены следующие параметры эффективности ячейки ТОТЭ:

— эффективность по напряжению (отношение напряжения на ячейке к теоретическому напряжению Нернста при заданных условиях);

— токовая, или фарадеевская, эффективность, определяемая отношением полного тока к ионному току.

Полную эффективность ячейки ТОТЭ определяли произведением этих параметров. Были проведены расчеты зависимости эффективности и мощности ячейки при выбранной толщине электролита 240 мкм и разных температурах (600, 700, 800°C). Зависимости имели экстремальный характер, максимумы которых находились при различных значениях плотности тока. Высокие эффективности и мощность были реализованы в узком интервале плотности тока. В работе приведены графики зависимостей мощности и эффектив-

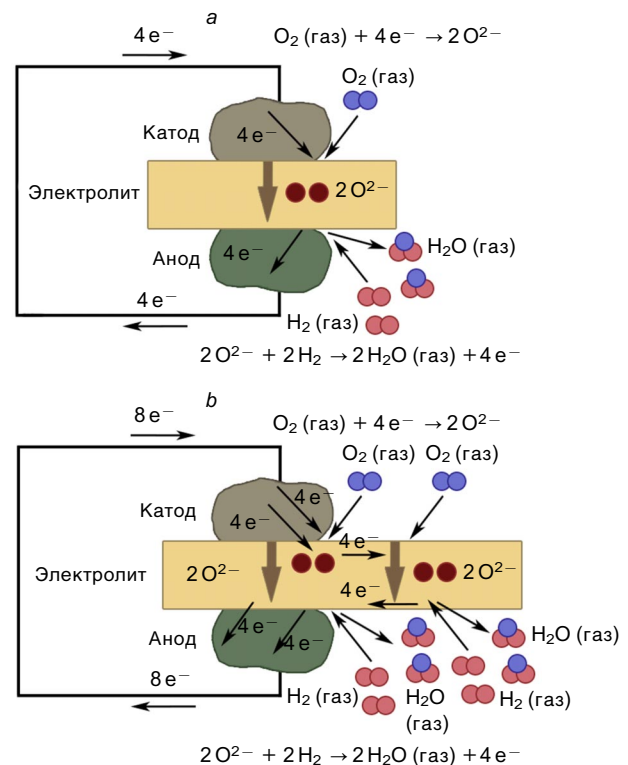


Рис. 13. Схемы функционирования ТОТЭ с униполярным кислород-ионным проводником (a) и электролитом со смешанной проводимостью (b). Рисунок подготовлен авторами обзора на основании данных работы¹⁴².

ности ячейки от толщины электролита без явных аналитических зависимостей. В качестве примера оптимизации дизайна ТОТЭ ниже приведены значения термодинамической эффективности (E) и максимально достижимой удельной мощности (N_{\max}) для ТОТЭ с SDC20-электролитом, рассчитанные на основе экспериментальных данных по проводимости электролита от p_{O_2} при указанных выше температурах

$T, ^\circ\text{C}$	600	700	800
$E, \%$	60	57	50
$N_{\max}, \text{Вт} \cdot \text{см}^{-2}$	0.09	0.24	0.45

С точки зрения практического применения необходимо достижение эффективности утилизации топлива не менее 80%.¹³ Таким образом, потребуются снижение температуры, однако для этого надо будет существенно модифицировать электрические свойства электролитной мембраны и сократить омические потери за счет уменьшения ее толщины, а также снизить поляризацию электродов. В рамках подхода, развитого Godickemeier и Gauckler,¹⁴³ в работе¹¹³ проведен расчет вольтамперных характеристик и мощности ТОТЭ с тонкопленочным (25 мкм) МІЕС-электролитом GDC10. Показано, что при снижении температуры до 500°C теоретически возможно достижение $OCV \approx 1$ В и удельной мощности 400 мВт·см⁻² при условии, что поляризационное сопротивление анода и катода не превышает 0.2 Ом·см².

Анализ исследований структуры и электрических свойств твердых растворов показал, что успешному применению в технологии ТОТЭ материалов на основе CeO₂ мешают следующие проблемы:

1) при допировании структуры флюорита рядом элементов образуется достаточное количество вакансий; начиная с определенного уровня допирования (~10–20 мол.%) наблюдается образование локальных упорядоченных структур, что приводит к снижению ионной проводимости;

2) значительную роль играет микроструктура электролита и чистота границ зерен, которые создают барьер для переноса ионов даже в материалах с минимальным количеством примесей; применение наноматериалов на основе CeO₂ ограничено появлением высокой доли электронной проводимости по сравнению с микроразмерными материалами;

3) электронная проводимость, возникающая в материалах в восстановительной атмосфере, приводит к снижению производительности ТОТЭ на основе CeO₂-электролитов; колебания решетки вследствие восстановления могут приводить к механическому разрушению электролита.

Для решения обозначенных проблем предложены различные подходы, например структурное модифицирование электролитов с целью увеличения ионной проводимости и расширения электролитической области, создание композитных материалов, а также формирование барьерных слоев, блокирующих электронный ток в электролите. Сведения о данных методах приведены в последующих главах.

3. Модифицирование объемных свойств электролитов на основе CeO₂

3.1. Критерии подбора элементов для совместного допирования с целью улучшения электрических и электролитических свойств CeO₂-электролитов

Можно выделить несколько направлений структурного модифицирования твердых электролитов на основе CeO₂ с целью повышения ионной проводимости, в частности различных стратегий совместного допирования. Первое направление связано с понятием «идеального» допанта с

критическим ионным радиусом, при введении которого в решетку флюорита не происходит ни расширения, ни сжатия.^{58,59} Поскольку энергия связи между дефектами зависит как от их кулоновского притяжения, так и от поля упругих деформаций, возникающего вокруг локальной структуры, то максимума ионной проводимости можно достичь при снижении влияния этих дефектов, обусловленных различием ионных радиусов ионов «хозяина» и допанта.⁹⁸ В качестве критерия авторы большинства экспериментальных работ, выполненных для валидации концепции критического радиуса, выбрали значение $r_c = 1.038 \text{ \AA}$.⁵⁸ Так, Omar и соавт.¹⁴⁵ предприняли исследование электролитов ряда Lu_xNd_yCe_{1-x-y}O_{2-δ} ($x + y = 0.05, 0.10, 0.15$ и 0.20). Для каждой концентрации допанта были подобраны таким образом, чтобы $r_c = 1.038 \text{ \AA}$. При данном выборе допантов положительные упругие напряжения, создаваемые большими ионами Nd³⁺, компенсируются отрицательными упругими напряжениями, создаваемыми Lu³⁺ ($r = 0.977 \text{ \AA}$). Однако полученные результаты показали, что проводимость содопированной системы намного ниже проводимости Nd_yCe_{1-y}O_{2-δ} и немного превышает проводимость системы Lu_xCe_{1-x}O_{2-δ} во всем интервале концентраций допантов.

В работах^{146–148} исследованы электрические свойства SDC20 с ионами Y³⁺ и Ca²⁺ в качестве со-допантов, для которых средний радиус допанта приближается к r_c . Dudek¹⁴⁶ были получены максимальные значения объемной проводимости для Ce_{0.8}Sm_{0.1}Y_{0.1}O_{1.9} и Ce_{0.8}(Sm_{0.5}Ca_{0.5})_{0.2}O₂, составившие соответственно 8.16 и 7.31 мСм·см⁻¹ при 600°C. Для Ce_{0.8}Sm_{0.1}Y_{0.1}O_{1.9} также наблюдали максимальную зернограничную проводимость, практически равную объемной в низкотемпературной области (7.62 мСм·см⁻¹ при 600°C) и превосходящую ее в высокотемпературной области. Электродвижущая сила ячейки на основе данного электролита соответствует теоретическому значению, однако исследования были проведены в узком интервале давлений — от 0.21 до 10⁻⁵ атм. Применение золь-гель-синтеза Ce_{0.8}Sm_{0.1}Y_{0.1}O_{1.9} позволило увеличить электропроводность электролита до 12.9 мСм·см⁻¹.

Положительный эффект при со-допировании гадолинием и кальцием на зернограничную проводимость за счет нейтрализации SiO₂-содержащих примесей показан в работах^{149–152}. Так, значительное снижение зернограничного сопротивления при введении CaO в Ce_{0.85}Ge_{0.15}O_{1.925} (GDC15), содержащий 500 ppm SiO₂ (2.80–3.50 кОм·см при 300°C по сравнению с 746.7 кОм·см для базового состава), наблюдали Cho и соавт.¹⁵¹ Еще больший эффект снижения зернограничного сопротивления (до 0.90–1.97 кОм·см) отмечен при введении в GDC15 1 мол.% SrO.¹⁵³ Pikalova и соавт.,^{152,154} исследуя систему Ce_{0.8}(Sm_{1-x}Ca_x)_{0.2}O₂, определили максимум проводимости при $x = 0.2$ (13.71 мСм·см⁻¹ при 600°C) в основном за счет увеличения зернограничной проводимости. Однако, несмотря на то что для системы CeO₂–CaO значения $p_{O_2}^*$ меньше, чем для систем с трехвалентными допантами (см. рис. 12), при допировании SDC20 кальцием наблюдали сужение электролитической области и увеличение $p_{O_2}^*$. Так, для $x = 0, 0.2$ и 0.4 найдены значения $p_{O_2}^*$, соответственно равные $2.76 \cdot 10^{-21}$, $5.05 \cdot 10^{-18}$ и $1.31 \cdot 10^{-18}$ атм при 750°C.¹⁵²

Сравнительные исследования электрических свойств ряда электролитов с одним Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} и двумя Ce_{1-x}(M_{0.5}M'_{0.5})_xO_{2-δ} ($x = 0.1–0.2$) редкоземельными допантами показали,^{154,155} что электропроводность со-допированных систем меньше, чем базовых (табл. 3). Не обнаружено положительного влияния со-допирования и на улучшение электролитических свойств: значения $p_{O_2}^*$ для совместно допированных систем оказались больше, чем для базовых электролитов, причем при совместном допировании

Таблица 3. Структурные, электрические и электролитические свойства электролитов на основе CeO_2 .^{154, 155}

Электролит	a , Å (см. ³)	r_d , Å	σ , мСм·см ⁻¹ (750°C)	E_a , эВ (350–600°C)	E_a , эВ (600–900°C)	$p_{\text{O}_2}^*$, атм (750°C)
CeO_2	—	—	—	—	—	—
$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	5.4349	1.079	50.23	0.88	0.76	$9.05 \cdot 10^{-22}$
$\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	—	1.109	55.86	0.88	0.79	$7.50 \cdot 10^{-20}$
$\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	—	1.160	35.98	0.86	0.80	$2.24 \cdot 10^{-18}$
$\text{Ce}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	—	1.027 ^b	25.54	0.97	0.91	$3.49 \cdot 10^{-21}$
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	—	1.053	17.13	0.93	0.92	$3.36 \cdot 10^{-19}$
$\text{Ce}_{0.80}(\text{Y}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$	5.4135	1.023 ^b	4.79	1.01	1.21	$3.73 \cdot 10^{-16}$
$\text{Ce}_{0.80}(\text{Sm}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$	5.4235	1.049	13.63	0.96	1.10	$2.20 \cdot 10^{-16}$
$\text{Ce}_{0.80}(\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$	5.4178	1.036 ^b	16.35	1.00	1.09	$1.21 \cdot 10^{-17}$
$\text{Ce}_{0.80}(\text{Sm}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$	5.4377	1.094	37.18	0.86	0.80	$2.40 \cdot 10^{-18}$
$\text{Ce}_{0.80}(\text{La}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$	5.4404	1.094	38.28	0.86	0.83	$2.87 \cdot 10^{-17}$

^a Параметр элементарной ячейки. ^b Данные значения r_d наиболее близки к r_c .

ионами Y^{3+} сужение электролитической области было наиболее заметным. Какой-либо корреляции максимума проводимости и электролитических свойств с приближением радиуса допанта (или среднего радиуса со-допантов) к значениям критических радиусов (1.038 и 1.024 Å) не отмечено. Полученные максимумы электрических и электролитических свойств для $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ соответствуют установленным тенденциям и значениям, найденным для CeO_2 -электролитов (см. разделы 2.2.2 и 2.3).

Поскольку Gd^{3+} и Sm^{3+} — наиболее распространенные и изученные допанты для CeO_2 , представляет интерес исследовать их синергетическое воздействие на свойства электролита.

Wang и соавт.¹⁵⁶ предприняли систематическое исследование системы $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Sm}_y\text{O}_{2-0.5x}$, где $x = 0.15$ или 0.20 ; $0 \leq y \leq x$. Было показано, что при содержании допантов 15 мол.% (суммарное значение) электропроводность трехкомпонентных систем больше, чем двухкомпонентных. Так, при 700°C для твердого раствора $\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.1}\text{Sm}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ электропроводность достигала 46 мСм·см⁻¹, что больше лучших результатов, полученных для двойных систем с гадолинием (31.6 мСм·см⁻¹)¹⁵⁷ или самарием (41 мСм·см⁻¹).¹⁵⁸ С повышением суммарной концентрации допантов до 20 мол.% увеличение электропроводности при совместном допировании было зафиксировано в низкотемпературном интервале (< 500°C), что может свидетельствовать о снижении образования ассоциатов катион–вакансия. Вместе с тем в высокотемпературном интервале электропроводность тройной системы равна среднему арифметическому значений, полученных для двойных систем. Coles-Aldridge и Baker¹⁵⁹ наблюдали максимум ионной проводимости для $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$, равный 18 мСм·см⁻¹ при 600°C.

В работе⁹² проведено сравнительное исследование электропроводности GDC10 и систем с двумя ($\text{SmO}_{1.5}$ и $\text{YO}_{1.5}$) и четырьмя ($\text{SmO}_{1.5}$, $\text{YO}_{1.5}$, $\text{DyO}_{1.5}$ и $\text{NdO}_{1.5}$) со-допантами с целью установления влияния множественного со-допирования на увеличение энтропии системы и снижение образования ассоциатов вакансий. Для системы $(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{GdO}_{1.5})_{0.02}(\text{SmO}_{1.5})_{0.02}(\text{YO}_{1.5})_{0.02}(\text{NdO}_{1.5})_{0.02}(\text{DyO}_{1.5})_{0.02}$ полученные значения электропроводности на 30% больше, чем для GDC10 (например, при 600°C они составляют 26.8 и 18.5 мСм·см⁻¹, а при 800°C — 92.8 и 68.9 мСм·см⁻¹ соответственно). Для системы $\text{Ce}_{0.8}\text{R}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, где R — смесь десяти редкоземельных элементов от самария до лютеция, значение электропроводности на 20% больше, чем для базового состава GDC20, и при 800°C равно 99.1 мСм·см⁻¹, а при 600°C — 25.0 мСм·см⁻¹. Авторы показали, что для двухкомпонентных систем максимальная электропроводность достигалась при общей концентрации допантов 15–16 мол.%, для

многокомпонентных систем суммарное содержание допантов, равное 10–12 мол.%, является оптимальным для достижения максимума электрических свойств. При дальнейшем повышении содержания допанта синергетический эффект от со-допирования наблюдали только в низкотемпературной области, как и для $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$.⁹²

Выбор допантов, основанный на теоретических расчетах энергии связи при образовании локальных структур, лежит в основе другого направления в области создания многокомпонентных систем на основе CeO_2 . В данном случае главной задачей является достижение максимальной концентрации возможных позиций с одинаковой энергией связи для диффузии кислорода. Такое энергетическое уравнивание будет снижать образование так называемых ловушек вакансий и, соответственно, предупреждать образование локальных структур. Согласно данным Andersson и соавт.,⁹¹ идеальный допант с минимумом энергии связи катион–вакансия в ближайших сферах окружения (NN и NNN) должен иметь ионный радиус, близкий к радиусу Pm^{3+} (1.093 Å). Применение Pm^{3+} в качестве допанта ограничено его радиоактивностью. Совместное допирование Sm^{3+} и Nd^{3+} в молярном соотношении 1 : 1 дает максимально близкий к Pm^{3+} средний ионный радиус и близкое к минимуму значение энергии связи. Omar и соавт.,^{145, 160} исследуя ряд $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_{x/2}\text{Nd}_{x/2}\text{O}_{2-\delta}$, показали, что при 550°C максимум ионной проводимости соответствует $x = 0.15$ и при понижении температуры сдвигается в область меньших концентраций. Ионная проводимость $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.075}\text{Nd}_{0.075}\text{O}_{2-\delta}$ на 30% больше проводимости $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (см.¹⁵⁷) и также превышает проводимость базовых электролитов. Максимальные значения электропроводности среди электролитов, со-допированных двумя РЗЭ, полученные Pikalova и соавт.¹⁵⁴ (см. табл. 3), относятся к образцам с допантами Sm и Nd, а также с допантами La и Dy, взятыми в молярном соотношении 1 : 1, со средним радиусом допанта ~1.094 Å, что соответствует концепции о минимизации энергии связи. Энтальпия образования ассоциатов для $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_{x/2}\text{Nd}_{x/2}\text{O}_{2-\delta}$ составляет 0.02–0.05 эВ,¹⁴⁵ в то время как минимальное значение для $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-\delta}$, полученное Stephens и Kilner¹¹⁰ при $x = 0.3$, равно ~0.08 эВ. Li и соавт.,¹⁶¹ исследуя электрические свойства $\text{Ce}_{0.9}(\text{Sm}_x\text{Nd}_{1-x})_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0, 0.5, 1$) и $\text{Ce}_{1-x}(\text{Sm}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$), наблюдали максимум объемной проводимости 16 мСм·см⁻¹ при 550°C, соотношении допантов 1 : 1 и их суммарной концентрации 10 мол.%. Положения максимумов зернограничной проводимости и минимум энергии активации для $\text{Ce}_{0.9}(\text{Sm}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ подобны таковым для базового электролита $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$ (NDC) и соответствуют 10 мол.% (20 мол.% для $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$ (SDC)). Авторы

объяснили этот факт повышенной концентрацией катионов Nd^{3+} в области пространственного заряда вследствие выделения Sm^{3+} на границах зерен, подтвержденного методом РФЭС. Для со-допированной системы значение ΔH_m больше, чем для традиционных электролитов, допированных гадолинием (которые служили эталоном практически во всех работах), однако сумма $\Delta H_m + \Delta H_a$ меньше. Это приводит к существенному уменьшению в низкотемпературной области энергии активации проводимости в рассматриваемых и других совместных допированных системах.^{92, 156}

Эффект увеличения ионной проводимости вследствие подавления локального упорядочения кислородных вакансий путем со-допирования благодаря созданию локальных напряжений в решетке из-за различия радиусов допированных РЗЭ является предметом дискуссий.^{162–164} Тем не менее различными научными группами он был подтвержден для ряда систем с такими со-допантами, как Nd-Dy ,¹⁶⁵ Gd-Y ,¹⁶⁶ La-Sm ,¹⁶⁷ Gd-Nd ,¹⁶⁸ Pr-La ,¹⁶⁹ Pr-Nd ,¹⁷⁰ Pr-Gd ,^{171–173} La-Dy .¹⁷⁴ Снижение образования структур С-типа при высоких содержаниях допанта экспериментально доказано, например, методом рентгеноструктурного анализа на синхротронном излучении Artini и соавт.¹⁷⁵ Следовательно, за счет увеличения количества изолированных вакансий расширяются возможности допирования и получения более высокой ионной проводимости. Однако следует отметить, что данных об электролитической области CeO_2 , допированного двумя и более РЗЭ, чрезвычайно мало, и это направление может быть перспективным для дальнейших исследований.

3.2. Совместное допирование катионами РЗЭ и щелочноземельных или щелочных металлов. Эффективный индекс

Mogi и соавт.^{176, 177} предложили стратегию улучшения ионной проводимости материалов на основе CeO_2 как в восстановительной, так и в окислительной атмосфере, основанную на теории эффективного индекса. Эффективный индекс (Effective Index, EI) определяется из соотношения ионных радиусов «хозяина» и допанта, а также количества кислородных вакансий, появляющихся при допировании,

$$EI = \frac{r_{\text{cat}}}{r_{\text{eff O}}} \frac{r_d}{r_h} \quad (24)$$

где r_{cat} — средний ионный радиус катиона, r_d — средний ионный радиус допанта, r_h — ионный радиус Ce^{4+} и $r_{\text{eff O}}$ — эффективный ионный радиус кислорода, определяемый следующим выражением:

$$r_{\text{eff O}} = 1.4 \left(\frac{2 - \delta}{2} \right) \quad (25)$$

Здесь 1.4 (Å) — ионный радиус кислорода в CeO_2 , δ — уровень кислородных вакансий.

Если координационное число в структуре флюорита равно 8, отношения $r_c/r_{\text{eff O}}$ приближается к единице, и если при этом значение r_d/r_h близко к единице, то энергия связи между катионом и вакансиями в структуре флюорита минимизируется. С использованием метода просвечивающей электронной микроскопии показано, что для твердых растворов с высоким значением эффективного индекса упорядочение кислородных вакансий снижается (рис. 14,а,б).¹⁷⁷ Так, для $\text{La}_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.912}$ наблюдали упорядоченные области размером до 20 нм (показаны стрелками на рис. 14,а), в то время как для $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.895}$ и $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.891}$ размер таких областей не превышал 3–5 нм. Снижение упорядочения вакансий про-

является в увеличении ионной проводимости (рис. 14,с). Эффект сдерживания образования ассоциатов катион–кислородная вакансия при мультидопировании позволяет сдвинуть максимум электропроводности при допировании трехвалентными допантами вплоть до их содержания 35 мол.%.¹⁷⁸

Следует отметить и такой эффект при со-допировании катионами щелочных и щелочноземельных металлов, как расширение электролитической области известных простых твердых растворов на основе CeO_2 с трехвалентными допантами.^{21, 132, 178–181} Со-допирование катионами низшей валентности с большим радиусом приводит к расширению решетки и созданию дополнительных каналов миграции кислородных вакансий. При этом для большинства со-допированных электролитов ионное число переноса может достигать 0.75–0.9 при парциальном давлении кислорода 10^{-21} атм.¹⁸⁰ Mogi и Yamamura¹⁷⁹ показали, что допирование катионами Ca^{2+} или Cs^+ (ионный радиус 1.12 или 1.74 Å соответственно) приводит к значительному увеличению кислород-ионной проводимости $\text{Ce}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ (SDC25) (при 800°C для базового электролита — 45.6 мСм·см⁻¹, для $\text{Ce}_{0.75}(\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$ — 109.5 мСм·см⁻¹ и для $\text{Ce}_{0.75}(\text{Sm}_{0.936}\text{Cs}_{0.06}\text{Li}_{0.004})_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$ — 185.6 мСм·см⁻¹). При этом значение парциального давления кислорода, характеризующее плато ионной проводимости на зависимости общей проводимости от p_{O_2} , достигало 10^{-7} атм при 800°C для базового электролита, 10^{-9} и 10^{-12} атм для со-допированных электролитов. Автры работ^{179, 181} показали, что при использовании электролитов, со-допированных катионами различной валентности, выходная мощность электрохимической ячейки увеличивается в 2.5–3 раза.

Как показали наши исследования¹³² (табл. 4), предложенный критерий эффективного индекса можно применять для предварительного выбора со-допантов. Исследования временной стабильности показали, что электролит $\text{Ce}_{0.75}(\text{Sm}_{0.936}\text{Cs}_{0.06}\text{Li}_{0.004})_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$ с максимально близким к единице эффективным индексом обладает повышенной устойчивостью к старению по сравнению с традиционным электролитом SDC20 как в окислительной, так и в восстановительной атмосфере (рис. 15).¹³²

Тем не менее для валидации критерия необходимы расширение ряда исследуемых составов, применение различных методов исследования электролитических свойств (метода ЭДС, поляризационного метода Хэбба–Вагнера и т.п.) и тестирование электролитов в условиях работы ТОТЭ.

3.3. Композитные электролиты на основе допированного CeO_2 и протонных проводников

За последние 10 лет изучение протонпроводящих оксидов стало основным направлением в мировой высокотемпературной электрохимии.^{182–185} Интерес к данным материалам, в частности цератам и церато-цирконатам бария, обусловлен их высокой проводимостью и низкой энергией активации в низкотемпературном интервале (450–600°C). В связи с этим представляет интерес рассмотреть композитные электролиты на основе протонных проводников и допированного диоксида церия, поскольку последний, наоборот, демонстрирует высокую энергию активации проводимости при сниженных температурах. Эффект увеличения OCV и производительности ТОТЭ (в том числе при высоких температурах) с электролитной мембраной SDC20 и тонким (от 2 до 10 мкм) слоем $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$, полученным в результате взаимодействия BaO с электролитом при спекании (1500–1600°C), наблюдали Hirabayashi и соавт.¹⁸⁶ Так, при толщине SDC20-электролита 0.5 мм максимум мощности ТОТЭ составил 170 мВт·см⁻² при 800°C (195 мВт·см⁻² в

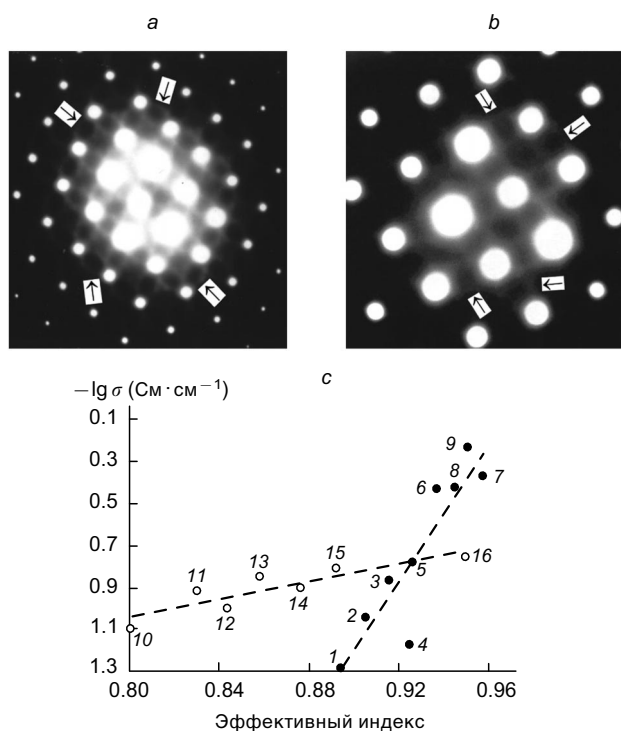


Рис. 14. ПЭМ-Изображения $\text{La}_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.912}$ (a), $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.891}$ (b)¹⁷⁷ и корреляция эффективного индекса и проводимости для твердых электролитов (c).¹³² a, b — стрелками указано локальное упорядочение; c — при 800°C: 1 — $\text{Ce}_{0.875}\text{La}_{0.125}\text{O}_{1.937}$, 2 — $\text{Ce}_{0.825}(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.175}\text{O}_{1.895}$, 3 — $\text{Ce}_{0.825}\text{La}_{0.175}\text{O}_{1.912}$, 4 — $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{1.9}$, 5 — $\text{Ce}_{0.825}(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_{0.175}\text{O}_{1.895}$, 6 — $\text{Ce}_{0.825}(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.175}\text{O}_{1.895}$, 7 — $\text{Ce}_{0.825}(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.175}\text{O}_{1.895}$, 8 — $\text{Ce}_{0.825}(\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.03})_{0.175}\text{O}_{1.891}$, 9 — $\text{Ce}_{0.825}(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.175}\text{O}_{1.891}$ (темные точки);¹⁷⁷ при 750°C: 10 — $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, 11 — $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, 12 — $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, 13 — $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, 14 — $\text{Ce}_{0.8}(\text{Gd}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, 15 — $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, 16 — $\text{Ce}_{0.8}(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (светлые точки). Рисунки a и b публикуются с разрешения издательства IOP Publishing.

Таблица 4. Экспериментальные значения электропроводности на воздухе и критического парциального давления, полученные разностным методом, для ряда твердых растворов на основе CeO_2 , а также расчетные значения эффективного индекса.^{21, 132}

Состав	σ , $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ (900 °C)	$p_{\text{O}_2}^*$, атм (750 °C)	ЕИ
$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	0.124	$2.76 \cdot 10^{-21}$	0.830
$\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	0.145	$7.50 \cdot 10^{-20}$	0.858
$\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	0.098	$2.20 \cdot 10^{-18}$	0.906
$\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	0.155	$5.05 \cdot 10^{-18}$	0.846
$\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	0.127	$1.31 \cdot 10^{-18}$	0.872
$\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	0.162	$3.30 \cdot 10^{-19}$	0.873
$\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	0.151	$9.98 \cdot 10^{-23}$	0.895
$\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	0.072	$2.20 \cdot 10^{-16}$	0.802
$\text{Ce}_{0.8}(\text{La}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	0.111	$1.21 \cdot 10^{-17}$	0.843
$\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	0.100	$2.40 \cdot 10^{-18}$	0.844
$\text{Ce}_{0.8}(\text{Gd}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	0.126	$5.05 \cdot 10^{-18}$	0.876
$\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	0.161	$2.76 \cdot 10^{-23}$	0.892
$\text{Ce}_{0.825}(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.175}\text{O}_{2-\delta}$	0.172	$6.58 \cdot 10^{-24}$	0.951

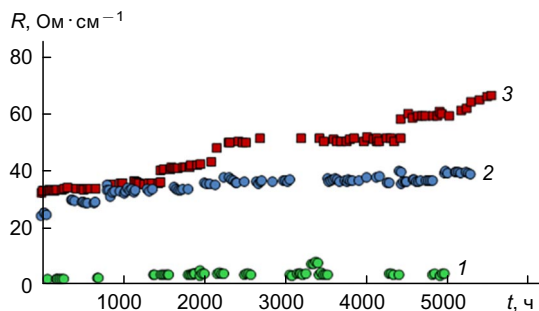


Рис. 15. Временные зависимости удельного сопротивления (800°C) $\text{Ce}_{0.825}(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.175}\text{O}_{2-\delta}$ в атмосфере водорода (1) и воздуха (2); $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ на воздухе (3). Рисунок подготовлен авторами обзора на основании данных работы¹³².

случае электролита с покрытием). При 900°C производительность ТОТЭ с SDC20 снизилась до $85 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ из-за замыкания по электронному току, в то время как для электролита с покрытием наблюдали максимум $255 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$. Однако было отмечено увеличение поляризации электродов, обусловленное сужением зоны электрохимической реакции с анодной стороны при блокировании электронного тока слоем протоника.

В 2010–2011 гг. с участием трех научных групп под руководством Gopalan (Индия), L.Zhang (Китай) и Sun (Китай)^{187–190} началось интенсивное исследование свойств композитных материалов $\text{BaCeO}_3 - \text{CeO}_2$. Ряд экспериментов был выполнен в России.^{191, 192} При анализе полученных данных удалось выделить некоторые тенденции, а именно:

- при совместном использовании материалов на основе оксида церия и церата бария увеличивается проводимость в низкотемпературном интервале,
- возникает эффект блокирования электронного тока в композитном электролите,
- увеличивается OCV,
- повышается термодинамическая устойчивость электролита в восстановительной и CO_2 -атмосфере.

В недавней работе Sun и соавт.¹⁹³ получено наиболее высокое значение мощности $352 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ при 700°C для ТОТЭ с композитным электролитом. Проблема сильной поляризации электродов в контакте с композитным электролитом, по-видимому, остается, что не позволяет получать более высокие мощности при значениях OCV, приближающихся к таковым для протонпроводящих электролитов. Таким образом, в данном направлении необходимо одновременно с модифицированием свойств электролита осуществлять поиск совместимых высокоэффективных анодных и катодных материалов.

4. Технологии и методы формирования многослойных структур твердооксидных топливных элементов и тонкопленочных электролитов на основе CeO_2

Широкий спектр применяемых в технологии ТОТЭ методов формирования функциональных (в том числе многослойных) материалов представлен в обзоре¹⁹⁴, в котором описаны также конструктивные особенности топливных элементов, характеристики применяемых материалов, в частности электролитов на основе диоксида церия, приведены обобщенные данные по производительности ТОТЭ с тонкопленочными электролитами и обсуждены вопросы коммерциализации и внедрения ТОТЭ. Достаточно сложное технологическое оборудование для проведения импульсного лазерного

осаждения тонких пленок описано в работе¹⁹⁵. Вопросы реализации керамических технологий при формировании тонкопленочных (в том числе многослойных) структур ТОТЭ представлены в статье¹⁹⁶. В обзоре Pikalova и Kalinina¹⁹⁷ отмечены преимущества метода электрофоретического осаждения (ЭФО) из суспензий слабоагрегированных нанопорошков, полученных методом лазерного испарения — конденсации. Особенности подготовки стабильных суспензий, выбора дисперсионных сред, режимов осаждения при реализации метода ЭФО, результаты экспериментальных работ и теоретических исследований механизмов осаждения при формировании электролитных и электродных структур ТОТЭ отражены в публикации Kalinina и Pikalova.¹⁹⁸ В работе¹⁹⁹ описаны различные дискуссионные модели процесса переноса частиц и ионов, а также сопряженных электрохимических реакций в коллоидной системе, способы проведения ЭФО в водных средах, в том числе при использовании переменных и импульсных токов, методы регулирования дисперсного состава суспензий. Ключевые параметры технологии ЭФО в применении к изготовлению ТОТЭ представлены в обзоре Aznam и соавт.²⁰⁰

Керамические технологии давно и широко используют для создания слоев ТОТЭ. К этим технологиям относят такие методы, как шликерное литье, трафаретную печать и каландрование, требующие проведения спекания при достаточно высокой температуре, в ходе которого возможны образование непроводящих фаз и расслоение многослойной структуры ТОТЭ.²⁰¹ Следовательно, необходим подбор режимов спекания или использование спекающих добавок, в частности нанопорошков, понижающих температуру спекания.

В работе Oh и соавт.²⁰² отмечена общая проблема реализации тонкопленочных технологий в ТОТЭ, которая заключается в необходимости обеспечения термодинамической и термомеханической стабильности тонкой пленки электролита. В условиях работы ТОТЭ происходит восстановление NiO до Ni на аноде, образование в нем дополнительных пор, что может нарушить целостность электролита, особенно в ТОТЭ с несущим анодом. Вместе с тем в тонкопленочном электролите, размер зерен которого превышает его толщину либо размер пор электродного слоя, возможно формирование макроскопических дефектов. Для уменьшения размеров зерен необходимо снижение температуры спекания функциональных слоев ТОТЭ. При использовании суспензий наночастиц YSZ (20 нм) и GDC10 (10 нм) авторами исследования²⁰² методом центрифугирования получен газоплотный двухслойный электролит YSZ/GDC10 с толщиной слоев 100 и 400 нм соответственно при сравнительно низкой температуре совместного спекания — не более 1100°C. Ячейка ТОТЭ продемонстрировала удельную мощность 1.3 Вт·см⁻² при 650°C и напряжение разомкнутой цепи ~1.0 В.

Работы, касающиеся применения электрофоретического осаждения электролитов на основе диоксида церия, достаточно фрагментарно представлены в литературе и описывают результаты по формированию в основном однослойных электролитных слоев CeO₂, допированного самарием (SDC)^{203,204} и гадолинием (GDC),²⁰⁵ толщиной 8–20 мкм. Существенной проблемой оказалась низкая спекаемость цериевого электролита, поэтому проводили длительное спекание при температурах до 1600°C.²⁰³ Тем не менее авторам не удалось избежать образования трещин в SDC-электролите. Этим можно объяснить низкую удельную мощность — 60.6 мВт·см⁻² (700°C).

Известным способом увеличения мощности ТОТЭ с мембраной, обладающей смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью, является применение двухслойного твердого электролита, в котором один из слоев имеет пре-

имущественно ионную проводимость и блокирует электронный перенос заряда. В качестве блокирующего слоя со стороны анода Matsuda и соавт.²⁰⁶ рассматривали слой ионного проводника YSZ. Показано, что при переходе к двухслойному электролиту, один слой которого блокирует электронную проводимость CeO₂, повышается эффективность ячеек по сравнению с ячейками с однослойными электролитами. Были достигнуты удельная мощность 0.7 Вт·см⁻² (700°C) и высокое значение OCV = 1.1 В (700°C) на ячейке с электролитом YSZ/SDC20. Однако отмечено также расслоение между слоями YSZ и GDC после спекания. Kim и соавт.²⁰⁷ предложили способ формирования плотного двухслойного электролита YSZ/GDC при одновременном снижении температуры спекания слоев, в соответствии с которым после нанесения слоев электролита методом окунания проводили изостатическое прессование при давлении до 300 МПа и спекание при 1250°C. Понижение температуры спекания позволило избежать нежелательного взаимодействия YSZ и GDC с образованием изолирующей фазы (Ce,Zr)O₂, которая возникает при температурах выше 1350°C. Изостатическое прессование привело к устранению пористости слоя GDC и расслоения с YSZ.

Широкое распространение получили физические методы синтеза тонкопленочных электролитов — технологии магнетронного напыления и импульсного лазерного осаждения (PLD). Применение данных методов позволяет избежать высокотемпературного спекания после формирования слоев и уменьшить взаимодействие CeO₂ и ZrO₂. Достаточное высокое значение удельной мощности (1.07 Вт·см⁻² при 750°C) было достигнуто в работе Solovuev с соавт.²⁰⁸ на ячейке с однослойным электролитом GDC10 (5–7 мкм), полученным с применением реактивного магнетронного напыления высокой мощности. Применение импульсного лазерного осаждения для формирования двухслойного тонкопленочного электролита YSZ (5–10 мкм)/SDC20 (3 мкм) позволило Lu с соавт.²⁰⁹ существенно увеличить удельную мощность — до 1.4 Вт·см⁻² при 750°C. Повышение производительности было достигнуто за счет большей плотности слоев двухслойного электролита, полученного методом PLD, по сравнению с электролитами, полученными методом трафаретной печати (рис. 16,а). Значения омического сопротивления ячейки со слоем SDC20, нанесенным традиционным методом трафаретной печати, и слоем, полученным с применением лазера, составили 0.16 и 0.08 Ом·см² соответственно. Yang и соавт.,²¹⁰ используя импульсное лазерное осаждение, создали двухслойный электролит Zr_{0.9}Sr_{0.1}O_{1.9} (SSZ) (1 мкм)/SDC20 (5 мкм) и получили значения OCV = 1 В и удельной мощности 1.6 Вт·см⁻² при 700°C. Несмотря на достоинства технологий напыления и осаждения, их существенными недостатками являются необходимость применения дорогостоящего оборудования и сложность масштабирования при адаптации к промышленному производству. Необходимо также исследование долговременной стабильности тонкопленочных структур.

Отдельным направлением в технологии ТОТЭ можно выделить создание вертикально ориентированных наноструктур (Vertically Aligned Nanocomposite, VAN), потенциально представляющих интерес для повышения производительности ТОТЭ. Результаты измерений характеристик ячейки ТОТЭ с такой структурой (YSZ/GDC10), полученной методом PLD, представлены в работе Su с соавт.²¹¹ Продемонстрировано увеличение удельной мощности ячейки ТОТЭ с VAN-структурой в 1.9 раза относительно ячейки с горизонтально ориентированными слоями. Однако достигнутая в работе²¹¹ удельная мощность не показала фактического преимущества VAN-структур относительно ТОТЭ с одно- и двухслойными электролитами на

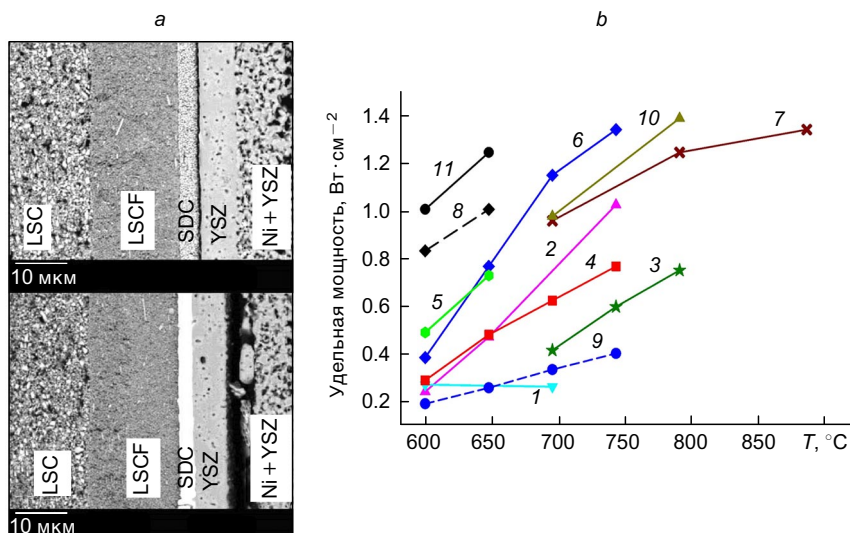


Рис. 16. Микроструктуры ТОТЭ при формировании двухслойного электролита YSZ/SDC20 методом трафаретной печати (в верхней части) и PVD (в нижней части) (a)²⁰⁹ и температурные зависимости удельной мощности ТОТЭ с тонкопленочным электролитом (b). b: 1 — SDC20 в однослойном исполнении,²⁰⁴ 2 — GDC10 в однослойном исполнении,²⁰⁸ 3 — YSZ/YSZ-GDC10 с VAN-структурой,²¹¹ 4 — электролит с промежуточным барьерным слоем GDC10/BCG/GDC10,²¹² 5 — с барьерным слоем со стороны катода GDC10/YCSB и анода,²¹³ 6 — YSZ/SDC20,²⁰⁹ 7 — YSZ/GDC10,²¹⁴ 8 — NiO-BZCY/SDC20,²¹⁵ 9 — BZCY/SDC20,²¹⁶ 10 — YSZ/GDC10,²¹⁷ 11 — YSZ/GDC10.²⁰² Приняты следующие обозначения: BCG — $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_3$, YCSB — $(\text{Bi}_{0.75}\text{Y}_{0.25})_{1.86}\text{Ce}_{0.14}\text{O}_{3-\delta}$, BZCY — $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\sigma}$. Рисунок подготовлен авторами обзора на основании данных указанных публикаций.

основе GDC10, полученными другими методами (рис. 16,b). Это свидетельствует о необходимости дальнейших исследований механизмов увеличения ионной проводимости в наноразмерных гетероструктурах.

В качестве блокирующего слоя со стороны анода многие специалисты также рассматривают материалы с протонной проводимостью на основе BaCeO_3 , имеющие более высокую ионную проводимость, чем YSZ, особенно в низкотемпературной области из-за меньшей энергии активации (~ 0.6 эВ). Например, авторы работы²¹⁸ предприняли исследование многослойного электролита GDC10/BCY/GDC10 (BCY отвечает составу $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) в микротрубочатом ТОТЭ с несущим анодом. Получены значения OCV = 0.84–1.02 В и максимальной удельной мощности до $1.02 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ при температуре в диапазоне 500–700°C.

Ряд исследователей^{213,219–222} в качестве блокирующего слоя для электролита на основе CeO_2 со стороны катода рассмотрели возможность применения ионных проводников на основе оксида висмута, стабилизированного эрбием или иттрием. Максимальная удельная мощность, достигнутая при использовании такого метода, составила $1.95 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ при 650°C и OCV ≈ 1.0 В. Включение в двухслойный электролит высокопроводящего оксида Bi_2O_3 ($730 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$ при 800°C), кроме общего снижения омического сопротивления, позволяет также уменьшить поляризационное сопротивление за счет ускорения переноса носителей заряда на границе катод/электролит. Кроме того, в случае применения барьерного слоя со стороны катода сохраняется влияние частично восстановленного CeO_2 на деполяризацию анода, что в целом открывает возможность получения высоких значений мощности. Однако для данного вида ячеек критическими факторами являются толщина слоев,²²¹ а также долговременная стабильность их характеристик. Влияние уменьшения толщины двухслойного электролита YSZ/GDC с 8 до 2.5 мкм и инфильтрации PrO_x в катод LSCF-GDC (LSCF соответствует составу $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{2.0}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$) на производительность единичного ТОТЭ с несущим анодом NiO-YSZ исследован в работе Park и Barnett.²²³ Пленка YSZ была получена с использованием технологии шликерного литья на несущий анод и проведением предварительного спекания (1150°C) с последующим нанесением слоя GDC методом окунания. Финальное спекание проводили при 1250°C. Низкая температура спекания пленок была достигнута за счет применения спекающей добавки Fe_2O_3 . Авторы показали, что вследствие уменьшения толщины пленки происходит не

только снижение омического сопротивления электролита, но и изменяются поляризационные характеристики электродов. За счет частичной газопроницаемости тонкопленочного электролита (2.5 мкм) повышается влажность анодной газовой смеси, что приводит к значительному уменьшению поляризационного сопротивления керметного анода. Незначительное увеличение поляризации катода за счет образования водяного пара компенсировалось в результате его активации оксидом празеодима. В итоге были достигнуты значения удельной мощности 2.38 (при 800°C) и $0.95 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ (при 650°C). Наиболее значительно эффект активации проявляется при низкой температуре. Так, увеличение мощности по сравнению с мощностью ТОТЭ с пленкой 8 мкм и неактивированными электродами составляет 74% при 800°C и 136% при 600°C.

Подробный обзор по двухслойным электролитам наряду с информацией о методах их формирования можно найти в недавней публикации²²⁴. Наиболее характерные результаты реализации тонкопленочных технологий в ТОТЭ представлены в табл. 5. Следует отметить, что без применения блокирующих слоев в ячейках с тонкопленочными электролитами достигается OCV порядка 0.6–0.7 В в зависимости от температуры, тогда как при применении защитного слоя со стороны катода и анода OCV может составлять 1 В и больше.

5. Теоретические подходы к моделированию твердооксидных топливных элементов с электролитной мембраной на основе смешанного проводника

Моделирование ТОТЭ позволяет целенаправленно выбирать способы повышения энергоэффективности разрабатываемых электрохимических устройств за счет определения требуемого сочетания транспортных и электрохимических свойств материалов, их микроструктуры, толщины слоев ТОТЭ, геометрии ячейки и т.п.¹³ На практике используют в основном эмпирический подход, основанный на оценке работоспособности макетов электрохимических ячеек. Вследствие этого возникает сложность интерпретации и понимания взаимосвязей и количественных закономерностей между фактически определенными параметрами ТОТЭ и реализуемыми механизмами переноса заряда и массы. Для корректного описания функционирования ТОТЭ необходимо создание теоретических моделей, описывающих процессы

Таблица 5. Характеристики ТОТЭ при применении различных технологий формирования электролита

Структура ТОТЭ: анод/электролит/катод	OCV, В (T, °C)	Удельная мощность, Вт·см ⁻²	ASR, ^a Ом·см ² (°C)	Ссылки
Технологии вакуумного напыления и осаждения				
<i>Импульсное реактивное магнетронное напыление высокой мощности GDC на NiO–YSZ</i>				
NiO–YSZ/GDC10 (5–7 мкм)/LSC	0.77–0.80 (600–750)	0.25 (600)	–	208
		0.49 (650)	–	208
		1.07 (750)	–	208
<i>Графитная печать SDC на NiO–YSZ/YSZ</i>				
NiO–YSZ/YSZ (~5–10 мкм)–SDC20 (~3 мкм)/LSCF–LSC	~1.1 (600–750)	0.96 (750)	0.51 (750)	209
		0.68 (700)	0.68 (700)	209
		0.46 (650)	1.16 (650)	209
		0.26 (600)	2.45(600)	209
<i>Импульсное лазерное осаждение слоя SDC на NiO–YSZ/YSZ</i>				
NiO–YSZ/YSZ (~5–10 мкм)–SDC20 (~3 мкм)/LSCF–LSC	~1.1 (600–750)	1.4 (750)	0.55 (750)	209
		>1.2 (700)	0.67 (700)	209
		>0.8 (650)	1.18 (650)	209
		>0.4 (600)	2.13(600)	209
<i>Последовательное импульсное лазерное осаждение слоев YSZ, VAN-структуры YSZ/GDC, GDC на несущем аноде; отжиг структуры ТОТЭ при 1150°C (2 ч)</i>				
NiO–YSZ/YSZ (1.5 мкм)–VAN YSZ/GDC10 (4.5 мкм)/LSC	1.04 (700)	0.432 (700)	–	211
		–	0.623 (750)	211
		–	0.783 (800)	~0.26 (800)
<i>Магнетронное напыление YSZ–GDC на анодную подложку NiO–YSZ, спекание электролита при 1100°C</i>				
NiO–YSZ/YSZ–GDC10 (10 мкм)/LNO (без активации)	~1.05 (800)	0.7 (800)	–	214
		~1.1 (700)	0.3 (700)	214
NiO–YSZ/YSZ–GDC10 (10 мкм)/LNO (с активацией электродов)	~1.05 (800)	1.3 (800)	–	214
		~1.1 (700)	1.0 (700)	214
<i>Импульсное лазерное осаждение слоя ESB на SDC20; нанесение слоя ESB на SDC методом окунания</i>				
Pt/SDC–ESB/(Au, Ag)–ESB, соотношение SDC20 и ESB:				
1.6 мм : 0.8 мкм	0.62 (600), 0.60 (800)	–	–	221
1.76 мм : 1.3 мкм	0.65 (600), 0.57 (800)	–	–	221
1.5 мм : 9 мкм	0.82 (600), 0.65 (800)	–	–	221
1.5 мм : 22 мкм	0.95 (600), 0.80 (800)	–	–	221
<i>Последовательное PLD слоев YSZ, GDC10, GSC на NiO–YSZ</i>				
NiO–YSZ/YSZ–GDC10/GSC, соотношение толщин YSZ и GDC10:				
1.9 мкм : 5 мкм	~0.9 (600)	0.310 (600)	–	225
2.7 мкм : 5 мкм	–	0.325 (600)	–	225
3 мкм : 5 мкм	–	0.400 (600),	–	225
		0.450 (650),		
		0.500 (700)		
3.5 мкм : 5 мкм	–	0.350 (600)	–	225
Керамические технологии				
<i>Шликерное литье/прокатка, финальное спекание при 1450°C</i>				
Анод NiO–GDC10, варианты электролит/катод:				
GDC10 (20 мкм)–ESB (10–12 мкм)/LSM–ESB	0.808 (650)	0.38 (650)	0.17–0.85 ^b (600)	213
GDC10 (20 мкм)–YCSB (10–12 мкм)/LSM–YCSB	0.833 (650)	0.76 (650),	0.22–0.20 ^b (600)	213
		0.51 (600)		
GDC10 (20 мкм)–YCSB (10–12 мкм)/BRO7–YCSB	0.853 (650)	0.68 (650)	0.18–0.19 ^b (600)	213
<i>Совместное прессование анодного слоя и электролита, спекание при 1350°C (5 ч)</i>				
NiO–SDC20/NiO–BZCY (50 мкм)–SDC20 (15 мкм)/SSC–SDC20	1.01 (600)	0.868 (600)	–	215
		1.0 (650)	~1.05 (650)	~0.15 (650)

Таблица 5 (продолжение).

Структура ТОТЭ: анод/электролит/катод	OCV, В (T, °C)	Удельная мощность, Вт·см ⁻²	ASR, ^a Ом·см ² (°C)	Ссылки
<i>Совместное прессование анодного слоя и электролита, спекание при 1400°C (5 ч)</i>				
NiO–SDC20/BZCY (11 мкм)–SDC20 (19 мкм)/SSC–SDC20	1.09 (550)	0.127 (550)	0.90(550)	216
	1.07 (600)	0.197 (600)	0.68(600)	216
	1.04 (650)	0.267 (650)	0.55(650)	216
	1.0 (700)	0.347 (700)	0.43(700)	216
	0.96 (750)	0.418 (750)	0.35 (750)	216
<i>Каландрование, спекание при 1250°C (4 ч)</i>				
NiO–YSZ/YSZ (~5 мкм)–GDC10 (~5 мкм)/ (LSCF–GDC10)/LSCF	~1.10 (700–800)	1.02 (700)	0.106 (700)	217
		1.45 (800)	0.046 (800)	217
<i>Совместное прессование анодного слоя и SNDC-электролита, спекание при 1400°C (5 ч); ESB-электролит нанесен методом капельного покрытия, спекание при 800°C (10 ч)</i>				
NiO–SNDC/SNDC (~5 мкм)–ESB (~5 мкм)/PBM–ESB	0.986 (400)	0.986 (400)	16.708 (400)	222
	0.945 (500)	0.945 (500)	0.091(500)	222
	0.853 (600)	0.853 (600)	0.074 (600)	222
	0.801 (650)	0.801 (650)	0.027 (650)	222
<i>Совместное прессование анодного слоя и электролита, спекание при 1350°C (5 ч)</i>				
NiO–GDC10/GDC10 (26 мкм) / SSC–GDC10	1.01 (400)	0.10 (400)	–	226
	0.92 (500)	0.40 (500)	1.822 (500)	226
	0.85 (600)	0.75 (600)	0.329 (600)	226
Растворные и коллоидные технологии				
<i>Нанесение центрифугированием, финальное спекание ячейки при 950°C (2 ч)</i>				
NiO–YSZ/АФС/YSZ (100 нм)/GDC10 (400 нм)/ GDC10–LSCF	~1.0 (500–650)	~1.05 (600)	–	202
		~1.3 (650)	0.038 (650)	202
<i>Электрофоретическое осаждение на Ni–SDC20, спекание при 1600°C (10 ч)</i>				
NiO–SDC20/SDC20 (20 мкм)/Pt	0.63 (700)	0.0606 (700)	–	203
	–	0.0713 (800)	–	203
<i>Электрофоретическое осаждение слоя на NiO–SDC20 (графит), спекание при 1400°C (25 ч)</i>				
NiO–SDC20/SDC20 (8 мкм)/LSC	~0.65–0.70	0.281 (600)	0.064 (600)	204
	(600–700)	0.272 (700)	0.035 (700)	204
<i>Последовательное ЭФО слоев NiO–GDC10/GDC10/LSCF–GDC10 на графитовый стержень, совместное спекание при 1500°C</i>				
NiO–GDC10 (110 мкм)/АФС/NiO–GDC10 (9 мкм)/ GDC10 (10 мкм)/LSCF–GDC10 (37 мкм)	~0.7 (600)	0.42 (600)	–	205
	–	0.35 (650)	–	205
	~0.6 (700)	0.25 (700)	–	205
<i>Последовательное ЭФО слоев YSZ и SDC20 на NiO–YSZ, совместное спекание при 1400°C (2 ч)</i>				
NiO–YSZ/YSZ (4 мкм)–SDC20 (1 мкм)/LSCF (30 мкм)	~1.1 (700)	~0.7 (700)	~0.2 (700)	206
<i>Нанесение АФС, YSZ, GDC10 на несущий анод методом окунания в сочетании с изостатическим прессованием</i>				
NiO–YSZ/АФС/YSZ–GDC10/LSCF–LSC,				
давление прессования:				
0 МПа	0.965 (600)	0.194 (600)	1.632 (600)	207
100 МПа	1.094 (600)	0.834 (600)	0.609 (600)	207
200 МПа	1.103 (600)	0.912 (600)	0.570 (600)	207
300 МПа	1.107(600), 1.097 (650)	0.938 (600), 1.251 (650)	0.549 (600), 0.535 (650)	207
<i>Нанесение центрифугированием на несущий анод GDC10, BaO–GDC10, GDC10, синтез промежуточного слоя BCG из оксидов при спекании</i>				
NiO–SDC/GDC10 (22 мкм)–BCG (7 мкм)/ GDC10 (10 мкм)/SSC	0.820 (750)–0.998 (550)	0.2 (550)	–	212
		0.3 (600)	–	212
		0.65 (700)	–	212
		0.80 (750)	–	212

Таблица 5 (окончание).

Структура ТОТЭ: анод/электролит/катод	OCV, В (T, °C)	Удельная мощность, Вт · см ⁻²	ASR, ^a Ом · см ² (°C)	Ссылки
<i>Нанесение пленки YSZ на несущий анод методом шликерного литья с предварительным спеканием при 1150°С; последующее нанесение пленки GDC10 методом окупания, совместное спекание при 1250°С</i>				
NiO – YSZ/YSZ – GDC10/LSCF – GDC10; толщина электролита:				
8 мкм	1.110 (600)	0.24 (600)	1.93 (600)	223
	1.094 (700)	0.68 (700)	1.10 (700)	223
	1.076 (800)	1.34 (800)	0.79 (800)	223
<i>Нанесение пленки YSZ на несущий анод методом шликерного литья с предварительным спеканием при 1150°С; последующее нанесение пленки GDC10 методом окупания, совместное спекание при 1250°С</i>				
NiO – YSZ/YSZ – GDC10/LSCF – GDC10; толщина электролита:				
2.5 мкм	1.093 (600)	0.38 (600)	0.76 (600)	223
	1.074 (700)	1.20 (700)	0.41 (700)	223
	1.052 (800)	1.27 (800)	0.22 (800)	223
2.5 мкм (активация катода PrO _x)	—	0.52 (600)	0.52 (600)	223
	—	1.47 (700)	0.27 (700)	223
	—	2.38 (800)	0.22 (800)	223
Примечание. Приняты следующие обозначения: ESB — Er _{0.4} Bi _{0.16} O ₃ , BCG — BaCe _{1-x} Gd _x O ₃ , GSC — Gd _{0.5} Sr _{0.5} CoO ₃ , BRO7 — Bi ₂ Ru ₂ O ₇ , SNDC — Sm _{0.075} Nd _{0.075} Ce _{0.85} O _{2-δ} , PBM — Pr _{0.5} Ba _{0.5} MnO _{3-δ} , SSC — Sm _{0.5} Sr _{0.5} CoO ₃ , АФС — анодный функциональный слой. ^a Суммарное поляризационное сопротивление на единицу площади элемента (Area Specific Resistance). ^b Второе значение показывает деградацию ASR за 50 ч.				

на разных уровнях: квантовомеханическом уровне описания электронной структуры; мезоскопическом уровне, касающемся влияния микроструктуры и морфологии материалов; макроскопическом или континуальном уровне, на котором соответствующие слои ТОТЭ представлены в виде сплошной среды с эффективными усредненными параметрами.

Помимо электрохимических реакций, в ТОТЭ протекают также сопутствующие процессы тепло- и массопереноса, в результате которых в твердотельной структуре ТОТЭ появляются термомеханические напряжения, обусловленные различием температурных коэффициентов расширения (КТР) материалов и возникновением градиентов температур, а также нестационарными процессами изменения температуры.²²⁷ Существенное влияние на состояние структуры ТОТЭ оказывают механические напряжения, возникающие из-за расширения материалов вследствие градиента парциального давления кислорода.²²⁸

На микроскопическом уровне применяют методы DFT, квантовой химии и молекулярной динамики, что позволяет проводить квантовомеханическое моделирование *ab initio* электрохимических реакций, определять электронную структуру конденсированных систем, каталитическую активность реагирующих частиц, взаимодействие и диффузию дефектов, проводимость материалов и их коэффициенты расширения.^{229, 230}

5.1. Континуальные и феноменологические модели процессов в ТОТЭ

В противоположность микроскопическому описанию процессов на уровне отдельных частиц и точечных дефектов в кристалле в макроскопических моделях ТОТЭ используют представление отдельных слоев в виде идеализированной сплошной среды с усредненными эффективными параметрами, значения которых определяют либо экспериментально, либо на основе микроскопических моделей. В обзоре Adler²³¹ внимание акцентировано на ключевых аспектах,

связанных с электродными процессами, которые в значительной степени определяют производительность ячейки ТОТЭ. Можно выделить следующие типы электродов, существенно различающихся по факторам, определяющим производительность ТОТЭ, и лимитирующим стадиям процессов переноса заряда и массы:

— электроды с электронной проводимостью, эффективность которых определяется областью трехфазной границы (рис. 17,a);

— электроды со смешанной (кислород-ионной и электронной) проводимостью, эффективность которых определяется поверхностным обменом и процессом диффузии ионов кислорода в электродном материале (рис. 17,b);

— композитные электроды, состоящие из смеси электронного (электродный материал) и ионного (электролит) проводников (рис. 17,c); такие смеси применяют для увеличения электрохимической активности электрода с преимущественно электронной проводимостью и расширения зоны трехфазной границы.

Для описания катодной реакции используют представление о трехфазной границе — области на границе электролит/катод/газ, на которой реализуется реакция восстановления кислорода. Впервые представление о трехфазной границе было предложено Schmid²³² при исследовании механизма окисления H₂ на платиновом электроде. Характерная особенность таких электродов заключается в существенной роли процессов обмена с газовой средой и диффузии, что определило их название — газодиффузионные электроды. Например, реакция восстановления кислорода на пористых платиновых электродах с YSZ-электролитом включает несколько взаимосвязанных лимитирующих стадий — адсорбцию молекулярного кислорода на поверхности электрода, его диссоциацию и поверхностную диффузию к границе раздела Pt/YSZ. Как отмечено в обзоре²³¹, если определяющую роль играет диффузия, невозможно связать кинетику электродной реакции только с длиной трехфазной границы,

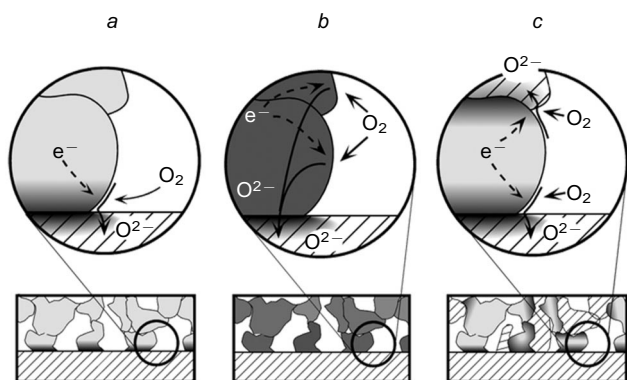


Рис. 17. Схематичное представление электродных реакций для электродов на основе электронного (а) и смешанного (b) проводников, а также композитного электрода на основе электронного и ионного проводников (с).²³¹ Публикуется с разрешения издательства American Chemical Society.

поскольку электрохимическая реакция и диффузия являются совместно лимитирующими стадиями.

Повышение эффективности и оптимизация микроструктуры электродных (особенно катодных) материалов должны быть направлены на увеличение области протекания электродной реакции за счет выбора электродного материала и определенного сочетания параметров микроструктуры (морфологии, размеров зерен и пор, величины пористости) с толщиной электродного слоя. С этой точки зрения можно выделить работу Kleitz,²³³ в которой описана структура с двойным электродным слоем, состоящим из высокопористого газопроницаемого токового коллектора с высокой проводимостью и тонкого плотного слоя со смешанной проводимостью, контактирующего со слоем электролита. С одной стороны, толщина плотного электродного слоя должна быть достаточно мала, чтобы обеспечивать низкое сопротивление поперечному диффузионному потоку ионов кислорода, с другой — должно быть низкое сопротивление электронному току вдоль слоя, т.е. параллельно плоскости раздела электрод/электролит. Для падения напряжения (U_R), обусловленного омическим сопротивлением электронному току в плоскости тонкого плотного электродного слоя, получено выражение

$$U_R = \frac{1}{4} \frac{\rho_{el} i}{h_{el}} r_p^2 \quad (26)$$

где i — плотность ионного тока через границу раздела электрод/электролит; h_{el} и ρ_{el} — соответственно толщина и удельное сопротивление электронному току плотного тонкопленочного слоя материала электрода; r_p — средний радиус пор на границе плотного и пористого слоев электрода. В случае высокой электронной проводимости электродного материала ($> 100 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) дополнительное перенапряжение U_R незначительно, но при электропроводности $\sim 0.1 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ оно существенно влияет на кинетику электродной реакции.

В настоящее время для описания кинетики электродной реакции восстановления кислорода на пористых МИЕС-электродах наиболее часто применяют модель Адлера–Лейна–Стила (ALS).²³⁴ Процессы на электродах дают вклад в химический импеданс ячейки, совместно обусловленный лимитирующими стадиями поверхностного обмена кислорода и объемной диффузией ионов кислорода в пористом электроде. Модифицированная модель импеданса композитных электродов представлена в работе Mortensen с соавт.²³⁵

Более обобщенные теоретические модели учитывают внутреннюю микроструктуру электродов, которая может быть представлена, например, в виде системы цилиндрических или кубических псевдочастиц.^{236, 237} Группой под руководством Ivers-Tiffée²³⁸ развивается метод распределения времен релаксации для анализа электродного отклика. Краткий обзор современного состояния реализации этого метода применительно к анализу данных электрохимической импедансной спектроскопии приведен в работе Gavriluk и соавт.²³⁹ Авторами описаны теоретические основы метода, рассмотрены различные способы решения уравнения Фредгольма первого рода с применением метода регуляризации Тихонова, путем численных экспериментов продемонстрирована высокая разрешающая способность метода, в том числе при обработке спектров импеданса с «шумами». Развитие теории данного метода отражено в работе Boukamp.²⁴⁰

Сравнительный анализ различных модельных представлений микроструктуры МИЕС-катада²⁴¹ показал ее значительное влияние на электродную кинетику вблизи границы раздела электрод/электролит, когда область электрохимической реакции становится соизмеримой или меньше характерного размера, определяющего его микроструктуру. При этом вдали от границы раздела пористая микроструктура может быть представлена усредненными параметрами, как в модели ALS.

5.2. Развитие макроскопических континуальных моделей ТОТЭ с электролитом со смешанной проводимостью

Перенос заряда в ТОТЭ с МИЕС-электролитом впервые описан в работе Choudhury и Patterson²⁴² с использованием подходов, развитых в теории Вагнера, которая рассматривает диффузию ионов кислорода под действием градиента химического потенциала при окислении металлов. В предположении локальной электронейтральности авторами были получены интегральные уравнения для расчета напряжения на ячейке с твердооксидным электролитом в условиях постоянной разности химических потенциалов между катодом и анодом. Были установлены вольтамперные характеристики и распределение химического потенциала в слое электролита, при этом в модели не учитывалась поляризация электродов. Дальнейшее развитие теоретические модели транспортных процессов в ТОТЭ с МИЕС-электролитом получили в работе Tannhauser,²⁴³ в которой проанализированы процессы одномерного переноса кислородных вакансий и электронов в электролите CeO_2 , допированном ионами Ca^{2+} . Был рассмотрен электролитный материал, находящийся в термодинамическом равновесии с газовой средой с определенным парциальным давлением кислорода. Найдены соотношения между теоретическим напряжением Нернста и напряжением на ячейке с учетом электронного тока утечки.

Для напряжения разомкнутой цепи получено выражение

$$\text{OCV} = E_{\text{th}} - \frac{kT}{e} \ln \left(1 + \frac{\sigma_{el}^{(1)}}{\sigma_{ion}^{(0)}} \right) \quad (27)$$

где E_{th} — напряжение, определяемое по формуле Нернста (23), $\sigma_{el}^{(1)}$ — электронная проводимость материала электролита со стороны анода при парциальном давлении кислорода $p_{\text{O}_2}^{(1)}$, $\sigma_{ion}^{(0)}$ — среднее значение ионной проводимости электролита. Энергоэффективность ячейки снижается по мере роста парциальной электронной проводимости в электролите.

В работах Riess,^{144, 244} в предположении постоянной концентрации ионов в слое электролита путем решения дифференциальных уравнений переноса носителей заряда были

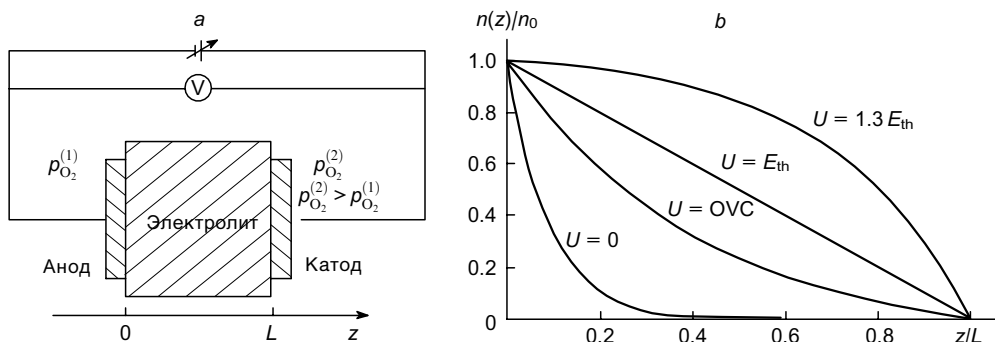


Рис. 18. Схема ТОТЭ с одно-слойным МИЕС-электролитом толщиной L (a) и распределение концентрации электронов $n(z)$ по толщине электролита при различном напряжении (U) и температуре 800°C (b).¹⁴⁴ Публикуется с разрешения издательства IOP Publishing.

получены зависимости концентрации электронов и плотности тока от внешнего напряжения на ячейке, работающей в стационарном режиме. Показано, что концентрация электронов в слое электролита монотонно уменьшается от топливного к кислородному электроду (рис. 18). С увеличением напряжения на ячейке уменьшается ионный и увеличивается электронный ток, эффективность ячейки с МИЕС-электролитом будет максимальной при определенном оптимальном значении напряжения на электродах

$$U_{\max} \approx \frac{E_{\text{th}}}{2} \quad (27a)$$

Для выполнения этого условия необходимо, чтобы напряжение разомкнутой цепи превышало $E_{\text{th}}/2$, при этом обеспечивается блокирование электронного тока через слой МИЕС-электролита. Возможность блокирования электронного тока также может быть обеспечена при формировании области электронной проводимости вблизи анода (n-области), дырочной проводимости близи катода (p-области) и ионной проводимости (i-области) в центральной части электролита.

В более общих одномерных моделях учитывается неравномерное распределение концентрации ионов в слое электролита вдоль направления переноса заряда. Например, Duncan и соавт.^{245, 246} для описания переноса заряда в структуре ТОТЭ применяли уравнение Нернста–Планка в приближении сплошной среды и уравнение Батлера–Фольмера для перенапряжения на электроде, что позволило определить влияние плотности тока на величины активационного и омического перенапряжения. Установлено, что катодное перенапряжение становится определяющим с понижением рабочей температуры ТОТЭ, и при уменьшении толщины электролита происходит резкое снижение OCV за счет увеличения тока утечки (рис. 19). Вместе с тем с увеличением толщины электролита возрастают омические потери. Следовательно, можно определить оптимальное значение тол-

щины электролита со смешанной проводимостью (~ 7 мкм), при которой генерируемая мощность ТОТЭ будет максимальной.

Усложнение теоретической модели на случай двумерного пространственного распределения потоков в ячейке ТОТЭ проведено в работах Shen и соавт.^{247, 248} Рассмотрены процессы переноса в ячейке как вдоль газовых каналов, по которым подводятся реагирующие газы (водород и кислород), так и в поперечном направлении, по которому осуществляется ионный и электронный перенос заряда. Созданные модели позволили определить влияние распределения параметров вдоль направления газовых потоков в анодном и катодном каналах, а также поперек планарной структуры ТОТЭ. Были получены зависимости электронного тока утечки от напряжения на ячейке при различных скоростях потоков подводимых газов. С повышением напряжения ток утечки возрастал, однако, согласно результатам моделирования, влияние скорости потоков на ток утечки оказалось незначительным. Некоторое влияние может оказывать скорость потока топлива в анодном канале, при уменьшении которой снижается ток утечки.

Топливный элемент с двухслойным электролитом со слоем, блокирующим электронный ток утечки, изучен в работе Virkar²⁴⁹ с использованием метода электрических эквивалентных схем. Ионный и электронный перенос заряда рассмотрен в условиях локального равновесия, при котором в каждой точке электролита имеется соответствие между химическим потенциалом кислорода (μ_{O_2}) и локальным значением парциального давления кислорода

$$\mu_{\text{O}_2} = \mu_{\text{O}_2}^\circ + kT \ln p_{\text{O}_2} \quad (28)$$

где $\mu_{\text{O}_2}^\circ$ — стандартное значение химического потенциала кислорода.

В общем случае поток носителей заряда обусловлен градиентом электрохимического потенциала. В данной работе было предположено, что для электронов отсутствует

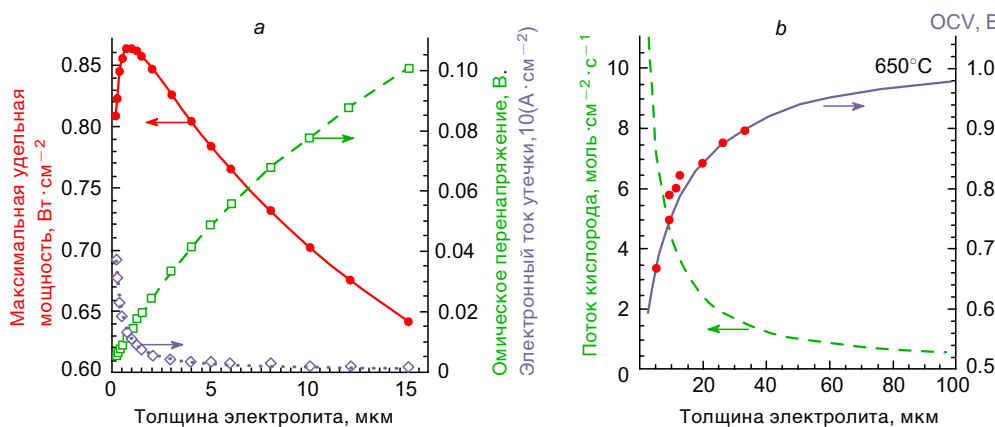


Рис. 19. Расчетные зависимости максимальной удельной мощности электронного тока утечки и омического перенапряжения (a), а также OCV и потока кислорода (b) от толщины электролитной мембраны.²⁴⁶ Публикуется с разрешения издательства Elsevier.

градиент химического потенциала, а их перенос осуществляется только под действием градиента электрического потенциала, в то время как для ионов кислорода поток обусловлен градиентом и p_{O_2} , и электрического потенциала. Был рассмотрен случай, когда со стороны катода находится слой электролита со смешанной электрон-ионной проводимостью (например, на основе CeO_2), а со стороны анода — блокирующий слой электролита с преимущественно ионной проводимостью (например, YSZ). С использованием метода электрических эквивалентных схем получено выражение для парциального давления кислорода на границе раздела между блокирующим слоем и МИЕС-электролитом. Соответствующее значение p_{O_2} на границе раздела в случае разомкнутой цепи при отсутствии значимой электронной проводимости блокирующего слоя определяется парциальным давлением со стороны воздушного электрода (катода). В общем случае, чем больше отношение электронной проводимости МИЕС-электролита к электронной проводимости блокирующего слоя, тем выше парциальное давление кислорода на их границе. Высокое значение парциального давления на границе обеспечивает термодинамическую стабильность МИЕС-электролита, поэтому наряду с высокой ионной проводимостью необходима существенная электронная проводимость электролитного материала со стороны воздушного электрода (последнее может быть достигнуто, в частности, путем введения добавок переходных металлов, см. раздел 2.2.1). Показано, что в условиях незначительного влияния поляризационного сопротивления электродов генерируется максимальная мощность ячейки, если суммарное сопротивление ионному току двухслойного электролита равно сопротивлению нагрузке. В данной модели максимальная мощность монотонно увеличивается с уменьшением толщины блокирующего слоя при постоянной общей толщине двухслойного электролита, а парциальное давление кислорода на границе между электролитными слоями понижается (рис. 20). Таким образом, возникает фактическое ограничение на степень уменьшения толщины блокирующего слоя по сравнению с общей толщиной электролита для обеспечения термодинамической устойчивости последнего.

В работе²⁴⁹ не рассматривалось влияние парциального давления кислорода на электронную проводимость, которое в дальнейшем было учтено в работе Marques и Navarro.²⁵⁰ В результате были определены влияние ионной проводимости, толщины слоев и расположения блокирующего слоя (со стороны анода или катода) на напряжение разомкнутой цепи, а также профиль распределения парциального давления кислорода и поток ионов кислорода.

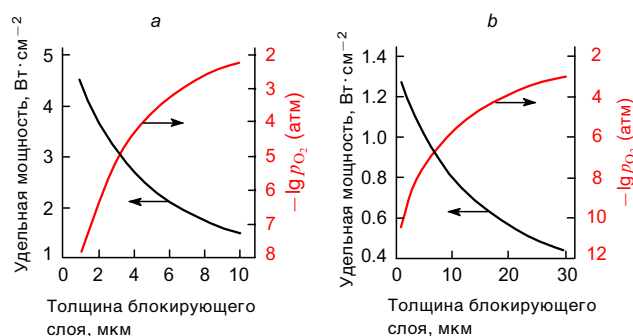


Рис. 20. Зависимости максимальной удельной мощности и парциального давления кислорода на границе между электролитными слоями от толщины блокирующего слоя при фиксированной общей толщине 30 (a) и 130 мкм (b).²⁴⁹ Публикуется с разрешения издательства IOP Publishing.

В работе Wang и соавт.²⁵¹ приведены результаты моделирования двухслойного электролита BZCY/SDC20. Создана одномерная численная модель ТОТЭ с SDC-электролитом и блокирующим слоем BZCY, основанная на уравнении Нернста – Планка ионного и электронного переноса n- и p-типа под действием градиентов электрического и химического потенциалов. Авторы использовали следующие упрощения:

- ионная проводимость электролита не зависит от парциального давления кислорода; электронная проводимость n- и p-типа связана степенной зависимостью с парциальным давлением кислорода;
- основной вклад дают активационная и омическая поляризация, концентрационная поляризация отсутствует; в ячейке однородное распределение температуры;
- потоки носителей заряда направлены перпендикулярно границе раздела BZCY/SDC;
- величина потока не изменяется вдоль границы раздела.

Формулировка транспортных уравнений обусловлена условием сохранения заряда и зависимостью потока от градиента электрохимического потенциала. Активационные потери на электродах в модели учитываются уравнением Батлера – Фольмера. Решение уравнений переноса проводили с учетом постоянной разности электрического потенциала между внешними поверхностями анода и катода. Решение проведено методом конечных элементов с использованием программного комплекса Comsol Multiphysics 5.2. В результате были определены следующие параметры ячейки: OCV, удельный ток утечки, вольтамперные характеристики, удельная мощность при напряжении 0.7 В, электрохимическая эффективность, распределение парциального давления кислорода. Расчеты проведены при разных рабочих температурах и отношениях толщин основного и барьерного слоев, что может быть использовано при оптимизации конструкции ячеек с барьерным слоем допированного церата бария и электролитом на основе диоксида церия. Авторы провели сравнительный анализ двух конфигураций ячеек ТОТЭ.

Конфигурация 1 — барьерный слой расположен со стороны анода: анод (500 мкм)/BZCY (19 мкм)/SDC (11 мкм)/катод (40 мкм).

Конфигурация 2 — барьерный слой расположен со стороны катода: анод (500 мкм)/SDC (11 мкм)/BZCY (19 мкм)/катод (40 мкм).

Было установлено, что в случае конфигурации 1 OCV больше, а ток утечки меньше по сравнению с током утечки конфигурации 2. С повышением температуры ток утечки возрастал, а OCV понижалось. Таким образом, при повышении температуры большую генерируемую мощность обеспечивает конфигурация 1, поскольку в конфигурации 2 существенное влияние оказывает более низкое значение OCV (рис. 21,a). Оптимальное соотношение основного и барьерного электролитных слоев, при котором достигается максимальная мощность ячейки, составляет 0.12 и 0.22 соответственно для первой и второй конфигурации (рис. 21,b).

Проблема электронного тока утечки в электролитах со смешанной проводимостью может быть решена за счет применения композитных электролитов, представляющих собой, например, смесь кислородпроводящих частиц на основе оксида церия и частиц, блокирующих электронную проводимость, в частности $BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-\delta}$ (BCS). Материал, блокирующий электронную проводимость, может быть применен в виде изолирующей оболочки на кислородпроводящих частицах оксида церия. Ма и соавт.²⁵² при проведении численного моделирования процесса переноса заряда для композитной структуры ядро/оболочка применили модель сферической оболочки. В данной работе были

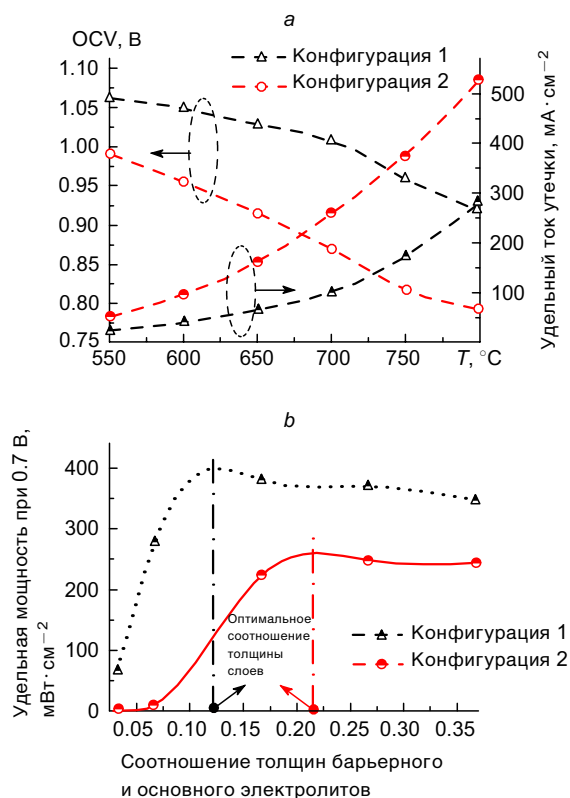


Рис. 21. Температурные зависимости OCV и тока утечки (a) и зависимости удельной мощности (при 0.7 В) от отношения толщин слоев двухслойного электролита BZCY/SDC (b) при конфигурациях ячейки 1 и 2.²⁵¹ Публикуется с разрешения издательства Elsevier.

использованы уравнения переноса Нернста–Планка для потока ионов, электронов и протонов, а также стохастический метод Монте-Карло для моделирования случайного распределения частиц (рис. 22,a) и модель ядро/оболочка для расчета проводимости (рис. 22,b). В зависимости от объемной доли частиц BCS изменяются число переноса протонов, напряжение разомкнутой цепи, ток утечки и генерируемая мощность (рис. 22,c). В случае, когда блокирующая оболочка состоит из мелких частиц BCS с протонной проводимостью, расположенных вокруг более крупных частиц

МИЕС-электролита SDC20, существенное влияние на параметры ячейки ТОТЭ оказывает угол контакта между соприкасающимися частицами SDC20 (см. рис. 22,b). С увеличением этого угла, а соответственно, и площади контакта между частицами ток утечки возрастает и понижается OCV.

Таким образом, представленный выше обзор теоретических моделей, описывающих процессы в ТОТЭ с электролитом смешанной проводимости, показал, что повышение генерируемой мощности и обеспечение стабильности работы ТОТЭ могут быть достигнуты путем комплексной оптимизации микроструктурных, электрохимических и транспортных характеристик как пористых электродных материалов, так и материала электролита. Представляет интерес дальнейшее развитие теоретических моделей и методов численного моделирования электрохимических реакций, протекающих в ТОТЭ, и сопряженных с ними процессов тепло- и массообмена с использованием методов вычислительной гидродинамики, кинетической теории, метода решеточных уравнений Больцмана.^{253, 254}

6. Нанокomпозиты на основе электролитов со смешанной проводимостью

В предыдущих разделах было показано, что при переходе в низкотемпературный интервал ($< 600^\circ\text{C}$) энергия активации проводимости твердых электролитов на основе CeO_2 значительно повышается вследствие образования ассоциатов вакансий и существенно возрастает сопротивление границ зерен. Таким образом, для успешной эксплуатации CeO_2 -электролитов в низкотемпературных устройствах помимо допирования, направленного на модифицирование объемных свойств материала, необходимо улучшение зернограничной и межфазной проводимости. Бесспорные преимущества в этом плане дает применение наноматериалов. Однако в однофазных наноматериалах на основе CeO_2 имеет место усиление не только ионной, но и электронной проводимости, что осложняет их использование в качестве электролитов ТОТЭ.^{115, 254, 255} Поэтому предметом особого внимания ряда исследовательских групп стало создание нанокomпозитов. В частности, в течение двух последних десятилетий проводятся интенсивные исследования нанокomпозитов на основе диоксида церия и различных солей щелочных металлов. Среди них повышенный интерес вызвали карбонатные системы, упоминаемые в литературе как 3С-материалы (Ceria Carbonate Composite). Исследования, направленные

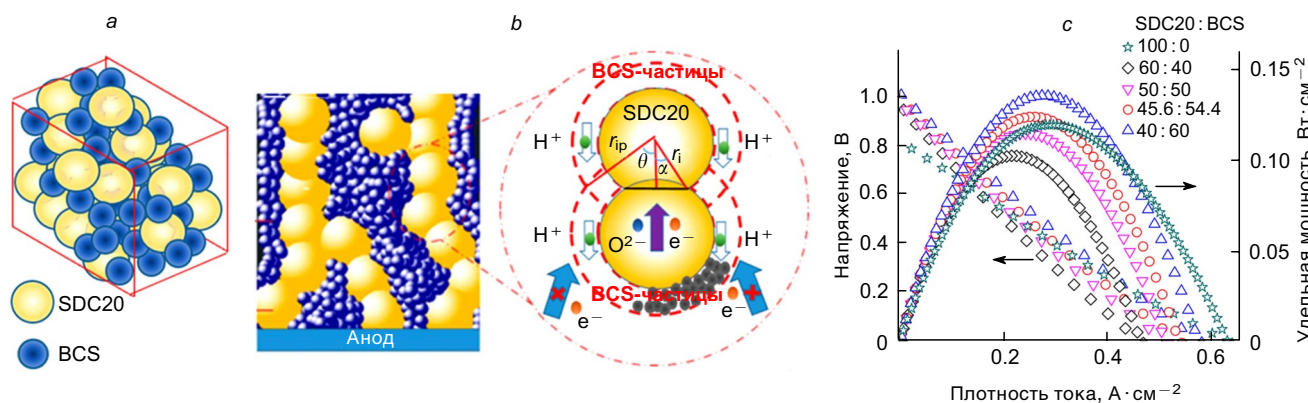


Рис. 22. Модель случайного распределения частиц в композитном электролите SDC20/BCS (a); направление переноса электронов, ионов кислорода и протонов в модели ядро/оболочка (r_i — радиус частицы SDC20, r_{ip} — радиус частицы SDC20 с оболочкой BCS) (b); теоретические вольтамперные и мощностные характеристики (при 600°C) для композитного электролита SDC20/BCS различного состава (c).²⁵² Публикуется с разрешения издательства American Chemical Society.

на получение и изучение свойств данных композитных систем и их применение в низкотемпературных ТОТЭ, а также посвященные обсуждению механизмов проводимости и проблемам устойчивости этих материалов, довольно подробно рассмотрены в обзорах^{256–260}. В настоящее время работы по применению в технологии ТОТЭ материалов на основе солей и диоксида церия осуществляют научные группы из Китая, Швеции, Финляндии, Индии, Франции, Португалии. В нашей стране исследования различных солевых композитов, насколько нам известно, проводили в основном для систем с инертной оксидной фазой,^{261–263} а публикации по солевым композитам на основе диоксида церия отсутствуют.

6.1. Состав и структура солевых нанокомпозитов

Анализ зарубежных публикаций показал, что в качестве твердофазной церийсодержащей фазы для получения нанокомпозитов используют как монодопированные, так и содопированные электролиты, обладающие высокой ионной объемной проводимостью, — $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$,^{264–267} $\text{Nd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$,²⁶⁷ $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$,^{268–270} $\text{Ce}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$,²⁷¹ $\text{Ce}_{0.85}\text{Er}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$,^{272, 273} $\text{Ce}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$,^{274, 275} $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.05}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{1.9}$,²⁷⁶ $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ (см.²⁷⁷) и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-\delta}$.^{278, 279} Электрические свойства композитов определяются в основном свойствами солевого компонента. Заметное влияние оказывают как состав,^{280, 281} так и процентное содержание соли в композите,^{282, 283} а также температура его формирования.²⁸⁴ Для синтеза композитных электролитов на основе диоксида церия, помимо карбонатов, используют хлориды^{285, 286} и сульфаты,^{287, 288} однако такие исследования представлены в значительно меньшей степени.

Существуют различные методы получения солевых нанокомпозитов. Наиболее распространен двухступенчатый метод, в соответствии с которым сначала синтезируют электролит на основе диоксида церия, затем его смешивают с солью (смесью солей, полученной отдельно) и формируют композит путем прессования с последующими обжигом и закалкой (или без нее) либо путем горячего прессования. Одноступенчатый метод заключается в получении композита путем одновременного соосаждения всех его компонентов, синтеза и помола, дальнейшего формирования образцов и их спекания. Применяют и метод импрегнирования, когда для получения нанокомпозита солевой компонент вводят в пористую электролитную матрицу.

В качестве примера на рис. 23, *a–c* представлены микрофотографии структуры типичного композита SDC20–LNC52/48 (LNC52/48[†] соответствует состав

[†] Здесь и далее дробь означает молярное соотношение компонентов в бинарной соли.

$(\text{Li}_{0.52}\text{Na}_{0.48})_2\text{CO}_3$) с разным содержанием карбонатной фазы, полученного традиционным двухступенчатым методом с конечной температурой спекания 650°C.²⁸⁹ Наночастицы SDC-электролита, синтезированного методом соосаждения гидроксидов, равномерно распределены в нанокомпозите, межчастичные пустоты заполнены карбонатом. Оболочка карбоната толщиной ~6 нм прочно связана с частицей SDC (рис. 23, *d*, содержание карбоната 50 об.% (25 мас.%)). По мере увеличения объемной фракции карбоната толщина оболочки продолжает увеличиваться до достижения критической величины, зависящей от силы межфазного взаимодействия (рис. 23, *e*). Композит с высоким содержанием карбоната представляет собой трехмерную структуру со случайно распределенными частицами электролита, покрытыми плотной аморфной оболочкой соли (структуры ядро/оболочка), пустоты между которыми заполняет несвязанная карбонатная фаза (рис. 23, *f*).

Сравнительные рентгенографические исследования, проведенные различными авторами, показали, что при комнатной температуре солевая фаза находится преимущественно в аморфном состоянии и только с увеличением содержания карбоната выше критического на рентгенограммах появляются слабые пики кристаллической фазы карбоната. Сильное межфазное взаимодействие в солевых композитах на основе диоксида церия подтверждено данными ИК-спектроскопии, полученными в ряде работ. Так, в ИК-спектрах карбонатных композитов наблюдается расщепление полосы поглощения с частотой ~1450 см⁻¹, характерной для карбоната.^{281, 290}

6.2. Моделирование транспортных свойств солевых композитов

Общепринятое объяснение увеличения проводимости в 3С-композитах основано на теории пространственного заряда Майера.^{291–293} Поверхность наночастиц церия обладает повышенной химической активностью. Это проявляется в поверхностном восстановлении Ce^{4+} до Ce^{3+} и появлении на поверхности различных форм кислорода (O_2^- , O^- и O^{2-}), которые активно взаимодействуют с подвижными катионами карбоната, что приводит к их адсорбции на поверхности частиц церия (рис. 24). Электронейтральность системы обеспечивается за счет образования в карбонатной фазе катионных вакансий, которые сообщают ему отрицательный заряд. Однако в силу кулоновского взаимодействия с положительно заряженной поверхностью раздела вакансии концентрируются в тонком дебаевском слое (~2–10 нм) у поверхности частиц, создавая каналы для суперионной проводимости. Используя для описания взаимодействия простую кулоновскую модель, Zhu и соавт.²⁹¹ получили оценочные значения энергии активации подвижности для

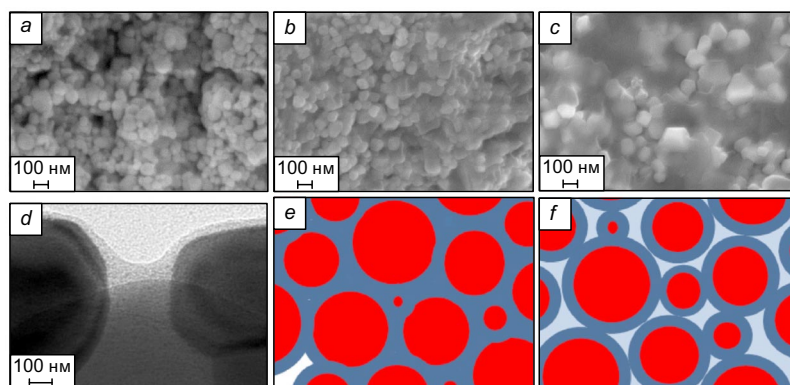


Рис. 23. Микрофотографии композита SDC20–LNC52/48 с содержанием карбонатной фазы 30 (*a*), 50 (*b*) и 60 об.% (*c*) и частицы со структурой ядро/оболочка в композите (*d*), а также схемы структур композитов с докритическим (*e*) и выше критического (*f*) содержанием карбонатной фазы.²⁸⁹ Публикуется с разрешения издательства Elsevier.

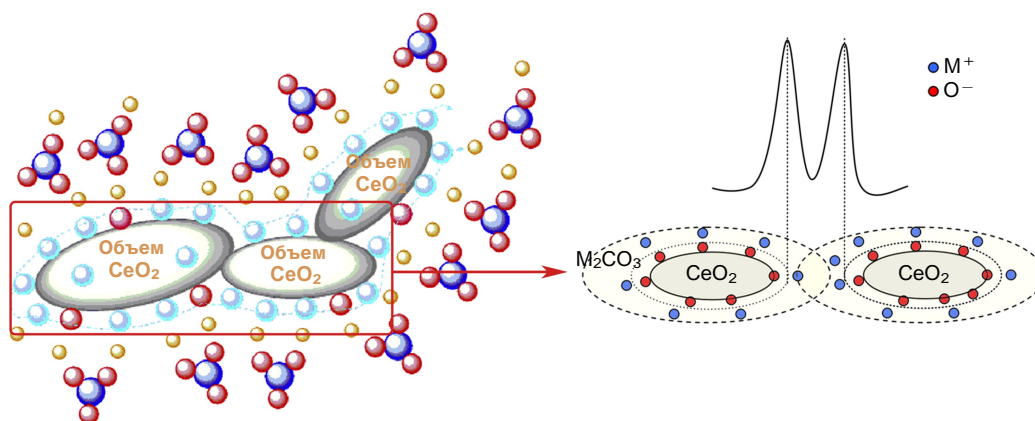


Рис. 24. Схема взаимодействия между ионами кислорода на поверхности частиц электролита на основе допированного церия и катионами карбонатной фазы. Синусоида отражает изменение электрического поля на границе между двумя частицами твердой фазы. Рисунок подготовлен авторами обзора на основании данных работы²⁹¹.

O^- и O^{2-} в интерфейсной области, равные соответственно 0.2 и 0.1 эВ (по сравнению с 1.0 эВ для объемного механизма проводимости).

Однако в реальных системах мультиионное взаимодействие может привести к некоторому увеличению энергии активации ионной проводимости. В целом общая проводимость композитов в области температур больше температуры суперионного перехода не превышает проводимость солевых систем, поэтому у некоторых исследователей возникло сомнение в их перспективности.²⁹⁴ Вместе с тем во многих исследованиях подтверждено увеличение парциальных значений протонной и кислород-ионной проводимости в ЗС-композитах по сравнению с базовым твердым электролитом на основе CeO_2 при одновременном блокировании электронной проводимости. Это позволяет использовать композитные мембраны в низкотемпературных ТОТЭ, достигая удельной мощности > 1 Вт и $OCV > 1$ В в температурном интервале 500–600°C, т.е. ниже температур функционирования ТЭ на расплавленных карбонатах (650°C); возможно, при этом удастся решить проблему деградации электродов.²⁵⁸ Rissa и соавт.^{295,296} для создания нанокомпозитов с прогнозируемыми свойствами предложили особую стратегию, сочетающую экспериментальные исследования их электрических свойств и моделирование структуры с использованием метода DFT, которая была применена для солевых систем с рядом твердых электролитов.

6.3. Экспериментальные исследования электрических свойств солевых композитов

Подробный обзор методов изучения ионной проводимости карбонатных композитных электролитов (измерения на переменном и постоянном токе, анализ состава газов в ячейке с разделенным газовым пространством), влияния атмосферы и конфигурации измерительной ячейки, природы электродов и их организации на образце и многих других параметров проведен группой Lund с соавт.²⁹⁷ Авторы отметили, что в большинстве случаев для измерения общей проводимости композитов используют метод импедансной спектроскопии на переменном токе. Температурные зависимости общей электропроводности композита на основе SDC20 с оптимальным содержанием карбонатной фазы LNC52/48 (50 об.%) представлены на рис. 25,а, показаны также температурные зависимости электропроводности базовых компонентов и теоретической электропроводности композита, рассчитанной с использованием феноменологических уравнений для электропроводности микроскопически неомогенных материалов.²⁹⁸ В интервале температур 500–650°C экспериментальные значения общей проводимости ниже расчетных. Авторы объяснили это

уменьшением средней скорости миграции ионов металлов в извилистой среде со случайно распределенными твердыми частицами электролита. Вместе с тем в интервале температур 450–500°C экспериментальные значения общей проводимости композита превышали теоретические, полученные без учета межфазного взаимодействия. Данная особенность была обусловлена тем, что благодаря сильному межфазному взаимодействию карбонат в оболочке остается в аморфном состоянии даже при температуре ниже точки плавления (498°C), обеспечивая высокую подвижность заряженных частиц. Следует отметить, что, как правило, значения температуры перехода (T_{trans}) в композитах с бинарными и тернарными солями на 20–30°C ниже температур плавления (T_{melt}) этих солей или равны им, в то время как для простых солей T_{trans} солевых композитов на основе допированного диоксида церия существенно ниже T_{melt} и T_{trans} аналогичных систем с CeO_2 (см.²⁹⁹) и другими оксидными добавками.³⁰⁰

Для измерения парциальной проводимости в солевых композитах традиционно используют четырехзондовый метод на постоянном токе.²⁹⁷ Температурные зависимости значений кислород-ионной и протонной проводимости, полученные данным методом для LNC52/48 (композита SDC с 50 об.% карбоната)²⁸⁹ в атмосфере кислорода и водорода представлены соответственно на рис. 25,б,с. Экспериментальные значения превышают теоретические, определенные без учета межфазного взаимодействия, причем для протонной проводимости наблюдается превышение в 10 раз, в то время как для кислород-ионной проводимости — в два раза.

Исследуя концентрационные зависимости кислород-ионной и протонной проводимости, авторы показали, что до достижения критического содержания объемной фракции, равного 43–45 об.%, значения обоих видов проводимости увеличиваются, а при дальнейшем повышении содержания карбоната они уменьшаются. Для вычисления проводимости композита в докритическом состоянии, когда его можно рассматривать как 3D-структуру со случайно упакованными сферическими частицами одного вида (см. рис. 23,е), авторы использовали одночастичное приближение теории эффективной среды Максвелла–Гарнетта.³⁰¹ Электрические свойства композита с содержанием карбоната выше критического описываются в рамках модели Бруггемана для гетерогенной среды с двумя видами случайно распределенных частиц в модификации Ландауэра.^{302,303} Оцененные авторами с использованием данных моделей значения кислород-ионной и протонной проводимости поверхностного слоя, покрывающего SDC-кристаллиты, толщиной ~ 6 нм соответственно равны 46.0 и 97.0 мСм·см⁻¹ при 650°C. Эти значения больше соответствующих значений проводимости LNC-фазы — рас-

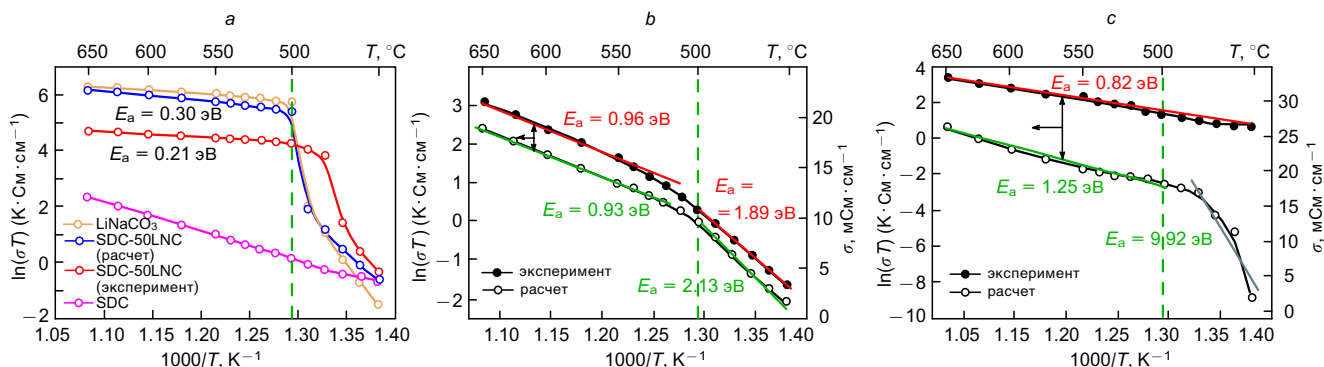


Рис. 25. Экспериментальные и теоретические (расчет) температурные зависимости общей (а) и парциальных кислород-ионной (b) и протонной (c) проводимости композита SDC20 с 50 об. % LNC52/48.²⁸⁹ Публикуется с разрешения издательства Elsevier.

плавленной бинарной соли $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ (12.0 и $8.0 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$), а также SDC-фазы (11.0 и $10^{-3} \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$).

Для нанокомпозитов на основе SDC20 наиболее высокие значения общей проводимости на воздухе (при 550°C) получены для составов с 20 мас. % LNC52/48 ($440 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$)³⁰⁴ и с 30 мас. % $(\text{Li}_{0.321}\text{Na}_{0.334}\text{K}_{0.345})_2\text{CO}_3$ ($410 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$).³⁰⁵ Большие значения общей проводимости также наблюдали для композита, полученного путем импрегнирования LNC52/48 в керамическую матрицу SDC20 (до $530 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$ при содержании карбоната 40 об. %).^{306, 307}

В целом результаты исследований, которые проведены разными научными группами и даже получены для подобных систем, весьма отличаются по уровню измеренных проводимостей, в том числе парциальных. До сих пор остается дискуссионным вопрос о преобладании в данных системах кислород-ионной проводимости, внутренне присущей компонентам композита, или протонной проводимости, которая появляется под воздействием внешних факторов. Так, Wang и соавт.^{274, 308, 309} показали, что в ряде композитов на основе SDC и $\text{Ce}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{1.8}$ (CDC) с различным содержанием карбоната натрия (NC) протонная проводимость (σ_{H^+}), измеренная в восстановительной атмосфере (в водороде и водородсодержащих смесях), намного превышает кислород-ионную ($\sigma_{\text{O}_2^-}$), измеренную на воздухе или в кислороде (например, для композита SDC20 с 10% NC значения σ_{H^+} и $\sigma_{\text{O}_2^-}$ при 500°C соответственно равны 0.063 и $0.004 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$). Авторы предложили эмпирическую модель увеличения протонной проводимости в карбонатном композите, названную ими «Swing Model» («качели»). Протоны, попадающие в композитный электролит, находящийся в восстановительной среде (с анодной стороны ТОТЭ), могут формировать метастабильные водородные связи с ионами кислорода на поверхности SDC при взаимодействии с группами CO_3^{2-} . С повышением температуры выше критической (температуры перехода карбоната в аморфное состояние) усиливаются колебания связи C–O (растяжение и изгиб), а также подвижность и вращение CO_3^{2-} . Эти движения обеспечивают быстрый распад и образование водородных связей в карбонатной оболочке, ускоряя транспорт протонов, движущей силой которого является градиент их концентрации. Ионы карбоната выполняют роль некоторого мостика, обеспечивающего движение протонов от одной связи к другой. Возможность реализации такого механизма авторы объяснили присутствием на поверхности церия кислородных пар с длинной связи, аналогичной таковой в группе CO_3^{2-} . Следовательно, когда кислородные пары на поверхности церия образуют связи с протонами, последние могут легко переноситься путем разрушения—образования метастабильных связей H–O. Карбонатная оболочка выполняет множествен-

ную роль — выступает в качестве фазы, сохраняющей электролит в наноразмерном состоянии, и фазы, которая способствует протонному транспорту, а также блокирует электронную проводимость (измеренное авторами поляризационным методом Хейбба—Вагнера в смеси газов (5% H_2 + 95% N_2) значение составило $0.2 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$ при 550°C , т.е. $\sim 0.3\%$ от уровня протонной проводимости при данной температуре ($63 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$)).

Модель «качели» оказалась неэффективной для систем с бинарными и тернарными солями, для которых такого существенного отличия в уровне кислород-ионной и протонной проводимости не обнаружено. Так, измеренное в водороде значение σ_{H^+} композита SDC20 с 20 мас. % бинарной соли LNC66.7/33.3 превышает $\sigma_{\text{O}_2^-}$ примерно в два раза (40 и $18 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$ соответственно при 550°C).³¹⁰ Для композитов SDC20 с различным содержанием бинарной соли LNC52/48 измеренное четырехзондовым методом значение σ_{H^+} незначительно превышает²⁸⁹ (или даже ниже) $\sigma_{\text{O}_2^-}$ (см.³¹¹).

Ali и соавт.³¹² исследовали полученные одноступенчатые методом композиты с разными солями: $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--SDC20}$ (NC–SDC), $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--SDC20}$ (KC–SDC), $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--SDC20}$ (LC–SDC), $(\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3)\text{--SDC20}$ (LNC–SDC), $(\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3)\text{--SDC20}$ (NKC–SDC), $(\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3)\text{--SDC20}$ (LKC–SDC) и $(\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3)\text{--SDC20}$ (LNKC–SDC). Среди одинарных систем (рис. 26,а) наибольшая проводимость, измеренная методом импедансной спектроскопии, получена для NC–SDC20 ($52 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$ при 600°C), среди систем с бинарной солью (рис. 26,б) — для LNC–SDC20 ($310 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$), а также для тернарной системы (рис. 26,с) LKC–SDC20 ($94 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$).

Для всех исследованных систем значения $\sigma_{\text{O}_2^-}$, измеренные четырехзондовым методом на постоянном токе, превосходят значения σ_{H^+} . Переломы на аррениусовских зависимостях (за исключением зависимости $\sigma_{\text{O}_2^-}$ для композита KC–SDC) наблюдали при $\sim 450^\circ\text{C}$ для одинарных и бинарных солевых композитов (несмотря на различие температур плавления простых солей и эвтектик), для тернарной системы — при 400°C . Ранее Ferreira и соавт.²⁷⁰ предположили, что протоны, взаимодействуя с CO_3^{2-} , диффундируют через фазу карбоната в виде HCO_3^- . При этом ионы кислорода могут растворяться в карбонатной фазе, согласно следующему равновесному уравнению:



Таким образом, перенос ионов кислорода может осуществляться не только через объем твердого электролита, но и через карбонатную фазу. Преобладание кислород-ион-

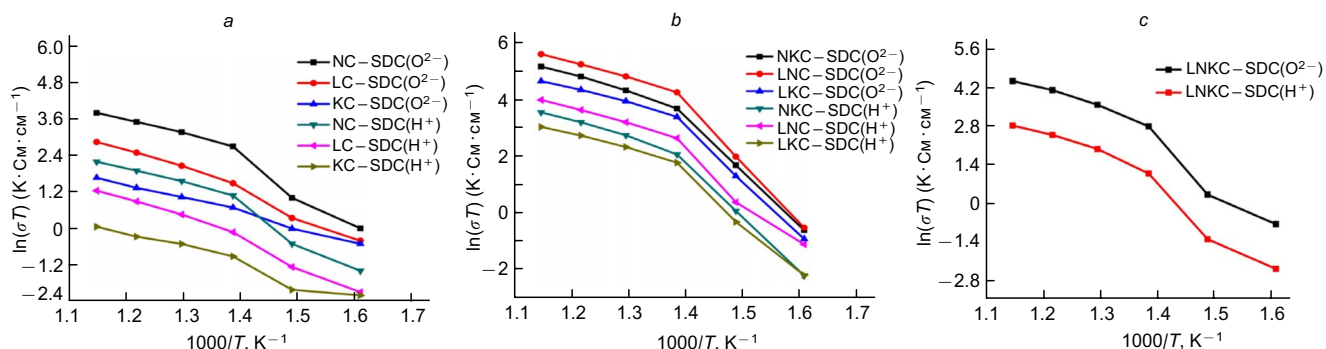


Рис. 26. Аррениусовские зависимости парциальной проводимости, которые измерены в кислород- и водородсодержащих средах, для композитов на основе SDC20 с одинарными (a), бинарными (b) и тернарной (c) солями.³¹² Обозначения фаз см. текст. Публикуется с разрешения издательства American Chemical Society.

ной проводимости, наблюдаемое в упомянутых исследованиях, объяснено авторами тем, что для обеих фаз анионы O^{2-} являются структурными (или внутренними) носителями заряда, в то время как H^+ — внешними, зависящими от условий в газовой фазе.

6.4. Твердоокисные топливные элементы на основе солевых композитов и пути повышения эффективности их функционирования

Схема функционирования ТОТЭ с композитной ЗС-мембраной представлена на рис. 27. Кооперативный механизм мультиионной проводимости в ЗС-композитах позволяет получать высокие значения выходной мощности ТОТЭ при относительно низких температурах. Значения мощности ТОТЭ с композитной мембраной толщиной от 200 до 900 мкм и с электролитом SDC20 толщиной ~ 10 мкм сравнимы. В работе²⁷⁹ предположено, что при разработке адекватных методов формирования тонкопленочных композитных мембран удельная мощность ТОТЭ с композитной ЗС-мембраной может быть увеличена до $2.5 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ при 550°C . Кроме того, значения OCV для низкотемпературных ТОТЭ с композитной мембраной (как правило, $\sim 1-1.1 \text{ В}$ и больше при температурах $550-600^\circ\text{C}$) превышают таковые для ТОТЭ с однофазной мембраной на основе допированного церия ($\sim 0.8-0.9 \text{ В}$) в данном температурном интервале за счет снижения электронной проводимости в композите. Рядом авторов отмечено выделение воды в таком элементе как с катодной, так и с анодной стороны, что косвенно доказывает

наличие смешанной кислород-ионной и протонной проводимости ЗС-композитов.

Di и соавт.³⁰⁴ исследовали влияние влажности на значение OCV в ТОТЭ с композитной мембраной состава SDC20–LNC52/48 при использовании в качестве катодного и анодного газов соответственно воздуха и водорода. Максимальные значения OCV, установленные при одинаковом минимальном содержании воды в анодном и катодном каналах (0.6 об.%, 1.053 и 1.036 В при 500 и 600°C соответственно), уменьшались с увеличением влажности анодного и катодного газов (табл. 6). Значения OCV, определенные авторами, меньше расчетных (1.207 В) вследствие низкой плотности мембраны, полученной смешением компонентов. Также было отмечено уменьшение OCV при температуре $< T_{\text{melt}}$ карбонатной смеси (0.96 В при 450°C) за счет еще большего снижения плотности мембраны. Плотность и электрические свойства композитных мембран могут быть улучшены при увеличении времени спекания (до 20 ч), применении неглубокого вакуума при их формировании, использовании для получения композита одноступенчатых химических методов, а также метода инфльтрации. Последний позволяет повышать и механическую прочность мембраны.²⁶⁵

Производительность ТОТЭ возрастает при использовании в качестве окислителя газовой смеси, содержащей диоксид углерода. Так, группой Li^{313, 314} показано, что при замене воздуха на смесь кислорода с углекислым газом (1:1 об.%) производительность ТОТЭ с композитной мембраной 70 мол.% SDC20–30 мол.% LNC50/50 увеличивалась за счет повышения как мощности, так и OCV (при 650°C соот-

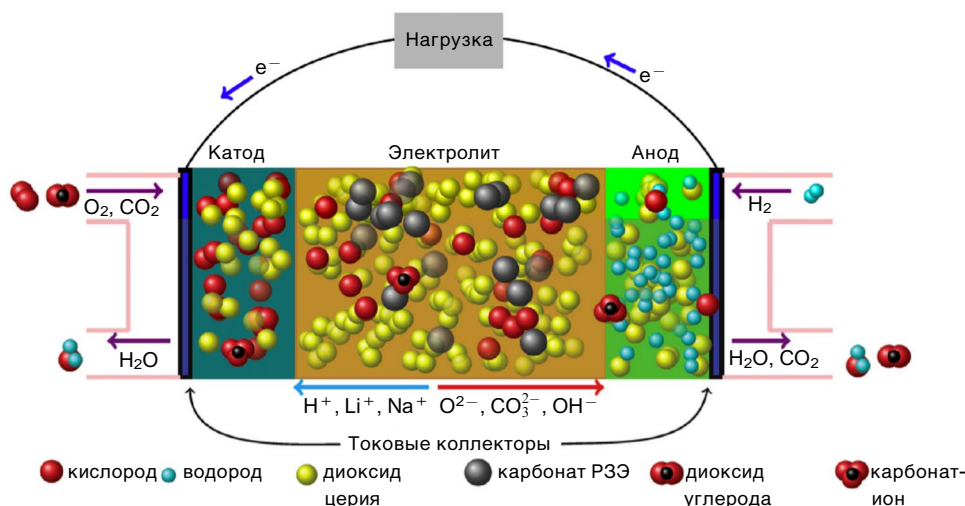


Рис. 27. Схема функционирования ТОТЭ с композитной ЗС-мембраной с использованием в качестве катодного газа CO_2 -содержащую смесь и водород в качестве анодного газа. Рисунок подготовлен авторами обзора по данным работы²⁷⁹.

Таблица 6. Влияние влажности катодного (воздух) и анодного (водород) газов на OCV ТОТЭ с композитной мембраной 80 мас.% SDC20–20 мас.% LNC52/48 (185 мкм).³⁰⁴

Содержание H ₂ O, об.%		OCV, В	
анодный газ	катодный газ	при 500°C	при 600°C
0.6	0.6	1.053	1.036
0.6	2.3	1.045	1.022
2.3	2.2	1.017	1.012
2.3	2.3	1.009	1.002

ответственно от 1.0 Вт·см⁻² и 1.03 В до 1.7 Вт·см⁻² и 1.13 В). Можно предложить следующий обобщенный механизм ионного транспорта в композитной мембране при условии наличия диоксида углерода в катодном газе:

— перенос O²⁻ через объем частиц и границы зерен электролита на основе допированного CeO₂, подобный такому в традиционных ТОТЭ;

— интерфейсная кислород-ионная проводимость с участием карбонатной фазы;

— появление H⁺ за счет диссоциации молекул водорода на аноде и протонная проводимость по интерфейсным каналам с участием карбонатной фазы (возможные механизмы протонной проводимости рассмотрены в предыдущем разделе);

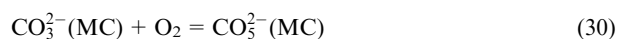
— перенос CO₃²⁻ через объем карбонатной фазы.

Таким образом, карбонатная фаза служит важным промежуточным звеном в осуществлении кислород-ионного и протонного транспорта в ТОТЭ на основе ЗС-композитов. Существенным аспектом является выбор электродов для низкотемпературных ТОТЭ с композитной ЗС-мембраной. В качестве катода часто используют литиированный NiO, в слоистой структуре которого протонный транспорт способствует расширению трехфазной границы и снижению поляризационного сопротивления катода в контакте с композитом, обладающим значительной протонной проводимостью. Таким образом, перспективными для использования могут быть катодные материалы, разрабатываемые как для топливных элементов на расплаве карбоната (РКТЭ), так и для низкотемпературных устройств на основе протонпроводящих электролитов. Кроме того, в качестве катодов ТОТЭ с композитной мембраной могут быть применены традиционные катоды с перовскитной структурой, совместимые с электролитами на основе диоксида церия, для повышения активности которых при низкой рабочей температуре проводят модифицирование добавками карбоната или ЗС-композита.

Механизм реакции восстановления кислорода на катоде топливного элемента в присутствии карбонатной фазы неоднократно изучали как экспериментально, так и теоретически с применением DFT.^{315–317} Было показано, что термодинамически более выгодны реакции с образованием промежуточных ионов CO₄²⁻ и CO₅²⁻, т.е. присутствие карбонатной фазы на трехфазной границе приводит к ускорению восстановления кислорода за счет появления альтернативных каналов его переноса от катода к электролиту. Для описания переноса CO₄²⁻ от поверхности карбоната к границе раздела фаз предложен механизм «зубчатого колеса» (Cogwheel), включающий образование–разрушение связей O–CO₃²⁻. Введение карбонатной фазы имеет преимущества перед таким распространенным методом активации катода, как инфильтрация. Так, в работе³¹⁸ показано, что активация катода LSCF–GDC путем введения карбоната LKC62/38 (LKC — двойная соль Li₂CO₃–K₂CO₃) в количестве 3.6 мг·см⁻² привела к снижению поляризационного сопро-

тивления в 20–40 раз и контактного сопротивления в 2–3 раза в температурном интервале 550–650°C, а при инфильтрации LSCF в пористую матрицу значение поляризационного сопротивления уменьшилось в 2–10 раз и практически не повлияло на значение контактного сопротивления.

Схема механизма восстановления кислорода в таком модифицированном электроде представлена на рис. 28. Можно выделить два пути протекания реакции восстановления кислорода в МИЕС-электроде ТОТЭ, модифицированном карбонатной фазой (MC). Первый путь (показан пунктирными стрелками) включает адсорбцию из газовой фазы, диссоциацию и диффузию кислорода по поверхности МИЕС-фазы (O_s), инкорпорирование кислорода и его перенос через объем МИЕС-фазы к электролиту в виде ионов O²⁻, а также перенос заряда через поверхность раздела МИЕС/электролит. Второй путь реализуется при участии карбонатной фазы и может быть представлен следующим образом (на рис. 28, номера стадий указаны в черных кружочках):³¹⁸ стадия 1: хемосорбция кислорода из газовой фазы на поверхности раздела MC/O₂



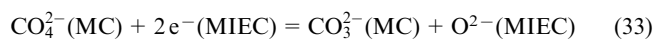
стадия 2: взаимодействие CO₅²⁻ и CO₃²⁻ в объеме карбонатной фазы



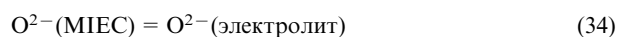
стадия 3: ионный перенос в объеме карбоната к поверхности раздела MC/МИЕС



стадия 4: перенос заряда на поверхности раздела MC/МИЕС



стадия 5: перенос заряда через поверхность раздела МИЕС/электролит



Стоит также отметить, что активно развивается метод получения перовскитных катодных материалов с использованием расплавленных солей, позволяющий получать высокодисперсные материалы,³¹⁹ формирование катодов на основе которых возможно без стадии предварительного припекания к электролиту.

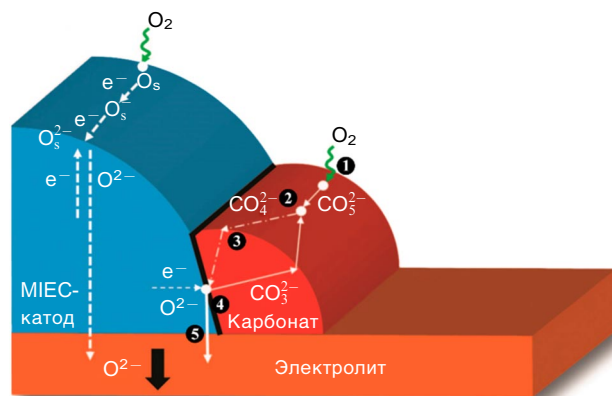


Рис. 28. Схема механизма реакции восстановления кислорода в перовскитном катоде ТОТЭ, модифицированном добавками карбоната в контакте с кислородпроводящим электролитом. CO₃²⁻ и CO₄²⁻ — промежуточные частицы, играющие роль быстрого поглотителя и переносчика кислорода. 1–5 — см. текст. Рисунок подготовлен авторами обзора на основании данных публикации³¹⁸.

Таблица 7. Характеристики ТОТЭ с солевыми композитными мембранами.

Мембрана (толщина)	Газовая среда (анод/катод)	T, °C	OCV, В	Удельная мощность, мВт·см ²	Ссылки
Твердоокисные элементы с 3С-мембраной					
<i>Анод: 50 об.% NiO–50 об.% (SDC20–LNC 50/50), катод: 50 об.% LiNiO₂–50 об.% (SDC20–LNC 50/50)</i>					
95SDC20–5NC (~0.2 мм)	H ₂ /воздух	550	0.93	514	308
90SDC20–10NC (~0.2 мм)	H ₂ /воздух	550	0.96	833	308
85SDC20–15NC (~0.2 мм)	H ₂ /воздух	550	0.93	729	308
80SDC20–20NC (~0.2 мм)	H ₂ /воздух	550	0.88	613	308
<i>Анод: 50 об.% NiO–50 об.% электролит (0.5 мм), катод: 50 об.% LiNiO₂–50 об.% электролит (0.25 мм); Ag-коллектор</i>					
70 SDC20–30 LNC50/50 ^a					
GN (0.5 мм)	H ₂ /CO ₂ –O ₂	650	1.15	607	264
OC (0.5 мм)	H ₂ /CO ₂ –O ₂	650	1.10	1266	264
SG (0.5 мм)	H ₂ /CO ₂ –O ₂	650	1.19	1121	264
OC (0.25 мм)	H ₂ /CO ₂ –O ₂	450–650	1.03–1.13	350–1704	264
OC (0.25 мм)	H ₂ /воздух	450–650	1.00–1.00	300–1000	264
<i>Анод: NiO–электролит (соотношение не указано), катод: LiNiO₂–электролит (соотношение не указано)</i>					
SDC20–LNC52/48 (4:1 мас.)					
	H ₂ /воздух	500	1.05	432	304
	H ₂ /воздух	550	1.03	563	304
	H ₂ /воздух	600	1.03	590	304
<i>Анод: 50 мас.% LiNiZnCu–35 мас.% электролит–7.5 мас.% ЭЦ–7.5 мас.% ПВС, катод: 50 мас.% LSCF–35 мас.% электролит–7.5 мас.% ЭЦ–7.5 мас.% ПВС; Au-коллектор</i>					
70 Ca–SDC–30 NLKC33.4/32.1/34.5 (0.9 мм)					
	H ₂ /воздух–CO ₂	450	0.92	260	279
	H ₂ /воздух–CO ₂	500	1.02	560	279
	H ₂ /воздух–CO ₂	550	1.14	1030	279
<i>Анод: 45 мас.% NiO–45 мас.% электролит–10 мас.% ЭЦ, катод: 45 мас.% LSCF–45 мас.% электролит–10 мас.% ЭЦ</i>					
70 SDC15–30 NLKC33.4/32.1/34.5 (0.9 мм)					
	H ₂ /CO ₂ –O ₂	550	1.2	1100	305
	H ₂ /воздух	550	1.05	–	305
<i>Анод: NiO–электролит–полистирол, катод: LiNiO₂–электролит–полистирол</i>					
75 GDC20–25 LNC					
	H ₂ /воздух	450	0.79	44	268
	H ₂ /воздух	500	0.77	54	268
	H ₂ /воздух	550	0.89	92	268
<i>Анод и катод: 50 мас.% LiNiO₂–50 мас.% электролит; Ag-коллектор</i>					
60 Ce _{0.8} Gd _{0.05} Y _{0.15} O _{1.9} –40 LNC52/48 (0.7 мм)					
	H ₂ /воздух	550	1.02	520 ^b (420) (300)	290
<i>Анод: 50 об.% NiO–40 об.% электролит–10 об.% крахмал, катод: LiNiO₂–электролит</i>					
70 GDC10–30 LKC72.7/27.3					
	H ₂ /воздух	600	~0.95	60	269
	H ₂ /воздух	550	~1.0	55	269
Твердоокисные топливные элементы с композитной 3С-мембраной					
<i>Анод и катод: LiCuNiZnO — электролит (соотношение не указано); Ag-коллектор</i>					
SDC20–NC (совместное соосаждение, соотношение не указано)					
	Топливо:				
	H ₂	550	1.1	970	320
	биогаз ^c	550	0.8	300	320
	CH ₃ OH	550	0.95	550	320
	C ₂ H ₅ OH	550	1.0	530	320

Таблица 7 (окончание).

Мембрана (толщина)	Газовая среда (анод/катод)	T , °C	OCV, В	Удельная мощность, мВт·см ²	Ссылки
Твердоокисные топливные элементы с композитной ЗС-мембраной					
<i>Анод и катод: 50 об.% LiCuNiZnO — 50 об.% электролит</i>					
SDC + n мас.% LNC53/47					
$n = 10$	CH ₃ OH + H ₂ O	500	0.871	213	321
$n = 10$	CH ₃ OH + H ₂ O	600	0.835	390	321
$n = 20$	CH ₃ OH + H ₂ O	500	0.858	295	321
$n = 20$	CH ₃ OH + H ₂ O	600	0.85	516	321
$n = 25$	CH ₃ OH + H ₂ O	500	0.803	431	321
$n = 25$	CH ₃ OH + H ₂ O	600	0.810	603	321
$n = 30$	CH ₃ OH + H ₂ O	500	0.837	376	321
$n = 30$	CH ₃ OH + H ₂ O	600	0.848	577	321
Твердоокисные топливные элементы с композитной мембраной на основе сульфатов					
<i>Анод: NiO — (GDC10 — LCS) (3 : 2 мас.), катод: LiNiO₂ — (GDC10 — LCS) (3 : 2 мас.); Ag-коллектор</i>					
GDC10 — Li ₂ CO ₃ — Li ₂ SO ₄ (LCS61.1/38.9)	H ₂ /воздух	600	1.01	272	288
<i>Анод: NiO — GDC10 (соотношение не указано), катод: 40 мас.% LSM — 60 мас.% GDC10</i>					
GDC10	H ₂ /воздух	600	0.86	113	288
<i>Анод и катод: 20% Pd — 80% Ag</i>					
Ce _{0.8} Yb _{0.1} Gd _{0.1} O _{2-δ} — Li ₂ SO ₄ — K ₂ SO ₄ (LKS) (4 : 1 мас.) (1 мм)	H ₂ /воздух	700	~ 1.1	197	287
Ce _{0.8} Yb _{0.1} Gd _{0.1} O _{2-δ} (1мм)	H ₂ /воздух	700	~ 1.0	39	287
Твердоокисные топливные элементы с композитной мембраной на основе хлоридов					
<i>Анод: 40 мас.% NiO — 60 мас.% GDC10 (0.3 мм), катод: LiNiO₂ (0.5 мм)</i>					
GDC10 — LiCl — SrCl ₂	H ₂ + 3% H ₂ O/O ₂	550	~ 0.83	260	285
(LSC150/50) (12 : 5)	H ₂ + 3% H ₂ O/O ₂	590	0.85	330	285
(0.3–0.5 мм)	H ₂ + 3% H ₂ O/O ₂	625	—	510	285
<i>Анод и катод: 20% Pd — 80% Ag</i>					
80 EDC20 — 20 KCl — NaCl (CNC150/50) (1 мм)	H ₂ /O ₂	700	~ 1.05	187	286
EDC20 (1 мм)	H ₂ /O ₂	700	~ 1.07	30.9	286
Примечание. Приняты следующие обозначения: EDC20 — Ce _{0.8} Er _{0.2} O _{2-δ} ; ПВС — поливиниловый спирт; ЭЦ — этилцеллюлоза. ^a Электролит SDC20 получен методами сжигания нитратов (GN), соосаждения оксалатов (OC), золь-гель (SG). ^b Показана деградация через 210 и 390 мин. ^c Состав биогаза: H ₂ (25%) + CH ₄ (25%) + CO ₂ (25.1%) + N ₂ (24.9%).					

В анодах ТОТЭ с композитной ЗС-мембраной традиционно применяют такие оксиды, как NiO, ZnO — NiO, Li₂O — NiO — ZnO и Li₂O — NiO — CuO — ZnO. Добавки CuO и ZnO используют для снижения растворимости NiO в карбонате, а также повышения электрохимической активности и стабильности анода. Такие аноды могут успешно функционировать в элементах на основе ЗС-композитных мембран. Так, Raза и соавт.³²⁰ для единичного ТОТЭ с масштабированным (60 × 60 мм) электролитом SDC20 — NC и нанокompозитным анодом LiNiCuZn получили значения удельной мощности 970, 300, 600 и 550 мВт·см⁻² при 550 °C с применением в качестве топлива соответственно водорода, биогаза, биометанола и биоэтанола. Гао и соавт.³²¹ используя в качестве топлива смеси метанола с водяным паром (1 : 1), при 600 °C достигли мощности 603 мВт·см⁻² для ТОТЭ с композитным электролитом SDC — LNC53/47 и анодом LiNiCuZn.

Примеры ТОТЭ с различными солевыми композитами, включая сульфаты и хлориды, которые не были подробно рассмотрены в обзоре, представлены в табл. 7. Для объективности представлены данные различных исследователь-

ских групп. Анализ приведенных результатов показал, что получить высокие мощности можно только при оптимизации технологии изготовления и уменьшении толщины электролита, а также оптимизации состава и микроструктуры электродов. Интересным представляется сравнение ТОТЭ с солевыми композитами и РКТЭ, проведенное в обзоре Tomczyk.³²² В отличие от ТОТЭ, в РКТЭ достигнуты меньшие значения плотности тока из-за ограниченной зоны электродной реакции и низкой растворимости кислорода и водорода в расплавленных карбонатах. По мнению автора, РКТЭ имеют преимущества для стационарных установок, в то время как ТОТЭ, в том числе с карбонатными электролитами, можно применять и как портативные устройства.

7. Методы повышения производительности твердоокисных топливных элементов путем создания гетероструктур

В последнее время получило развитие направление, связанное с созданием различного рода наноразмерных гетеро-

структур для функциональных элементов ТОТЭ (катода, электролита, анода) в целях существенного повышения производительности за счет интенсификации и расширения области электродных реакций, увеличения ионной проводимости, снижения поляризационных потерь при понижении рабочей температуры. Современное состояние работ в данном направлении отражено, например, в обзорах Zhao с соавт.³²³ и Garbayo с соавт.³²⁴

7.1. Принципы формирования и свойства электролитных гетероструктур

Интенсивное развитие исследований причин и механизмов, лежащих в основе эффектов влияния развитой межфазной границы на электрохимические процессы переноса, началось после опубликования статьи Garcia-Barrigosanal и соавт.³²⁵ В данной работе было сообщено об увеличении ионной проводимости на 8 порядков вдоль границы раздела в слое YSZ толщиной 1–62 нм, расположенного между слоями SrTiO₃ (STO) толщиной 10 нм, при формировании слоев путем эпитакциального роста на монокристаллической STO-подложке. Установленное значение проводимости достигало 40 См·см⁻¹ при температуре 277°C и толщине YSZ, равной 1 нм. Интерпретация полученных результатов в ряде работ имела дискуссионный характер. Например, Guo³²⁶ высказано предположение, что причиной обнаруженного увеличения проводимости является наличие электронной проводимости р-типа титаната стронция.

В работе Cavallaro и соавт.³²⁷ приведены результаты исследования проводимости трехслойной структуры STO (10 нм)/YSZ (1 нм)/STO (10 нм). Было установлено, что зависимость проводимости от парциального давления кислорода имеет вид $\sigma \sim p_{O_2}^{0.2}$, что близко к зависимости электронной проводимости р-типа, характерной для акцепторно-допированного титаната стронция. Для уточнения механизмов, объясняющих полученные экспериментальные результаты по увеличению проводимости гетероструктур, Gale³²⁸ проведены теоретические исследования с использованием методов DFT, молекулярной динамики, Монте-Карло, атомистического моделирования с применением методов динамики кристаллической решетки. В качестве причин увеличения проводимости были рассмотрены следующие эффекты:

- влияние механических напряжений вблизи границы раздела на изменение электронных энергетических уровней,
- изменение подвижности и концентрации вакансий,
- возникновение области пространственного заряда,
- изменение взаимодействия между вакансиями.

В ряде разработанных Schichtel и соавт.³²⁹ теоретических моделей получены количественные оценки изменения ионной проводимости вблизи границы раздела, показывающие влияние рассогласования параметров решетки и возникновения механических напряжений. Установлено, что на границе раздела ионная проводимость увеличивается в ~460 раз относительно объемного значения. В работе Kushima и Yildiz³³⁰ при проведении моделирования методом Монте-Карло найдено оптимальное значение деформации решетки YSZ, при котором коэффициент диффузии ионов кислорода максимален. Увеличение коэффициента диффузии до 10³ раз происходит при относительной деформации 4% и температуре 127°C, что значительно ниже, чем сообщалось ранее в работе Garcia-Barrigosanal и соавт.³²⁵

Атомистическое моделирование влияния напряженного состояния на транспортные характеристики электролитных материалов на основе CeO₂ проведено в работе DeSouza и соавт.³³¹ с использованием программного обеспечения GULP, методов динамики решетки и эмпирического потен-

циала парного взаимодействия, описанных в работе³²⁸. Установлено, что при деформации кристаллической решетки на 4% проводимость электролита на основе CeO₂ при температуре 227°C может увеличиться в ~10⁴ раз за счет изменения энергии активации. По результатам расчетов близкое увеличение ионной проводимости определено для гетероструктуры SrTiO₃/YSZ/SrTiO₃. В результате было предположено, что, возможно, в работе Garcia-Barrigosanal и соавт.³²⁵ увеличение проводимости обусловлено либо электронным переносом, либо влиянием других механизмов, например возникновением области пространственного заряда. Авторы подчеркнули необходимость дальнейших теоретических и экспериментальных исследований процессов в гетероструктурах, перспективных для увеличения эффективности ТОТЭ.

Необходимо отметить, что в однофазных пленках электролитов также возникают наноразмерные эффекты с уменьшением размера зерен до 10–20 нм. Например, возможно увеличение ионной проводимости тонких пленок на основе YSZ,³³² а также электронной проводимости пленок электролита на основе CeO₂ как в восстановительной атмосфере, так и при высоком парциальном давлении кислорода с уменьшением размера зерен до ~10 нм.³³³

В целях наиболее эффективного использования наноразмерных эффектов, возникающих на границах раздела между структурными элементами, помимо нанокомпозитов со структурой ядро/оболочка и композитных структур в виде смеси частиц, предложены тонкопленочные варианты их организации — многослойная структура с наноразмерной толщиной слоев, вертикально ориентированные нанокompозитные пленки (рис. 29). Нанокompозитные VAN-пленки — сравнительно новый тип наноразмерных тонкопленочных материалов, имеющих столбчатую структуру, в которой материал одной фазы чередуется с материалом другой, причем межфазные границы раздела направлены перпендикулярно плоскости пленки. Поперечный размер однофазных структурных элементов составляет ~10–20 нм. В таких пленках могут существенно ускориться процессы ионного транспорта вдоль межфазных границ, что расширяет возможности снижения рабочей температуры ТОТЭ нового поколения.

Пленки с VAN-структурой обладают высокой плотностью интерфейсных областей в единице объема. Это определяет отличие свойств таких пленок от свойств составляющих их объемных материалов. Так, Su и соавт.²¹¹ представили результаты по исследованию ТОТЭ с двухфазным слоем электролита GDC–YSZ, сформированным в виде VAN-структуры, и показали увеличение на 50% проводимости электролита относительно проводимости однофазного слоя SDC и на два порядка относительно проводимости YSZ. При формировании VAN-структуры между слоями YSZ и GDC в ячейке ТОТЭ с несущим анодом

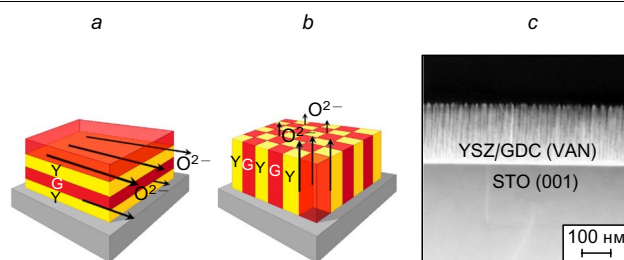


Рис. 29. Схемы многослойной (a) и вертикально ориентированной (b) гетероструктур YSZ (Y)/GDC (G), а также микрофотография VAN-микроструктуры (c).²¹¹ Публикуется с разрешения издательства Elsevier.

значение OCV составило 1.04 В при температуре 700°C, а удельная мощность — 0.432, 0.623, 0.783 Вт·см⁻² соответственно при 700, 750, 800°C. Ячейка YSZ–GDC без VAN-структуры имела более низкие значения плотности мощности — 0.227, 0.376, 0.571 Вт·см⁻² соответственно при 700, 750, 800°C.

На основании приведенных результатов можно сделать вывод, что применение VAN-структур более эффективно при снижении рабочей температуры (увеличение удельной мощности в 1.9, 1.6, 1.4 раза соответственно при 700, 750, 800°C). В случае формирования VAN-структуры сверху на слое GDC, между катодным слоем и электролитом, удельная мощность составила 0.488, 0.694 и 0.883 Вт·см⁻² соответственно при 700, 750, 800°C. На электронной микрофотографии (рис. 29,с) видно, что протяженности VAN-структуры и слоя GDC соизмеримы, и это, возможно, ограничивает повышение мощности за счет увеличения ионной проводимости в VAN-структуре.

Ряд замечаний относительно целесообразности и эффективности применения гетероструктур YSZ/GDC высказаны автором работы³³⁴, который, в частности, отметил, что полученные Su и соавт.²¹¹ результаты не показали значимого эффекта увеличения мощности ячеек ТОТЭ и проводимости гетероструктур.

Для более точного определения характера проводимости в гетероструктурах и реализуемых интерфейсных механизмов были продолжены экспериментальные исследования. Так, Yang и соавт.³³⁵ изучали параметры гетероструктурной пленки толщиной ~1 мкм, которая состояла из столбчатых кристаллитов SDC в матрице STO, сформированной на подложке STO, допированного неодимом. Поперечный диаметр кристаллитов SDC составлял ~30 мкм. Для исследования локальных ионных и электронных транспортных характеристик в гетероструктуре SDC/STO авторы применяли метод сканирующей зондовой микроскопии с пространственным разрешением ~10 нм. Было установлено, что ионная проводимость увеличивается не только в зоне вблизи интерфейса, но и во всем объеме столбчатого кристаллита SDC, причем максимум проводимости наблюдали в его центре. Отмечена высокая степень кристалличности полученной структуры в SDC по всей толщине пленки SDC/STO. Эти результаты, хотя и подтвердили увеличение проводимости в гетероструктуре, однако отличаются от принятой интерпретации, согласно которой проводимость увеличивается именно вдоль границы между фазами.³²⁵

Механизм формирования вертикально ориентированных наноконкомпозитных пленок основан на самосборке столбчатой структуры путем ее формирования из газовой фазы на монокристаллической подложке такими методами, как импульсное лазерное осаждение,³³⁶ молекулярно-лучевая эпитаксия и ее модификации,³³⁷ при которых происходит испарение исходного материала либо компонентов требуемого материала с последующей конденсацией на нагреваемую подложку. Анализ условий спонтанного формирования таких структур приведен в статье MacManus-Driscoll.³³⁸ Формирование наноразмерных гетероструктур в данной работе рассмотрено с точки зрения процесса спиноподобного распада, при котором происходит разделение отдельных фаз однофазной системы.

Спиноподобный распад возникает, если при высоких температурах энергетически выгодно образование однородной системы для минимизации свободной энергии, а при резком охлаждении происходит расслоение системы с выделением отдельных исходных фаз вследствие нарастания флуктуаций. Спиноподобный распад однородной системы происходит во всем объеме, при этом не требуется энергии активации для образования зародышей новой фазы.³³⁹ Представляют

отдельный интерес механизмы формирования упорядоченной периодической наноструктуры в ходе спиноподобного распада в процессах конденсации и охлаждения твердого раствора. Так, в работе³³⁸ отмечено влияние на эти механизмы зависимости растворимости отдельных фаз гетерогенной системы от температуры и соотношения компонентов смеси, отличающихся параметрами решетки, с напряженным состоянием на границе раздела между ними. Причем смешение отдельных компонентов оксидных систем зависит от соотношения ионных радиусов катионов, различие которых исключает смешивание компонентов при понижении температуры смеси. В ходе спиноподобного распада формируется столбчатая структура с расположением отдельных фаз в шахматном порядке. Возможно, что напряженное состояние на границах между ними и определяет такую особенность формирования в виде периодической структуры.³⁴⁰

7.2. Увеличение электродного отклика в гетероструктурных системах

Повышение эффективности кислородных электродов ТОТЭ может быть достигнуто за счет применения гетероструктур, в частности на основе сочетания материалов со структурой перовскита и структурой фаз Раддлесдена–Поппера (ABO₃–A₂BO₄). По результатам исследования изотопного обмена тестовых слоистых материалов La_{2–x}Sr_xCoO₄/La_{1–x}Sr_xCoO₃ (LSC₂₁₄–LSC₁₁₃) на подложке Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} (GDC) Sase и соавт.³⁴¹ предложена композитная слоистая структура катода с верхним пористым слоем LSC₂₁₄ и плотным подслоем LSC₁₁₃. В последующих экспериментальных работах были подтверждены увеличение электродной кинетики, обусловленное вкладом границы раздела LSC₂₁₄/LSC₁₁₃, и существенное различие скоростей электрохимических реакций в гетероструктурных системах по сравнению со значениями в соответствующих объемных материалах. Например, Crumlin и соавт.³⁴² установлено, что островковая структура покрытия с развитой межфазной границей LSC₂₁₄ на LSC₁₁₃ приводит к увеличению скорости электродных процессов, и это подтверждает основную роль границы раздела LSC₂₁₄/LSC₁₁₃ в данном эффекте.

VAN-Структуры (рис. 30,а,б) также могут быть организованы на границе раздела между электролитом Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} (CGO) и катодным слоем La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ (LSCO), при этом увеличатся эффективная длина трехфазной границы и скорость электродной реакции.³⁴³ Впоследствии были разработаны различные теоретические модели, объясняющие механизмы ускорения кинетики электродной реакции восстановления кислорода на границе раздела LSC₂₁₄/LSC₁₁₃ (см.³⁴⁶). Моделирование напряженного состояния решетки вблизи этой границы проводили, используя метод DFT. Подтверждено ускорение процесса внедрения кислорода на поверхности LSC₂₁₄, которому способствует напряженное состояние кристаллической решетки вблизи границы раздела LSC₂₁₄/LSC₁₁₃. Вместе с тем возможна активация диффузии кислорода вдоль этой границы с последующим его внедрением в LSC₁₁₃. В соответствии с результатами моделирования, совместное действие этих двух механизмов может ускорять восстановление кислорода до 400 раз при температуре 500°C. Механическое напряжение также способствует изменению состояния точечных дефектов и кинетики диффузии, перераспределению кислородных вакансий и допантов. К числу граничных эффектов можно отнести диффузию катионов стронция из LSC₁₁₃ в LSC₂₁₄, а также перераспределение ионов лантана в этих фазах, что увеличивает концентрацию кислородных вакансий и ускоряет внедрение кислорода. Такой механизм был подтвержден по результатам DFT-моделирования в работе Gadre и соавт.³⁴⁷

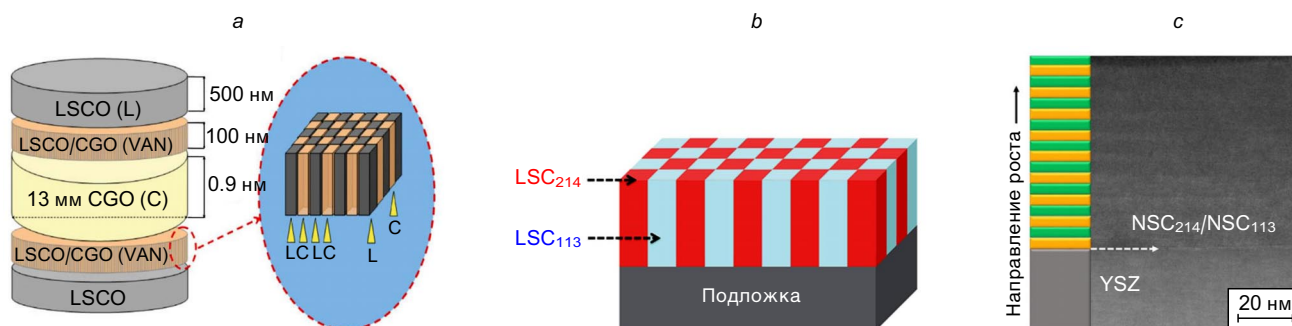


Рис. 30. Схемы симметричной ячейки с VAN-структурой LSCO/CGO, расположенной между электродными слоями (LSCO) и электролитом (CGO) (a),³⁴³ электродной VAN-структуры LSC₂₁₄/LSC₁₁₃ (b)³⁴⁴ и многослойной структуры NSC₁₁₃/NSC₂₁₄ на подложке YSZ, полученной методом PLD (c).³⁴⁵ Рисунки подготовлены авторами обзора на основании данных указанных публикаций.

В дополнение к рассмотренным выше механизмам увеличения скорости электродной реакции в гетерогенных VAN-структурах LSC₂₁₄/LSC₁₁₃ Chen и соавт.³⁴⁸ выделили такой фактор, как активация электронной проводимости слоя LSC₂₁₄, находящегося в контакте с LSC₁₁₃, вследствие которой исчезает запрещенная зона в структуре энергетических уровней LSC₂₁₄ при температуре > 250 °C. Необходимо отметить, что для однофазного материала LSC₂₁₄ характерна широкая запрещенная зона (~ 1 эВ) при указанных температурах. Увеличение электронной проводимости в сочетании с ускорением транспорта кислорода вдоль границы раздела способствует повышению скорости восстановления адсорбированного кислорода на поверхности нанокompозитного электрода LSC₂₁₄/LSC₁₁₃. Авторы предположили, что причиной такой активации электронной проводимости LSC₂₁₄ является генерирование электронов в зоне проводимости в слое LSC₁₁₃ и их инжекция из LSC₁₁₃ в LSC₂₁₄ через поверхность раздела, что также сопровождается образованием и последующей миграцией кислородных вакансий. Данный эффект в случае VAN-структуры возникает во всем объеме столбчатого элемента LSC₂₁₄ протяженностью 200–300 нм.

Несмотря на достоинства электродных VAN-структур LSC₂₁₄/LSC₁₁₃, отмечены их нестабильность, значительное старение и ухудшение характеристик при температурах > 400 °C. Авторы работы³⁴⁴ определили необходимость дальнейшего поиска материалов, на основе которых возможно создание эффективных и стабильных при повышенных температурах VAN-структур.

О перспективности применения гетероструктуры Nd_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3-δ}/Nd_{0,8}Sr_{1,2}CoO_{4±δ} (NSC₁₁₃/NSC₂₁₄) сообщено в работе Zheng и соавт.,³⁴⁵ в которой приведены результаты исследования кинетики обмена кислорода в такой многослойной тонкопленочной системе на моно-

кристаллической подложке YSZ, сформированной импульсным лазерным осаждением (рис. 30, c). Было получено существенное увеличение коэффициента поверхностного обмена кислорода при 500 °C (до 10²–10³ раз) по сравнению с однофазными образцами NSC₁₁₃ и NSC₂₁₄. Исследования показали, что обнаруженное ускорение кинетики кислородного обмена обусловлено процессами сегрегации ионов Sr²⁺ вблизи поверхности раздела фаз, где ионы Sr²⁺ замещают ионы Nd³⁺, вследствие этого снижается энергия активации образования вакансий кислорода.

Метод импрегнирования (или инфильтрации) пористого материала не требует дорогостоящего оборудования, что значительно упрощает технологию формирования гетероструктур. Обзор характерных особенностей и применения инфильтрации для получения гетероструктур представлен в работе Ding и соавт.³⁴⁹ Импрегнирование представляет собой внедрение в пористую среду раствором или коллоидным методом другого материала (рис. 31), который осаждается на внутренней поверхности пор, в отличие от совместного прессования и спекания двух порошковых материалов.³⁵⁰

После импрегнирования проводят термообработку при сравнительно низкой температуре (300–500 °C) с повторением циклов импрегнирования и термообработки. За счет инфильтрации каталитически активных частиц в пористый материал электрода увеличивается производительность и долговременная стабильность ТОТЭ. В работе Kiebach и соавт.³⁵¹ отмечено, что необходимым условием реализации таких композитных электродов является отсутствие взаимодействия между внедряемой (импрегнируемой) фазой и основной пористой средой как в процессе формирования, так и в условиях эксплуатации ТОТЭ. Морфология композитного электрода зависит от вязкости и смачивания его

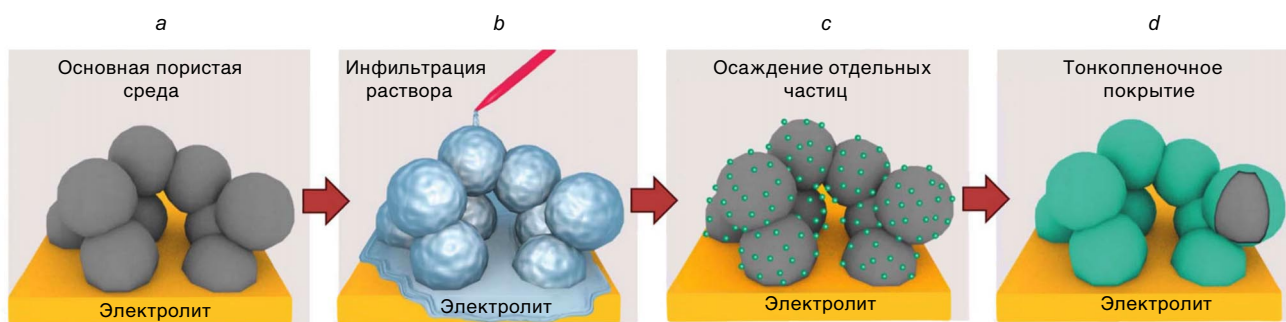


Рис. 31. Схемы строения пористой среды (a) и процессов инфильтрации в нее раствора (b) с осаждением отдельных частиц (c) и с образованием тонкопленочного покрытия на частицах пористого материала (d). Рисунок подготовлен авторами обзора на основании данных работы³⁴⁹.

прекурсора. Для улучшения этих характеристик используют различные ПАВ, а также растворы нитратов в разных растворителях и их смесях.³⁵² Для ускорения процесса инфильтрации применяют вакуум и нагрев пористой подложки.³⁵³ Возможны следующие варианты реализуемых структур:

— импрегнирование материала с кислород-ионной или смешанной проводимостью, таких как SDC, GDC, допированный оксид висмута, в основной пористый материал с электронной проводимостью, например в манганиты лантана–стронция (LSM);^{354, 355}

— импрегнирование материала с электронной проводимостью (в частности, LSM, LSCF) в пористый материал с ионной или смешанной проводимостью, например GDC;³⁵⁶

— импрегнирование каталитически активных добавок в пористую структуру электрода (однофазного или композитного).

Недостатком композитных электродов, изготовленных при помощи импрегнирования, является их временная нестабильность, обусловленная морфологическими и структурными изменениями.³⁵⁷ В качестве возможного решения проблемы нестабильности импрегнированных электродных структур в работе Sindiraç и соавт.³⁵⁸ предложено применять композитные составы на основе неводных прекурсоров LSCF–GDC для инфильтрации в пористую структуру GDC. Авторам удалось создать сплошное композитное покрытие LSCF–GDC на частицах GDC за счет многократного повторения циклов импрегнирования и термообработки (10–50 циклов) при 700°C и тем самым снизить поляризационное сопротивление до 0.71 Ом·см². Проведенные исследования показали отсутствие значимого изменения морфологии и размера частиц пористого катода после долговременной выдержки при 700°C, что было связано со стабилизирующим действием композитной оболочки на частицах GDC, которая препятствует росту и агломерации частиц. Снижение поляризационного сопротивления и увеличение скорости обмена кислорода могут быть достигнуты также за счет импрегнирования каталитически активных частиц Pt₆O₁₁,^{359, 360} MgO,^{361, 362} наночастиц карбоната бария³⁶³ и оксида кальция.³⁶⁴ Импрегнирование наночастиц CeO₂ — известный метод повышения каталитической активности анодов ТОТЭ. Osinkin³⁶⁵ при изучении электродной кинетики анодов Ni–SDC20 показал, что добавки высокодисперсного CeO₂ приводят к повышению активности анода в 10–24 раз за счет ускорения скорости поверхностных процессов (адсорбции).

8. Модифицирование конструкций твердооксидных топливных элементов. Безэлектролитные и однокамерные ячейки

В работе Riess,²⁴⁴ опубликованной в 1992 г., высказано предположение о возможности применения материала со смешанной проводимостью в качестве как электролита, так и электродов при их модифицировании в электродной области проводимости путем допирования. В настоящее время данный принцип применяют в безэлектролитных или однослойных ТОТЭ, сведения о которых обобщены в недавних обзорах, представленных группой Zhu.^{366, 367} Схема функционирования однослойного ТОТЭ приведена на рис. 32.

Электродные реакции окисления водорода и восстановления кислорода протекают с анодной и катодной стороны функционального слоя, в котором осуществляется перенос ионов кислорода и водорода при возможном каталитическом ускорении электрохимических реакций под действием материала токового коллектора.³⁶⁸ Функциональный слой в таких ячейках представляет собой пористую композитную мембрану, сформированную из смеси частиц полупровод-

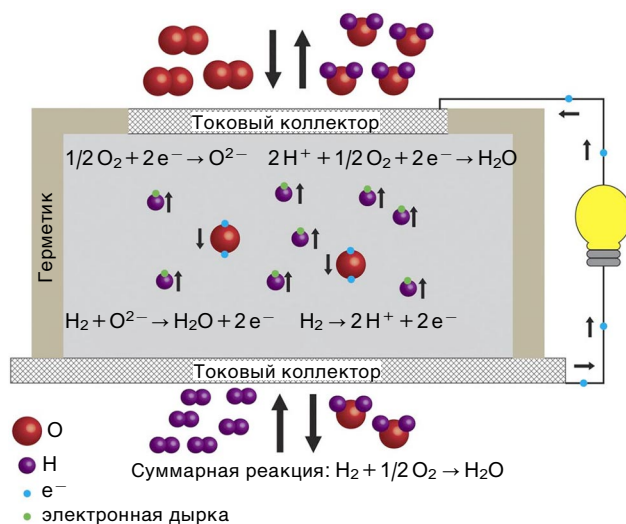


Рис. 32. Схема функционирования однослойного ТОТЭ с композитной мембраной, объединяющей функции анода, электролита и катода.³⁶⁸ Публикуется с разрешения издательства Elsevier.

ника и оксидного материала с кислород-ионной или смешанной проводимостью. В качестве полупроводникового материала используют оксиды переходных металлов, литированный оксид никеля, титанат стронция, смешиваемые с порошком диоксида церия, например LiNiO₂–GDC,³⁶⁹ Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2–δ}–Li_{0.3}Ni_{0.6}Cu_{0.07}Sr_{0.03}O_{2–δ} (см.³⁷⁰) и SrTiO₃–CeO₂.³⁷¹

В соответствии с технологией изготовления ячеек безэлектролитных или однослойных ТОТЭ, использованной группой Zhu,^{369–371} предусмотрено применение различных методов формирования смеси порошков. Например, в работе³⁶⁹ смесь LiNiO₂–GDC получена методом соосаждения, отжиг порошков проводили при невысокой температуре (~700°C), а изостатическое прессование при давлении 250 МПа без последующего высокотемпературного спекания. Далее на обе стороны полученной ячейки наносили токовый коллектор. Измерения на таких ячейках проводили в интервале температур 450–600°C. Несмотря на отсутствие высокотемпературных обжигов, были получены значения OCV ≈ 1 В и удельной мощности 0.45 Вт·см^{–2} при 550°C. Для однослойного ТОТЭ с композитной мембраной SrTiO₃–CeO₂ и токовыми коллекторами LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ (NCAL) при такой же температуре значение OCV было равно 1.1 В, а удельной мощности 0.75 Вт·см^{–2} (см.³⁷¹).

Предложены различные механизмы,^{366, 367} объясняющие эффект блокирования электронного тока через ячейки однослойного ТОТЭ, например из-за возникновения проводимости n- и p-типа со стороны подвода топлива и окислителя соответственно. Такой механизм обуславливает появление p–n-перехода, обедненного носителями заряда, и блокирование электронного тока через ячейку. В качестве примера можно привести работу³⁷², авторы которой предложили в однослойном ТОТЭ использовать недопированный CeO₂, являющийся преимущественно электронным проводником. Был получен нанокompозитный материал со структурой ядро/оболочка CeO_{2–δ}/CeO₂ (рис. 33, a, b) с ионной проводимостью ~0.1 См·см^{–1} при 550°C, применение которого в качестве электролитной мембраны (200 мкм) позволило достичь мощности ТОТЭ с симметричными NCAL-электродами 660 мВт·см^{–2} при 550°C (рис. 33, c) и значения OCV, равного 1.12 В. Поверхностное допирование наноразмерного CeO₂ с целью получения композита ядро/оболочка

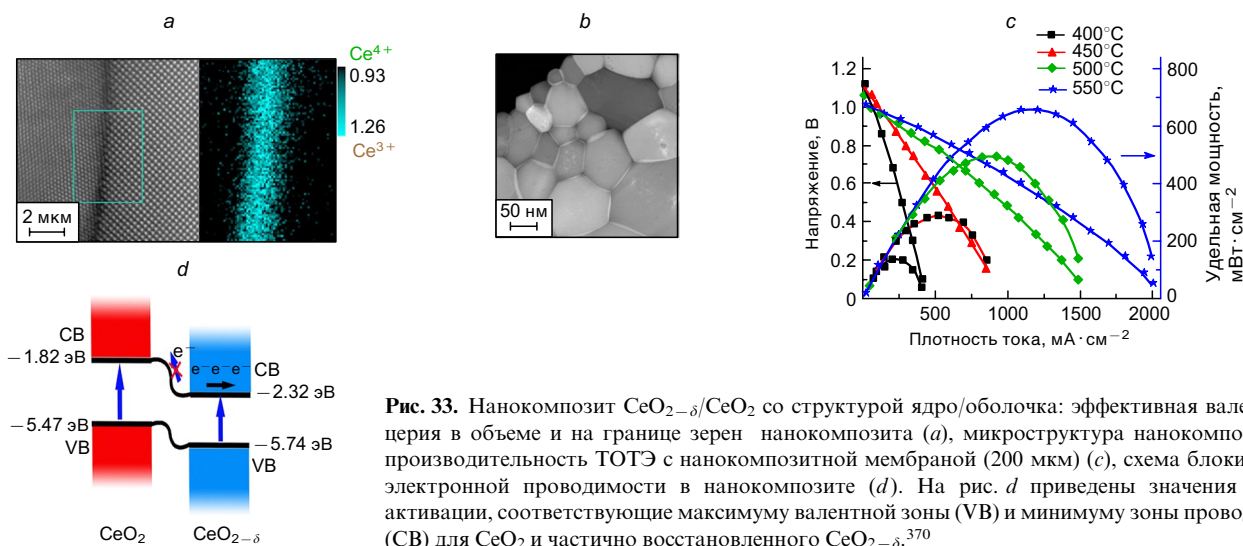


Рис. 33. Наноккомпозит $\text{CeO}_{2-\delta}/\text{CeO}_2$ со структурой ядро/оболочка: эффективная валентность церия в объеме и на границе зерен наноккомпозита (a), микроструктура наноккомпозита (b), производительность ТОТЭ с наноккомпозитной мембраной (200 мкм) (c), схема блокирования электронной проводимости в наноккомпозите (d). На рис. d приведены значения энергии активации, соответствующие максимуму валентной зоны (VB) и минимуму зоны проводимости (CB) для CeO_2 и частично восстановленного $\text{CeO}_{2-\delta}$.³⁷⁰

осуществляли путем обработки в водороде при 550°C в течение двух часов. Присутствие Ce^{3+} в приповерхностном слое толщиной несколько нанометров показано различными методами. Принцип блокирования электронной проводимости в наноккомпозитной мембране за счет образования p–n-перехода между CeO_2 и восстановленным $\text{CeO}_{2-\delta}$, обладающими электронной проводимостью p- и n-типа соответственно, иллюстрирует рис. 33,d. Усиление ионной проводимости было связано с образованием интерфейсных каналов с повышенной концентрацией кислородных вакансий.

Моделирование функционирования однослойного ТОТЭ, в том числе рассмотрение газовой проницаемости композитной пористой мембраны со стороны топлива и окислителя, а также сравнение с экспериментальными данными проведено в работе³⁷³. Авторы привели результаты расчетов проницаемости кислорода и водорода с соответствующих сторон пористой мембраны (при давлении 1 атм). Получено, что глубина проникновения газов, не превысившая 14 мкм при пористости мембраны 0.5 и плотности тока через ячейку 100–2000 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, значительно меньше толщины мембраны, которая составляла 0.5 мм.

В работе³⁷⁴ внимание акцентировано также на факторе пористости композитной мембраны, который, вероятно, играет не последнюю роль в функционировании однослойных ТОТЭ. Установлено, что после прессования композитной мембраны при давлении 250 МПа ее пористость может изменяться при повышенной температуре, а именно — пористость снижается с 30.94 ± 0.088 до $29.35 \pm 0.068\%$ под воздействием температуры 600°C (0.5 ч). Для повышения эффективности ТОТЭ авторы предложили использовать градиентную по пористости мембрану, в том числе с плотной частью в центре. В работе³⁷⁵ исследовали возможность применения композитной мембраны из смеси порошков протонного проводника $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY622) и оксидов $\text{Li}_2\text{O}-\text{NiO}-\text{ZnO}$ (LNZn), после изостатического прессования которой проводили спекание при 1200°C. Были получены плотные мембраны толщиной 1.11 мм. Токосъемы организовывали путем нанесения и припекания серебряной пасты. Полученное значение OCV ячейки составило 0.83 В, а максимальная удельная мощность 3.86 $\text{mWt} \cdot \text{cm}^{-2}$ при 600°C. Авторы объяснили низкое значение максимальной удельной мощности тем, что спекленная мембрана BCZY622–LNZn имела плотную микроструктуру, в отличие от пористых мембран, примененных Zhu и соавт.³⁷⁴ Полученные значения поляризационных потерь ($\sim 100 \text{Om} \cdot \text{cm}^2$ при 600°C) оказа-

лись примерно на два порядка больше, чем омические потери. Таким образом, из-за плотной микроструктуры мембраны уменьшилась активная область протекания электрохимической реакции на границе мембрана/газ. Можно предположить, что в однослойных ТОТЭ увеличение активной области протекания электрохимических реакций обусловлено пористой структурой композитной керамической мембраны, в которой задействована внутренняя поверхность порового пространства значительной части объема. За счет этого увеличивается производительность ТОТЭ. Для однослойных ТОТЭ не требуется газоплотного электролита и допускается некоторое смешивание топлива и окислителя, поэтому снижено требование к обеспечению изоляции газовых каналов топлива и окислителя. Данное требование достаточно трудно выполнить, особенно в условиях продолжительной и нестационарной работы ТОТЭ. Твердооксидные топливные элементы с пористым электролитом можно рассматривать как каталитический мембранный реактор.³⁷⁶

Проблема изоляции газовых каналов полностью исключается в случае однокамерных ТОТЭ, в которых ячейка (рис. 34) находится в смеси топлива и окислителя.³⁷⁷ К достоинствам однокамерных ТОТЭ отнесены следующие факторы: отсутствует необходимость обеспечения газоплотности элементов, возможность миниатюризации устройства, более простая конструкция ячейки и системы подвода газов по сравнению с двухкамерными ТОТЭ, возможность повышения температуры ячейки за счет экзотермической реакции между топливом и окислителем. Недостатками являются более низкая эффективность, необходимость применения каталитически активных материалов, меньшая степень использования топлива, риск возникновения взрыва смеси топливо–окислитель.

В работе Hibino и соавт.³⁷⁸ сообщено о достижении удельной мощности 644 $\text{mWt} \cdot \text{cm}^{-2}$ на однокамерном твердооксидном топливном элементе $\text{PdO} + \text{NiO}-\text{SDC}$ (анод)/

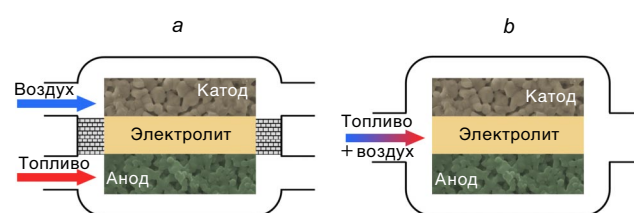


Рис. 34. Схема двухкамерного (a) и однокамерного (b) ТОТЭ.³⁷⁷

SDC (электролит)/ $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (катод). Электроды были нанесены на несущую подложку электролита SDC толщиной 0.5 мм. Достигнуто достаточно высокое значение $\text{OCV} \approx 0.9$ В. Наибольшее значение плотности мощности получено при объемном соотношении метан : кислород, равном 1 : 1, высокое значение OCV свидетельствует об отсутствии существенного электронного тока, вызывающего внутреннее замыкание. Важную роль имела добавка PdO (1 мас. %) в составе анода, без этой добавки значение OCV не превышало 0.11 В, что указывает на каталитическую активность оксида палладия по отношению к реакциям парциального окисления метана на аноде и образования H_2O и CO_2



Видимо, определяющее влияние на производительность однокамерных ТОТЭ оказывает экзотермический характер анодных реакций, в результате теплового эффекта которых повышается температура ячейки. Так, в работе Shao и соавт.³⁷⁹ установлено, что температура, измеренная непосредственно на ячейке, больше температуры газовой смеси в нагревательной камере, разность достигала 150°C. При повышении температуры газовой смеси до 585°C увеличивалась и соответствующая разность с температурой ячейки (вследствие теплового эффекта реакции окисления). Авторы исследовали ячейки ТОТЭ с тонкопленочным SDC-электролитом на несущем аноде Ni—SDC с композитным катодом $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ /SDC. Максимальная удельная мощность, полученная при температуре 650°C (что соответствовало температуре ячейки ~ 790°C), составила 760 мВт·см⁻² при использовании смеси $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{He}$.

Функционирование однокамерных ТОТЭ основано на различии каталитической активности и селективности материалов катода и анода по отношению к протекающим в них электрохимическим реакциям.³⁸⁰ В работах Riess^{381, 382} рассмотрены теоретические аспекты функционирования однокамерных ТОТЭ и ТОТЭ с пористым электролитом в смеси топливо — окислитель. Применение пористого электролита в двухкамерной топливной ячейке позволяет решить проблему воспламенения топлива за счет его контролируемого смешивания с окислителем. Вариант реализации такого ТОТЭ приведен в работе³⁸³. Полученная максимальная удельная мощность на ячейке с пористым электролитом GDC была невысокой — 16 мВт·см⁻² (700°C) при использовании смеси метан — кислород.

Можно отметить, что решение проблемы увеличения производительности однокамерных ТОТЭ и ТОТЭ с пористым электролитом может быть получено путем повышения селективности катода и анода, модифицирования их микроструктуры и оптимизации режимов работы для получения максимальной каталитической активности и эффективности электрохимического преобразования энергии. В данном случае для модифицирования применимы все перечисленные нами методы создания гетероструктур, в том числе наиболее простой из них — импрегнирование электродов, дающее выраженный эффект и в случае однокамерных ячеек.³⁸⁴

9. Заключение

В настоящее время направление текущих исследований в области разработок средне- и низкотемпературных ТОТЭ связано с поиском путей повышения эффективности их функционирования и снижения стоимости получаемой энергии. Такая тенденция касается и элементов с керамической МИЕС-

мембраной. Материалы на основе CeO_2 считают одними из наиболее перспективных для данного вида ТОТЭ благодаря их высокой ионной проводимости, термодинамической стабильности в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода, толерантности решетки флюорита к допированию элементами разной валентности до значительных концентраций.

Несмотря на высокую ионную проводимость материалов на основе диоксида церия, существует ряд принципиальных проблем, препятствующих коммерциализации ТОТЭ с МИЕС-мембраной, что обуславливает необходимость анализа реализуемых подходов с оценкой их перспективности и возможности внедрения полученных решений. В качестве ключевых проблем, определяющих эффективность функционирования ТОТЭ, в порядке их градации можно выделить следующие:

- возникновение электронной проводимости в материалах на основе CeO_2 -электролитов в восстановительной атмосфере при высоких температурах, что приводит к возникновению тока утечки и снижению производительности ТОТЭ (одно из возможных решений заключается в переходе в средне- и низкотемпературный интервал функционирования элемента);

- снижение проводимости электролитов в низкотемпературной области (< 600°C) и при высоких концентрациях допантов, обусловленное образованием локальных упорядоченных структур вследствие ассоциации вакансий и катионов допантов;

- значительное влияние микроструктуры электролита на его проводимость, поскольку границы зерен создают барьер для переноса ионов даже в материалах с минимальным количеством примесей; имеются проблемы с получением газоплотной керамики вследствие высоких температур спекания;

- сложности использования наноматериалов на основе CeO_2 , связанные с появлением электронной проводимости на воздухе при переходе в наноразмерное состояние;

- реализация тонкопленочных технологий требует обеспечения термодинамической и термомеханической стабильности тонкой пленки электролита в многослойной твердотельной структуре при работе ТОТЭ;

- необходимость поиска новых материалов электродов и оптимизации их структуры для успешного функционирования в ТОТЭ с МИЕС-электролитом при низких температурах (в этом плане преимущество CeO_2 -электролитов по сравнению с традиционными электролитами на основе ZrO_2 состоит в отсутствии химического взаимодействия со многими известными перовскитными материалами).

Различными научными группами предлагаются такие решения указанных проблем, как структурное модифицирование электролита путем подбора допантов по разным критериям с целью увеличения ионной проводимости и расширения электролитической области, а также создание новых композитных материалов. Наибольший эффект получен при подборе допантов или при сочетании допантов с минимальной эффективной энергией связи катион — вакансия с целью снижения образования локальных упорядоченных областей в структуре флюорита. Хорошие мощностные показатели установлены при применении в ТОТЭ композитных мембран с высоким уровнем как объемной, так и интерфейсной проводимости. Значения удельной мощности 1–1.7 Вт·см⁻² получены для мембран толщиной от 120 до 900 мкм. По оценкам,³⁰⁵ если будут созданы адекватные методы формирования тонкопленочных композитных мембран, мощность ТОТЭ с такими мембранами может быть увеличена до 2.5 Вт·см⁻² при 550°C.

Разработка воспроизводимых технологических решений по реализации тонкопленочных структур принципиально важна для достижения высокой производительности и стабильности ТОТЭ с многослойными структурами, в которых блокирования электронного тока добиваются путем нанесения защитных слоев со стороны катода или анода. Анодные покрытия на данном этапе считаются наиболее эффективными. Ряд применяемых материалов для таких покрытий постоянно расширяется, используют как кислород-ионные, так и протонные проводники. Кроме того, осуществляется модифицирование способов нанесения тонких пленок — от простых керамических и коллоидных методов до различных технологий с применением лазера и плазмы. Перспективны и методы создания гетероструктур с горизонтальной и вертикальной ориентацией. Однако остается открытой проблема их стабильности при длительном функционировании элементов.

В течение последнего десятилетия особое внимание уделяется разработке конструкций безэлектролитных элементов. Функционирование ячейки однослойного ТОТЭ осуществляется за счет возникновения в мембране проводимости *n*- и *p*-типа со стороны подвода топлива и окислителя соответственно, что обуславливает появление *p*–*n*-перехода, обедненного носителями заряда, и блокирование электронного тока через ячейку. Функционирование развиваемых конструкций однокамерных ТОТЭ основано на различной каталитической активности и селективности материалов катода и анода по отношению к протекающим в них электрохимическим реакциям. Можно отметить, что решение проблемы повышения производительности однокамерных ТОТЭ и ТОТЭ с пористым электролитом, вероятно, может быть получено путем модифицирования их микроструктуры и оптимизации режимов работы для получения максимальной каталитической активности и эффективности электрохимического преобразования энергии. В данном случае для модифицирования применимы все перечисленные в обзоре методы создания гетероструктур, в том числе наиболее простой из них — импрегнирование электродных материалов.

Существенное значение имеет математическое моделирование устройств с керамической мембраной, обладающей смешанной проводимостью, с целью определения наиболее эффективной структуры и дизайна ТОТЭ. Показано, что к наиболее эффективному способу блокирования внутреннего замыкания в слое электролита вследствие возникновения электронной проводимости в восстановительной атмосфере можно отнести создание тонких блокирующих слоев со стороны анода, при этом необходимо обеспечить минимальную электронную проводимость блокирующего слоя и достаточно высокую ионную и электронную проводимость слоя со смешанной проводимостью. Представляет также интерес дальнейшее развитие теоретических моделей и методов численного моделирования электрохимических реакций в твердотельной структуре ТОТЭ и сопряженных с ними процессов тепло- и массообмена в поровом пространстве электродов и подводящих газовых каналов с использованием методов вычислительной гидродинамики, кинетической теории и метода решеточных уравнений Больцмана.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 20-03-00151).

Авторы выражают благодарность Н.С.Пикаловой за оформление графического материала для данного обзора.

10. Список сокращений и обозначений

АФС — анодный функциональный слой;
ПВС — поливиниловый спирт;

ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия;
РФА — рентгенофазовый анализ;
РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;
ТОТЭ — твердооксидные топливные элементы;
ТЭ — топливные элементы;
ЭФО — электрофоретическое осаждение;
ЭЦ — этилцеллюлоза;
ALS — модель Адлера–Лейна–Стила (Adler–Lane–Steel);
ASR — суммарное поляризационное сопротивление на единицу площади элемента (Area Specific Resistance);
BCS — церат бария, допированный самарием: $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$;
BLM — блочная модель (Brick-Layer Model);
BZCY — церато-цирконат бария, допированный иттрием, $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$;
EDC20 — оксид церия, допированный эрбием, $\text{Ce}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$;
EXAFS — исследование протяженной тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (Extended X-Ray Absorption Fine Structure);
DFT — теория функционала плотности (Density Functional Theory);
GDC — диоксид церия, допированный гадолинием с разным его содержанием, $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC10), $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (GDC20);
КС — карбонат калия K_2CO_3 ;
LC — карбонат лития Li_2CO_3 ;
LCN — ниобатланта, допированный кальцием $\text{La}_{0.995}\text{Ca}_{0.005}\text{NbO}_4$;
LNC *x/y* — бинарная соль карбонат лития–натрия $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3$, где *x* и *y* — молярное соотношение компонентов;
LNCS — монооксид NiO, допированный катионами лития, меди, стронция, $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.07}\text{Sr}_{0.03}\text{O}_{2-\delta}$;
LSC₁₁₃ — кобальтит лантана–стронция, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3-\delta$;
LSC₂₁₄ — слоистый кобальтит лантана–стронция, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4-\delta$;
LSCF — феррито-кобальтит лантана–стронция, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$;
LSCO — кобальтит лантана–стронция, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3-\delta$;
LSM — манганиты лантана–стронция с разным содержанием лантана и стронция — $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$;
MIEC — смешанный ионный–электронный проводник (Mixed Ionic-Electronic Conductor);
NC — карбонат натрия, Na_2CO_3 ;
NCAL — литированный никелатокобальтит, допированный алюминием, $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{LiO}_{2-\delta}$;
NLKC *x/y/z* — тернарная соль карбонат натрия–лития–калия, $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3$, где *x*, *y*, *z* — молярное соотношение компонентов;
NN — взаимодействия ближнего порядка (Near Neighbor);
NNN — взаимодействия дальнего порядка (Next Near Neighbor);
NSC₁₁₃ — кобальтит неодима–стронция, $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3-\delta$;
NSC₂₁₄ — слоистый кобальтит неодима–стронция, $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}\text{CoO}_{4\pm\delta}$;
OCV — напряжение разомкнутой цепи (Open Circuit Value);
PLD — импульсное лазерное осаждение;
SDC — диоксид церия, допированный самарием, $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC20);

SSZ — диоксид циркония, стабилизированный оксидом скандия, $Zr_{0.9}Sc_{0.1}O_{1.9}$;

STO — титанат стронция, $SrTiO_3$;

VAN — вертикально ориентированный наноккомпозит (Vertically Aligned Nanocomposite);

XANES — исследование околопороговой тонкой структуры спектров поглощения (X-ray Absorption Near Edge Structure);

YSZ — диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$.

Обозначения величин:

a — параметр элементарной ячейки;

a_0 — постоянная кристаллической решетки CeO_2 ;

Δa — изменение параметра решетки в результате допирования;

$[Ce'_{Ce}]$ — концентрация поляронов малого радиуса, локализованных на ионах церия;

C_g, C_{gb} — емкость объема и границ зерен поликристаллических образцов;

c_1 — концентрация димеров;

c_2 — концентрация тримеров;

c_{el} — концентрация электронов;

c_v — концентрация кислородных вакансий;

e — заряд электрона;

E_a — энергия активации проводимости;

E_H — энергия активации перескока малого полярона;

E_{th} — напряжение в соответствии с формулой Нернста;

i — плотность ионного тока;

ΔH_a — энтальпия образования ассоциаций вакансия-катион;

ΔH_m — энтальпия миграции кислородных вакансий;

ΔH_r — энтальпия реакции восстановления церия;

k — постоянная Больцмана;

K_r — константа реакции восстановления церия;

M'_{Ce} — концентрация ионов металла в позиции церия с эффективным зарядом -1 ;

p_{O_2} — парциальное давление кислорода;

$p_{O_2}^*$ — критическое парциальное давление кислорода (при котором $\sigma_{ion} = \sigma_{el}$);

R — универсальная газовая постоянная;

R_{el}, R_{ion} — соответственно сопротивление электронному и ионному току в электролите;

R_η — поляризационное сопротивление;

R_g, R_{gb} — сопротивление объема и границ зерен поликристаллических образцов;

r_c — критический радиус допанта;

r_d — радиус допанта;

r_p — средний размер пор;

ΔS_m — изменение энтропии в результате переноса кислородных вакансий;

ΔS_r — энтропия реакции восстановления церия;

T — абсолютная температура;

T_c — критическая температура;

T_{trans} — температура суперионного перехода;

$[V\ddot{O}]$ — концентрация кислородных вакансий в обозначениях Крёгера – Винка;

W — упругая деформация решетки;

δ — уровень кислородных вакансий;

δ_{gb} — ширина межзеренной границы;

μ_{el} — подвижность электронов;

μ_{O_2} — химический потенциал кислорода;

$\mu_{O_2}^0$ — стандартное значение химического потенциала кислорода;

$\sigma_{ion}, \sigma_{el}$ — ионная и электронная проводимость;

$\sigma_{tot}, \sigma_g, \sigma_{gb}$ — общая, объемная и зернограничная проводимость соответственно;

λ — дебаевская длина;

ω — частота.

Литература

1. N.Jaiswal, K.Tanwar, R.Suman, D.Kumar, S.Upadhyay, O.Parkash. *J. Alloys Compd.*, **781**, 984 (2019)
2. *Твердоокисные топливные элементы: проблемы, пути решения, перспективы развития и коммерциализации. Аналитический обзор.* ФГБНУ «Научно-исследовательский институт — Республиканский исследовательский научно-консультационный центр экспертизы», 2015; https://www.extech.ru/files/anr_2015/anr_8.pdf (дата доступа 13.02.2021)
3. I.Sreedhar, B.Agarwal, P.Goyal, S.A.Singh. *J. Electroanal. Chem.*, **848**, 113315 (2019)
4. A.M.Abdalla, S.Hossain, P.M.Petra, M.Ghasemi, A.K.Azad. *Front. Energy*, **14**, 359 (2020)
5. K.Kendall, M.Kendall. *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century*. 2nd Edn. Elsevier, Amsterdam, 2015
6. A.Choudhury, H.Chandra, A.Arora. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **20**, 430 (2013)
7. U.Damo, M.Ferrari, A.Turan, A.Massardo. *Energy*, **168**, 235 (2019)
8. S.Y.Gómez, D.Hotza. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **61**, 155 (2016)
9. D.A.Osinkin, N.M.Bogdanovich, S.M.Beresnev, E.Yu.Pikalova, D.I.Bronin, Yu.P.Zaikov. *Russ. J. Electrochem.*, **54**, 644 (2018) [*Электрохимия*, **8**, 740 (2018)]
10. N.Danilov, J.Lyagaeva, G.Vdovin, D.Medvedev. *Appl. Energy*, **237**, 924 (2019)
11. N.Danilov, J.Lyagaeva, G.Vdovin, E.Pikalova, D.Medvedev. *Energy Convers. Manag.*, **172**, 129 (2018)
12. A.V.Kasyanova, L.R.Tarutina, A.O.Rudenko, J.G.Lyagaeva, D.A.Medvedev. *Russ. Chem. Rev.*, **89**, 667 (2020) [*Успехи химии*, **89**, 667 (2020)]
13. F.Ramadhani, M.A.Hussain, H.Mokhlis, S.Hajimolana. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **76**, 460 (2017)
14. J.Savioli, G.W.Watson. *Curr. Opin. Electrochem.*, **21**, 14 (2020)
15. R.Bove, S.Ubertini. *Modeling Solid Oxide Fuel Cells. Methods, Procedures and Techniques*. Springer, Germany, 2008
16. D.A.Osinkin, N.M.Bogdanovich, A.L.Gavrilyuk. *Electrochim. Acta*, **199**, 108 (2016)
17. A.V.Khrustov, D.S.Pavlov, M.V.Ananyev. *Solid State Ionics*, **346**, 115202 (2020)
18. Y.Ling, X.Wang, Z.Ma, K.Wei, Y.Wu, M.Khan, K.Zheng, S.Shen, S.Wang. *J. Mater. Sci.*, **55**, 1 (2020)
19. Z.Gao, L.V.Mogni, E.C.Miller, J.G.Railsback, S.A.Barnett. *Energy Environ. Sci.*, **9**, 1602 (2016)
20. B.Singh, S.Ghosh, S.Aich, B.Roy. *J. Power Sources*, **339**, 103 (2017)
21. E.Yu.Pikalova, V.G.Bamburov, A.A.Murashkina, A.D.Neuimin, A.K.Demin, S.V.Plaksin. *Russ. J. Electrochem.*, **47**, 690 (2011) [*Электрохимия*, **47**, 738 (2011)]
22. N.Danilov, E.Pikalova, J.Lyagaeva, B.Antonov, D.Medvedev, A.Demin, P.Tsiakaras. *J. Power Sources*, **366**, 161 (2017)
23. S.Ya.Istomin, E.V.Antipov. *Chem. Rev.*, **82**, 686 (2013) [*Успехи химии*, **82**, 686 (2013)]
24. V.A.Sadykov, E.M.Sadovskaya, N.F.Eremeev, P.I.Skriabin, A.V.Krasnov, Yu.N.Bespalko, S.N.Pavlova, Yu.E.Fedorova, E.Yu.Pikalova, A.V.Shlyakhtina. *Russ. J. Electrochem.*, **55**, 701 (2019) [*Электрохимия*, **55**, 899 (2019)]
25. S.N.Marshenya, B.V.Politov, D.A.Osinkin, A.Yu.Suntsov, I.A.Leonidov, V.L.Kozhevnikov. *J. Alloys Compd.*, **779**, 712 (2019)
26. E.Pikalova, A.Kolchugin, M.Koroleva, A.Farlenkov, D.Medvedev. *J. Power Sources*, **438**, 226998 (2019)
27. N.A.Danilov, A.P.Tarutin, J.G.Lyagaeva, E.Yu.Pikalova, A.A.Murashkina, D.A.Medvedev, M.V.Patrelev, A.K.Demin. *Ceram. Int.*, **43**, 15418 (2017)

28. D.A.Osinkin, V.D.Zhuravlev. *Russ. J. Appl. Chem.*, **93**, 299 (2020) [*Журн. прикл. химии*, **93**, 298 (2020)]
29. D.A. Osinkin, N.I.Lobachevskaya, A.Yu.Suntsov. *J. Alloys Compd.*, **708**, 451 (2017)
30. O.A.Petriti. *Russ. Chem. Rev.*, **84**, 159 (2015) [*Ученые химии*, **84**, 159 (2015)]
31. Yu.D.Tretyakov, E.A.Goodilin. *Russ. Chem. Rev.*, **78**, 801 (2009) [*Ученые химии*, **78**, 867 (2009)]
32. 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. *Russ. J. Electrochem.*, **47**, 1381 (2011) [*Электрохимия*, **47**, 1478 (2011)]
33. O.V.Tiunova, T.A.Khabas, S.I.Bredikhin, I.E.Kuritsyna. *Inorg. Mater. Appl. Res.*, **7**, 278 (2016)
34. E.A.Agarkova, D.A.Agarkov, I.N.Burmistrov, O.Yu.Zadoroznaya, D.V.Yalovenko, Yu.K.Nepochatov, S.I.Bredikhin. *Russ. J. Electrochem.*, **56**, 132 (2020) [*Электрохимия*, **56**, 141 (2020)]
35. D.A.Osinkin, N.M.Bogdanovich, S.M.Beresnev, V.D.Zhuravlev. *J. Power Sources*, **288**, 20 (2015)
36. N.S.Sochugov, A.A.Soloviev, A.V.Shiplova, S.V.Rabotkin, V.P.Rotshtein. *Solid State Ionics*, **231**, 11 (2013)
37. I.S.Erilin, D.A.Agarkov, I.N.Burmistrov, V.E.Pukha, D.V.Yalovenko, N.V.Lyskov, M.N.Levin, S.I.Bredikhin. *Mater. Lett.*, **266**, 127439 (2020)
38. S.K.Schubert, M.Kusnezoff, A.Michaelis, S.I.Bredikhin. *J. Power Sources*, **217**, 364 (2012)
39. A.V.Kuzmin, Yu.V.Novikova, A.Yu.Stroeva, V.P.Gorelov, A.I.Vylkov, M.A.Ananyev, A.V.Ermakov, Yu.P.Zaikov. *Russ. J. Appl. Chem.*, **91**, 196 (2018) [*Журн. прикл. химии*, **91**, 181 (2018)]
40. A.V.Nikonov, A.V.Spirin, A.S.Lipilin, V.R.Khrustov, S.N.Paranin. *Russ. J. Electrochem.*, **54**, 547 (2018) [*Электрохимия*, **54**, 630 (2018)]
41. A.A.Solov'ev, A.V.Shipilova, A.N.Koval'chuk, I.V.Ionov, S.V.Rabotkin. *Russ. J. Electrochem.*, **52**, 662 (2016) [*Электрохимия*, **52**, 741 (2016)]
42. D.A.Agarkov, M.A.Borik, V.T.Bublik, A.S.Chislov, A.V.Kulebyakin, I.E.Kuritsyna, V.A.Kolotygina, E.E.Lomonova, F.O.Milovich, V.A.Myzina, V.V.Osiko, N.Yu.Tabachkova. *J. Alloys Compd.*, **791**, 445 (2019)
43. V.V.Kharton, A.A.Yaremchenko, E.N.Naumovich, F.M.B.Marques. *J. Solid State Electrochem.*, **4**, 243 (2000)
44. M.Mogensen, N.M.Sammes, G.A.Tompsett. *Solid State Ionics*, **129**, 63 (2000)
45. M.Melchionna, P.Fornaseiro. *Mater. Today*, **17**, 349 (2014)
46. S.Anirban, A.Dutta. *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**, 23418 (2018)
47. R.Schmitt, A.Nenning, O.Kraynis, R.Korobko, A.I.Frenkel, I.Lubomirsky, S.M.Haile. *Chem. Soc. Rev.*, **49**, 554 (2020)
48. J.L.F.Da Silva, M.V.Ganduglia-Pirovano, J.Sauer, V.Bayer, G.Kresse. *Phys. Rev. B*, **75**, 045121 (2007)
49. R.T.Dirstine, R.N.Blumental, T.F.Kuech. *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 264 (1979)
50. A.F.Wells. *Structural Inorganic Chemistry*. 3rd Edn. Oxford University Press; Clarendon Press, 1962
51. А.И.Леонов. *Высокотемпературная химия кислородных соединений церия*. Наука, Ленинград, 1969
52. Yu.A.Baykov, T.Klaeson, D.Aerts. *Phys. Solid State*, **40**, 205 (1998) [*Физика тв. тела*, **40**, 205 (1998)]
53. K.L.Duncan, Y.Wang, S.R.Bishop, F.Ebrahimi, E.D.Wachsman. *J. Appl. Phys.*, **101**, 044906 (2007)
54. H.L.Tuller, A.S.Nowik. *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 209 (1979)
55. C.W.M.Castleton, J.Kullgren, K.Hermansson. *J. Chem. Phys.*, **127**, 11 (2007)
56. W.C.Chueh, A.H.McDaniel, M.E.Grass, Y.Hao, N.Jabeen, Z.Liu, S.M.Haile, K.F.McCarty, H.Bluhm, F.El.Gabaly. *Chem. Mater.*, **24**, 1876 (2012)
57. Y.Xiong, H.Kishimoto, K.Yamaji, M.Yoshinaga, T.Horita, M.E.Brito, H.Yokokawa. *Electrochem. Solid State Lett.*, **13**, B21 (2010)
58. D.-J.Kim. *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1415 (1989)
59. S.J.Hong, A.V.Virkar. *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 433 (1995)
60. G.Brauer, H.Gradinger. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **276**, 209 (1954)
61. M.Coduri, S.Checchia, M.Longhi, D.Ceresoli, M.Scavani. *Front. Chem.*, **6**, 526 (2018)
62. A.Kossov, Q.Wang, R.Korobko, V.Grover, Y.Feldman, E.Wachtel, A.K.Tyagi, A.I.Frenkel, I.Lubomirsky. *Phys. Rev. B*, **87**, 054101 (2013)
63. F.Ye, T.Mori, D.R.Ou, J.Zou, G.Auchterlonie, J.Drennan. *Solid State Ionics*, **179**, 827 (2008)
64. O.Kraynis, J.Timoshenko, J.Huang, H.Singh, E.Wachtel, A.I.Frenkel, I.Lubomirsky. *Inorg. Chem.*, **58**, 7527 (2019)
65. C.Artini, M.M.Carnasciali, G.A.Costa, J.R.Plaisier, M.Pani. *Solid State Ionics*, **311**, 90 (2017)
66. W.B.White. *J. Chem. Phys.*, **59**, 1561 (1973)
67. R.Schmitt, J.Spring, R.Korobko, J.L.M.Rupp. *ACS Nano*, **11**, 8881 (2017)
68. D.A.Agarkov, I.N.Burmistrov, G.M.Eliseev, I.V.Ionov, S.V.Rabotkin, V.A.Semenov, A.A.Solov'ev, I.I.Tartakovskii, S.I.Bredikhin. *Solid State Ionics*, **344**, 115091 (2020)
69. H.Yahiro, T.Ohuchi, K.Eguchi, H.Arai. *J. Mater. Sci.*, **23**, 1036 (1988)
70. V.Tangadurai, P.Kopp. *J. Power Sources*, **168**, 178 (2007)
71. J.M.S.Júnior, L.F.B.Malta, F.M.S.Garrido, T.Ogasawara, M.E.Medeiros. *Mater. Chem. Phys.*, **135**, 957 (2012)
72. K.S.Anjaneya, G.P.Nayaka, J.Manjanna, V.M.Ashwin Kumar, G.Govindaraj, K.N.Ganesha. *J. Alloys Compd.*, **598**, 33 (2014)
73. C.E.Milliken, S.Guruswamy, A.C.Khandkar. *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 1533 (2001)
74. S.I.Ahmad, T.Mohammed, A.Bahafi, M.B.Suresh. *Appl. Nanosci.*, **7**, 243 (2017)
75. R.Chockalingam, V.R.W.Amarakoon, H.Giesche. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 959 (2008)
76. E.Yu.Pikalova, V.I.Maragou, A.K.Demin, A.A.Murashkina, P.E.Tsiakaras. *Solid State Ionics*, **179**, 1557 (2008)
77. T.Zhang, Z.Zeng, H.Huang, P.Hing, J.Kilner. *Mater. Lett.*, **57**, 124 (2002)
78. C.Kleinogel, L.J.Gauckler. *J. Electroceram.*, **5**, 231 (2000)
79. D.P.Fagg, V.V.Kharton, J.R.Frade. *J. Electroceram.*, **9**, 199 (2002)
80. L.A.Villas-Boas, F.M.L.Figueiredo, D.P.F.de Souza, F.M.B.Marques. *Solid State Ionics*, **262**, 522 (2014)
81. V.Gil, J.Tataj, C.Moure, P.Duran. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 801 (2007)
82. A.S.Bagishev, D.V.Maslennikov, M.P.Popov, A.P.Nemudry. *Mater. Today: Proc.*, **25**, 464 (2020)
83. T.S.Zhang, J.Ma, Y.J.Leng, S.H.Chan, P.Hing, J.A.Kilner. *Solid State Ionics*, **168**, 187 (2004)
84. V.V.Kharton, E.N.Naumovich, A.A.Vecher. *J. Solid State Electrochem.*, **3**, 61 (1999)
85. B.C.H.Steele, K.M.Hori, S.Uchino. *Solid State Ionics*, **135**, 445 (2000)
86. V.V.Kharton, A.P.Viskup, F.M.Figueiredo, E.N.Naumovich, A.L.Shaulo, F.M.B.Marques. *Mater. Lett.*, **53**, 160 (2002)
87. G.-B.Jung, T.-J.Huang, C.-L.Chang. *J. Solid State Electrochem.*, **6**, 225 (2002)
88. J.Faber, C.Geoffroy, A.Roux, A.Sylvestre, P.Abelard. *Appl. Phys. A: Sci. Process.*, **49**, 225 (1989)
89. L.Minervini, M.O.Zacate, R.W.Grimes. *Solid State Ionics*, **116**, 339 (1999)
90. V.Butler, C.R.A.Catlow, B.E.F.Fender, J.H.Harding. *Solid State Ionics*, **8**, 109 (1983)
91. D.A.Andersson, S.I.Simak, N.V.Skorodumova, I.A.Abriskosov, B.Johansson. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **103**, 3518 (2006)
92. J.van Herle, D.Seneviratne, A.J.McEvoy. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 837 (1999)
93. N.J.Kidner, Z.J.Homrighaus, B.J.Ingram, T.O.Mason, E.J.Garboczi. *J. Electroceram.*, **14**, 283 (2005)
94. M.J.Verkerk, B.J.Middlehuis, A.J.Burggraaf. *Solid State Ionics*, **6**, 159 (1982)
95. H.Näfe. *Solid State Ionics*, **13**, 255 (1984)
96. S.Kim, J.Maier. *J. Electrochem. Soc.*, **149**, J73 (2002)
97. N.N.Novik, V.G.Konakov, I.Yu.Archakov. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **40**, 188 (2015)

98. J.A.Kilner, R.J.Brook. *Solid State Ionics*, **6**, 237 (1982)
99. S.Omar, E.D.Wachsman, J.L.Jones, J.C.Nino. *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 2674 (2009)
100. S.Omar, E.D.Wachsman, J.C.Nino. *Solid State Ionics*, **177**, 3199 (2006)
101. T.S.Zhang, J.Ma, L.B.Kong, S.H.Chan, J.A.Kilner. *Solid State Ionics*, **170**, 209 (2004)
102. C.Sánchez-Bautista, A.J.Dos Santos-García, J.Peña-Martínez, J.Canales-Vázquez. *Solid State Ionics*, **181**, 1665 (2010)
103. E.Ruiz-Trejo, J.A.Kilner. *J. Appl. Electrochem.*, **39**, 523 (2009)
104. R.O.Fuentes, R.T.Baker. *J. Power Sources*, **186**, 268 (2009)
105. H.Keqin, F.Man, J.B.Goodenough. *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 357 (1998)
106. K.R.Reddy, K.Karan. *J. Electroceram.*, **15**, 45 (2005)
107. N.Cioateră, V.Părvulescu, A.Rolle, R.N.Vannier. *Solid State Ionics*, **180**, 681 (2009)
108. L.P.Li, X.M.Lin, G.S.Li, H.Inomata. *J. Mater. Res.*, **16**, 3207 (2001)
109. L.Aneflous, J.A.Musso, S.Villain, J.R.Gavarri, H.Benyaich. *J. Solid State Chem.*, **177**, 856 (2004)
110. I.E.L.Stephens, J.A.Kilner. *Solid State Ionics*, **177**, 669 (2006)
111. J.X.Zhu, D.F.Zhou, S.R.Guo, J.F.Ye, X.F.Hao, X.Q.Cao, J.Meng. *J. Power Sources*, **174**, 114 (2007)
112. J.Koettgen, S.Griesshammer, P.Hein, B.O.H.Grope, M.Nakayama, M.Martin. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 14291 (2018)
113. B.Steele. *Solid State Ionics*, **129**, 95 (2000)
114. S.J.Hong, K.Mehta, A.V.Virkar. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 638 (1998)
115. A.Tschöpe, S.Kilassonia, R.Birringer. *Solid State Ionics*, **173**, 57 (2004)
116. R.A.De Souza. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 9939 (2009)
117. A.Tschöpe, C.Bäuerle, R.Birringer. *J. Appl. Phys.*, **95**, 1203 (2004)
118. A.Tschöpe. *J. Electroceram.*, **14**, 5 (2005)
119. M.C.Göbel, G.Gregori. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 10175 (2014)
120. D.V.Laethem, J.Deconinck, D.Depla, A.Hubin. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **36**, 1983 (2016)
121. D.V.Laethem, J.Deconinck, A.Hubin. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **39**, 432 (2019)
122. I.Kosacki, C.Rouleau, P.Becher, J.Bentley, D.H.Lowndes. *Solid State Ionics*, **176**, 1319 (2005)
123. I.Kosacki, T.Suzuki, V.Petrovsky, H.U.Anderson. *Solid State Ionics*, **136–137**, 1225 (2000)
124. M.G.Bellino, D.G.Lamas, N.E.Walsole de Reca. *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 107 (2006)
125. V.V.Ivanov, S.N.Shkerin, A.A.Rempel, V.R.Khrustov, A.S.Lipilin, A.V.Nikonov. *Dokl. Phys. Chem.*, **433**, 125 (2010) [Докл. АН, **433**, 206 (2010)]
126. V.V.Ivanov, A.S.Lipilin, Yu.A.Kotov, V.R.Khrustov, S.N.Shkerin, S.N.Paranin, A.V.Spirin, A.S.Kaygorodov. *J. Power Sources*, **159**, 605 (2006)
127. V.P.Gorelov, S.V.Zayats, V.V.Ivanov, S.Yu.Ivin, Yu.A.Kotov, A.I.Medvedev, N.I.Moskalenko, A.M.Murzakaev, O.M.Samatov, V.R.Khrustov. *Glass Phys. Chem.*, **31**, 471 (2005)
128. G.Gregory, R.Merke, J.Maier. *Prog. Mater. Sci.*, **89**, 252 (2017)
129. V.P.Gorelov, V.B.Balakireva, I.Yu.Yaroslavtsev, V.A.Kazantsev, E.G.Vaganov. *Russ. J. Electrochem.*, **43**, 888 (2007) [Электрохимия, **43**, 935 (2007)]
130. S.Wang, M.Katsuki, T.Hashimoto, M.Dokiya. *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A952 (2003)
131. E.C.C.Souza, W.C.Chueh, W.Jung, E.N.S.Muccillo, S.M.Haile. *J. Electrochem. Soc.*, **159**, K127 (2012)
132. E.Pikalova. *Solid Solutions on the base of CeO₂: Synthesis, Physical-Chemical Properties, Application in High-temperature Electrochemistry*. Lambert Academic Publishing, 2012
133. T.Kudo, H.Obayashi. *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 415 (1976)
134. L.Navarro, F.Marques, J.Frade. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 267 (1997)
135. K.L.Duncan, E.D.Wachsman. *Ionics*, **13**, 127 (2007)
136. H.Yahiro, K.Eguchi, H.Arai. *Solid State Ionics*, **36**, 71 (1989)
137. H.Arai, T.Kunisaki, Y.Shimizu, T.Seiyama. *Solid State Ionics*, **20**, 241 (1986)
138. H.Yahiro, K.Eguchi, H.Arai. *Solid State Ionics*, **21**, 37 (1986)
139. S.Wang, T.Kobayashi, M.Dokiya, T.Hashimoto. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 3606 (2000)
140. D.Schneider, M.Godickemeier, L.J.Gauckler. *J. Electroceram.*, **1**, 165 (1997)
141. M.Godickemeier. *Mixed Ionic Electronic Conductors for Solid Oxide Fuel Cells: Doctoral Thesis*. Swiss Federal Institute of Technology, Zürich, 1996; <https://www.research-collection.ethz.ch/handle/20.500.11850/1425-40> (дата доступа 13.02.2021)
142. D.Pérez Coll. *Mixed Conducting Materials for Solid Oxide Fuel Cells*; https://www.icv.csic.es/images/Difusion/DISSEMINACION_Mixed_conducting_materials_for_SOFCs.pdf (дата доступа 3.02.2021)
143. M.Godickemeier, L.J.Gauckler. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 414 (1998)
144. I.Riess. *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 2077 (1981)
145. S.Omar, E.D.Wachsman, J.C.Nino. *Solid State Ionics*, **178**, 1890 (2008)
146. M.Dudek. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 965 (2008)
147. X.Sha, Z.Lü, X.Huang, J.Miao, L.Jia, X.Xin, W.Su. *J. Alloys Compd.*, **424**, 315 (2006)
148. X.Sha, Z.Lü, X.Huang, J.Miao, Z.Liu, X.Xin, Y.Zhang, W.Su. *J. Alloys Compd.*, **433**, 274 (2007)
149. J.A.Lane, J.L.Neff, G.M.Christie. *Solid State Ionics*, **177**, 1911 (2006)
150. P.-S.Cho, S.B.Lee, D.-S.Kim, J.-H.Lee, D.-Y.Kim, H.-M.Park. *Electrochem. Solid State Lett.*, **9**, A399 (2006)
151. P.-S.Cho, S.B.Lee, Y.-H.Cho, D.-Y.Kim, H.-M.Park, J.-H.Lee. *J. Power Sources*, **183**, 518 (2008)
152. E.Yu.Pikalova, A.A.Murashkina, D.A.Medvedev. *Russ. J. Electrochem.*, **47**, 681 (2011) [Электрохимия, **47**, 728 (2011)]
153. P.-S.Cho, S.B.Lee, Y.-H.Cho, D.-Y.Kim, H.-M.Park, G.Auchterlonie, J.Drennan, J.-H.Lee. *J. Electrochem. Soc.*, **156**, B339 (2009)
154. E.Yu.Pikalova, A.A.Kolchugin, V.G.Bamburov. *J. Energy Prod. Manag.*, **1**, 272 (2016)
155. E.Yu.Pikalova, A.A.Murashkina, V.I.Maragou, A.K.Demin, V.N.Strekalovsky, P.E.Tsiakaras. *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 6175 (2011)
156. F.-Y.Wang, B.-Z.Wan, S.Cheng. *J. Solid State Electrochem.*, **9**, 168 (2005)
157. T.Zhang, P.Hing, H.Huang, J.Kilner. *Solid State Ionics*, **148**, 567 (2002)
158. R.Peng, C.Xia, Q.Fu, G.Meng, D.Peng. *Mater. Lett.*, **56**, 1043 (2002)
159. A.V.Coles-Aldridge, R.T.Baker. *Solid State Ionics*, **316**, 9 (2018)
160. S.Omar, E.D.Wachsman, J.C.Nino. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 144106 (2007)
161. B.Li, Y.Liu, X.Wei, W.Pan. *J. Power Sources*, **195**, 969 (2010)
162. D.R.Ou, F.Ye, T.Mori. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 9554 (2011)
163. M.Burbano, S.Nadin, D.Marrocchelli, M.Salanne, G.M.Watson. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 8320 (2014)
164. M.Chen, H.Gao, L.Zhang, Y.Xuan, J.Ren, M.Ni, Z.Lin. *Ceram. Int.*, **45**, 3977 (2019)
165. K.A.Bhabu, J.Theertagiri, J.Madhavan, T.Balu, T.R.Rajasekaran. *J. Phys. Chem. C*, **120**, 18452(2016)
166. W.Zayac, J.Molenda. *Solid State Ionics*, **179**, 154 (2008)
167. M.Gupta, S.Shirbhate, P.Ojha, S.Acharya. *Solid State Ionics*, **320**, 199 (2018)
168. A.Arabaci, T.G.Altınkeçik, M.Der, M.A.F.Öksüzömer. *J. Alloys Compd.*, **792**, 1141 (2019)
169. C.Madhuri, K.Venkataramana, A.Nurhayati, C.Vishnuvardhan Reddy. *Curr. Appl. Phys.*, **18**, 1134 (2018)
170. A.S.Babu, R.Bauri. *ECS Trans.*, **57**, 1115 (2013)
171. A.Arabaci. *Solid State Ionics*, **326**, 69 (2018)
172. S.Ramesh, K.S.J.Raju. *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 10311 (2012)
173. D.L.Maricle, T.E.Swarr, S.Karavolis. *Solid State Ionics*, **52**, 173 (1992)

174. K.Venkataramana, C.Madhuri, C.Madhusudan, Y.Suresh Reddy, G.Bhikshamaiah, C.Vishnuvardhan Reddy. *Ceram. Int.*, **44**, 6300(2018)
175. C.Artini, L.Gigli, M.M.Carnasciali, M.Pani. *Inorganics*, **7** (8), 94 (2019)
176. T.Mori, J.Drennan, Y.Wang, J.-G.Li, T.Ikegami. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **70**, 309 (2002)
177. T.Mori, J.Drennan, Y.Wang, J.-H.Lee, J.-G.Li, T.Ikegami. *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A665 (2003)
178. H.Yamamura, E.Katoh, M.Ichikawa, K.Kakinuma, T.Mori, H.Haneda. *Electrochemistry*, **68**, 455 (2000)
179. T.Mori, H.Yamamura. *J. Mater. Synth. Process.*, **6**, 175 (1998)
180. Patent EP 0722194A1 (1996)
181. E.Yu.Pikalova, V.G.Bamburov, I.V.Rukavishnikova, A.K.Demin, A.A.Kolchugin. *WIT Trans. Ecology Environ.*, **190**, 261 (2014)
182. D.Medvedev. *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 26711 (2019)
183. D.Medvedev, Yu.Lyagaeva, S.Plaksin, A.Demin, P.Tsiakaras. *J. Power Sources*, **273**, 716 (2015)
184. D.Medvedev, A.Murashkina, E.Pikalova, A.Demin, A.Podias, P.Tsiakaras. *Prog. Mater. Sci.*, **60**, 72(2014)
185. W.Wang, D.Medvedev, Z.Shao. *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1802592 (2018)
186. D.Hirabayashi, A.Tomita, S.Teranishi, T.Hibino, M.Sano. *Solid State Ionics*, **176**, 881 (2005)
187. A.Venkatasubramanian, P.Gopalan, T.R.S.Prasanna. *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 4597 (2010)
188. M.Khadelwal, A.Venkatasubramanian, T.R.S.Prasanna, P.Gopalan. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **31**, 559 (2011)
189. W.Sun, Y.Jiang, Y.Wang, S.Fang, Z.Zhu, W.Liu. *J. Power Sources*, **196**, 62 (2011)
190. J.Huang, L.Zhang, C.Wang, P.Zhang. *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 13044 (2012)
191. D.Medvedev, V.Maragou, E.Yu.Pikalova, A.K.Demin, P.Tsiakaras. *J. Power Sources*, **221**, 217 (2012)
192. D.Medvedev, E.Pikalova, A.Demin, A.Podias, I.Korzun, B.Antonov, P.Tsiakaras. *J. Power Sources*, **267**, 269 (2014)
193. H.Sun, X.Guo, F.Yu, Z.Yang, G.Li, J.Li, H.Ding, F.Meng, Z.Fan, P.Wang, W.Yan, Z.Hu. *Ceram. Int.*, **45**, 7667(2019)
194. M.Irshad, K.Siraj, R.Raza, A.Ali, P.Tiwari, B.Zhu, A.Rafique, A.Ali, M.K.Ullah, A.Usman. *Appl. Sci.*, **6**, 75 (2016)
195. J.A.Greer. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **47**, 034005 (2014)
196. H.-W.Lee, H.-I.Ji, J.-H.Lee, B.-K.Kim, K.J.Yoon, J.-W.Son. *J. Korean Ceram. Soc.*, **56**, 130 (2019)
197. E.Pikalova, E.Kalinina. *Int. J. Energy Prod. Manag.*, **4**, 1 (2019)
198. E.G.Kalinina, E.Yu.Pikalova. *Russ. Chem. Rev.*, **88**, 1179 (2019) [Vnexus xumuu, **88**, 1179 (2019)]
199. E.Yu.Pikalova, E.G.Kalinina. *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, **116**, 109440 (2019)
200. I.Aznan, J.C.W.Mah, A.Muchtar, M.R.Samalu, M.J.Ghazali. *Zhejiang Univ.-Sci. A: Appl. Phys. Eng.*, **19**, 811 (2018)
201. C.Seok, J.Moon, M.Park, J.Hong, H.Kim, J.-W.Son, J.-H.Lee, B.-K.Kim, H.W.Lee, K.J.Yoon. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **36**, 1417 (2016)
202. E.-O.Oh, C.-M.Whang, Y.-R.Lee, S.-Y.Park, D.H.Prasad, K.J.Yoon, J.-W.Son, J.-H.Lee, H.-W.Lee. *Adv. Mater.*, **24**, 3373 (2012)
203. H.Ichiboshi, K.Myoujin, T.Kodera, T.Ogihara. *Key Eng. Mater.*, **566**, 137 (2013)
204. S.Nakayama, M.Miyayama. *Key Eng. Mater.*, **350**, 175 (2007)
205. S.-M.Yu, K.-T.Lee. *J. Ceram. Process. Res.*, **17**, 290 (2016)
206. M.Matsuda, T.Hosomi, K.Murata, T.Fukui, M.Miyake. *J. Power Sources*, **165**, 102 (2007)
207. C.Kim, S.Kim, I.Jang, H.Yoon, T.Song, U.Paik. *J. Power Sources*, **415**, 112 (2019)
208. A.A.Solov'yev, S.V.Rabotkin, A.V.Shipilova, I.V.Ionov. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **14**, 575 (2019)
209. Z.Lu, X.Zhou, D.Fisher, J.Templeton, J.Stevenson, N.Wu, A.Ignatiev. *Electrochem. Commun.*, **12**, 179 (2010)
210. D.Yang, X.Zhang, S.Nikumb, C.Decès-Petit, R.Hui, R.Maric, D.Ghosh. *J. Power Sources*, **164**, 182 (2007)
211. Q.Su, D.Yoon, A.Chen, F.Khatkhatay, A.Manthiram, H.Wang. *J. Power Sources*, **242**, 455 (2013)
212. A.Tomita, Y.Tachi, T.Hibino. *Electrochem. Solid State Lett.*, **11**, B68 (2008)
213. A.Pesaran, A.Jaiswal, Y.Ren, E.D.Wachsman. *Ionics*, **25**, 3153 (2019)
214. 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. *Russ. J. Electrochem.*, **54**, 541 (2018) [Электрохимия, **54**, 623 (2018)]
215. Z.Gong, W.Sun, D.Shan, Y.Wu, W.Liu. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 10835 (2016)
216. W.Sun, Z.Shi, Z.Wang, W.Liu. *J. Membr. Sci.*, **476**, 394 (2015)
217. Ju.Kim, Jo.Kim, K.J.Yoon, J.-W.Son, J.-H.Lee, J.-H.Lee, H.-W.Lee, H.-I.Ji. *J. Alloys Compd.*, **846**, 156318 (2020)
218. H.Sumii, E.Suda, M.Mori. *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 4449 (2017)
219. J.S.Ahn, M.A.Camaratta, D.Pergolesi, K.T.Lee, H.Yoon, B.W.Lee, D.W.Jung, E.Traversa, E.D.Wachsman. *J. Electrochem. Soc.*, **157**, B376 (2010)
220. K.T.Lee, D.W.Jung, M.A.Camaratta, H.S.Yoon, J.S.Ahn, E.D.Wachsman. *J. Power Sources*, **205**, 122 (2012)
221. J.-Y.Park, E.D.Wachsman. *Ionics*, **12**, 15 (2006)
222. J.Hou, L.Bi, J.Qian, Z.Gong, Z.Zhu, W.Liu. *J. Power Sources*, **301**, 306 (2016)
223. B.-K.Park, S.A.Barnett. *J. Mater. Chem. A*, **8**, 11626 (2020)
224. B.Shri Prakash, R.Pavitra, S.Sentil Kumar, S.T.Aruna. *J. Power Sources*, **381**, 136 (2018)
225. T.Mukai, S.Tsukui, K.Yoshida, S.Yamaguchi, R.Hatayama, M.Adachi, H.Ishibashi, Y.Kakehi, K.Satoh, T.Kusaka, K.C.Goretta. *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, **10**, 061006(1) (2013)
226. C.Xia, M.Liu. *Solid State Ionics*, **144**, 249 (2001)
227. P.Pianko-Oprych, T.Zinko, Z.Jaworski. *Materials*, **9**, 814 (2016)
228. X.Jin, X.Xue. *RSC Adv.*, **4**, 15782 (2014)
229. E.Olsson, J.Cottom, X.Aparicio-Anglés, N.H.de Leeu. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 692 (2020)
230. I.Kim, M.Choi. *ACS Omega*, **4**, 10960 (2019)
231. S.B.Adler. *Chem. Rev.*, **104**, 4791 (2004)
232. A.Schmid. *Diffusion Gas Electrode*. F.Fnke, Stuttgart, 1923
233. M.Kleitzi. *Solid State Ionics*, **92**, 65 (1996)
234. S.B.Adler. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3554 (1996)
235. J.E.Mortensen, M.Søgaard, T.Jacobsen. *ECS Trans.*, **28** (11), 17 (2010)
236. J.Fleig, J.Maier. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 1343 (2004)
237. B.Ruger, A.Weber, E.Ivers-Tiffée. *ECS Trans.*, **7**, 2065 (2007)
238. L.Almar, J.Szász, A.Weber, E.Ivers-Tiffée. *J. Electrochem. Soc.*, **164**, F289 (2017)
239. A.L.Gavriilyuk, D.A.Osinkin, D.I.Bronin. *Russ. J. Electrochem.*, **53**, 575 (2017) [Электрохимия, **53**, 651 (2017)]
240. B.A.Boukamp, A.Rolle. *Solid State Ionics*, **314**, 103 (2018)
241. C.Kreller, M.Drake, S.B.Adler, H.-Y.Chen, H.-C.Yu, K.Thornton, J.R.Wilson, S.A.Barnett. *ECS Trans.*, **35** (1), 815 (2011)
242. N.S.Choudhury, J.W.Patterson. *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1398 (1971)
243. D.S.Tannhauser. *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1277 (1978)
244. I.Riess. *Solid State Ionics*, **52**, 127 (1992)
245. K.L.Duncan, E.D.Wachsman. *J. Electrochem. Soc.*, **156**, B1030 (2009)
246. K.L.Duncan, K.T.Lee, E.D.Wachsman. *J. Power Sources*, **196**, 2445 (2011)
247. S.L.Shen, M.Ni. *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**, 5160 (2015)
248. S.L.Shen, Y.Kuang, K.Q.Zheng, Q.Y.Gao. *Solid State Ionics*, **315**, 44 (2018)
249. A.V.Virkar. *J. Electrochem. Soc.*, **138** 1481 (1991)
250. M.B.Marques, L.M.Navarro. *Solid State Ionics*, **90**, 183 (1996)
251. X.X.Wang, T.Zhang, J.H.Kang, L.Zhao, L.T.Guo, P.Z.Feng, F.B.Zhou, Y.H.Ling. *Electrochim. Acta*, **248**, 356 (2017)
252. Z.K.Ma, Z.Song, X.X.Wang, X.M.Ou, K.Q.Zheng, L.T.Guo, P.Z.Feng, S.R.Wang, F.B.Zhou, Y.H.Ling. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 3142 (2019)

253. M.Mozdzierz, K.Berent, S.Kimijima, J.S.Szmyd, G.Brus. *Catalysts*, **9**, 253 (2019)
254. H.Xu, Z.Dang, B.-F.Bai. *Energy*, **67**, 575 (2014)
255. W.Sigle, J.Fleig, J.Maier. *Solid State Ionics*, **154–155**, 555 (2002)
256. T.Suzuki, I.Kosacki, H.U.Anderson. *Solid State Ionics*, **151**, 111 (2002)
257. X.Wang, Y.Ma, B.Zhu. *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 19417 (2012)
258. L.Fan, C.Wang, M.Chen, B.Zhu. *J. Power Sources*, **234**, 154 (2013)
259. R.Raza, B.Zhu, A.Rafique, M.R.Naqvi, P.Lund. *Mater. Today Energy*, **15**, 100373 (2020)
260. V.S.Bagotsky. *Fuel Cells: Problems and Solutions*. Wiley, Hoboken; New Jersey, 2009
261. N.F.Uvarov, O.P.Shrivastava, E.F.Hairetdinov. *Solid State Ionics*, **36**, 39 (1989)
262. N.F.Uvarov, V.G.Ponomareva, G.V.Lavrova. *Russ. J. Electrochem.*, **46**, 722 (2010)
263. N.F.Uvarov, P.Vaněk. *J. Mater. Synth. Process.*, **8**, 319 (2000)
264. C.Xia, Y.Li, Y.Tian, Q.Liu, Z.Wang, L.Jia, Y.Zhao, Y.Li. *J. Power Sources*, **195**, 3149 (2010)
265. T.Cai, Y.Zeng, S.Yin, L.Wang, C.Li. *Mater. Lett.*, **65**, 2751 (2011)
266. F.Xu, C.Li, Z.Wang, Z.Ye, Y.Zhang, Y.Zeng. *J. Rare Earths*, **34**, 711 (2016)
267. J.-T.Kim, T.-H.Lee, K.Y.Park, Y.Seo, K.B.Kim, S.-J.Song, B.Park, J.-Y.Park. *J. Power Sources*, **275**, 563 (2015)
268. R.Chockalingam, S.Basu. *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 14977 (2011)
269. M.Benamira, A.Ringuedé, L.Hildebrandt, C.Lagergren, R.N.Vannier, M.Cassir. *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 19371 (2012)
270. A.S.V.Ferreira, C.M.C.Souares, F.M.H.L.Figueiredo, F.M.B.Marques. *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 3704 (2011)
271. S.Rajesh, D.A.Macedo, R.M.Nascimento, G.L.Souza, F.M.L.Figueiredo, F.M.B.Marques. *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 16539 (2013)
272. M.Anwar, S.A.Muhammed Ali, A.Muchtar, M.R.Somal. *J. Alloys Compd.*, **775**, 571 (2019)
273. N.Jaiswal, D.Kumar, S.Upadhyay, O.Parkash. *Trans. Indian Inst. Met.*, **72**, 2029 (2019)
274. Y.Ma, X.Wang, H.A.Khalifa, B.Zhu, M.Muhammed. *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 19401 (2012)
275. A.Maheshwari, H.-D.Wiemhöfer. *Acta Mater.*, **103**, 361 (2016)
276. L.Zhang, R.Lan, A.Kraft, S.Tao. *Electrochem. Commun.*, **13**, 582 (2011)
277. W.Liu, Y.Liu, B.Li, T.D.Sparks, X.Wei, W.Pan. *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 181 (2010)
278. R.Raza, X.Wang, Y.Ma, B.Zhu. *J. Power Sources*, **195**, 6491 (2010)
279. M.I.Asgar, S.Jouttijärvi, P.D.Lund. *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**, 12797 (2018)
280. G.Y.Meng, Q.X.Fu, S.W.Zha, C.R.Xia, X.Q.Liu, D.K.Peng. *Solid State Ionics*, **148**, 533 (2002)
281. J.Huang, Z.Gao, Z.Mao. *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 4270 (2010)
282. C.M.C.Souares, S.G.Patricio, F.M.H.L.Figueiredo, F.M.B.Marques. *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 5424 (2014)
283. W.Zhu, C.Xia, D.Ding, X.Shi, G.Meng. *Mater. Res. Bull.*, **41**, 2057 (2006)
284. S.A.Muhammed Ali, A.Muchtar, A.Bakar Sulong, N.Muhamad, E.H.Majlan. *Ceram. Int.*, **39**, 5813 (2013)
285. Q.X.Fu, S.W.Zha, W.Zhang, D.K.Peng, G.Y.Meng, B.Zhu. *J. Power Sources*, **104**, 73 (2002)
286. H.Wang, R.Du, H.Zhai, G.Xi, F.Wu. *Ceram. Int.*, **46**, 2677 (2020)
287. W.M.Lv, Z.Tong, Y.M.Yin, Z.F.Ma. *Nano-Micro Lett.*, **7**, 268 (2015)
288. R.Li, C.Li, L.Cao, Y.Zeng, Z.Wang, Z.Ye, Y.Zhang. *Ceram. Int.*, **43**, 12191 (2017)
289. C.Li, Y.Zeng, Z.Wang, F.Xu, Z.Ye, R.Shi. *Electrochim. Acta*, **212**, 583 (2016)
290. L.Zhang, R.Lan, C.T.G.Petit, S.W.Tao. *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 6934 (2010)
291. B.Zhu, S.Li, B.-E.Mellander. *Electrochem. Commun.*, **10**, 302 (2008)
292. T.Schober. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, A199 (2005)
293. A.B.Yaroslavtsev. *Russ. Chem. Rev.*, **78**, 1013 (2009) [*Учену хуму*, **78**, 1094 (2009)]
294. H.Näfe. *Ionics*, **22**, 297 (2016)
295. C.Ricca, V.Albin, F.Labat, C.Adamo, M.Cassir, A.Ringuedé. *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**, 18778 (2016)
296. C.Ricca, A.Grishin, A.Ringuedé, M.Cassir, C.Adamo, F.Labat. *J. Mater. Chem. A*, **4**, 17473 (2016)
297. J.Patakangas, Y.Ma, P.Lund. *J. Power Sources*, **263**, 315 (2014)
298. A.Devidson, M.Tinkham. *Phys. Rev. B*, **13**, 3261 (1976)
299. T.Ristoiu, T.Petrisor Jr., M.Gabor, S.Rada, F.Popa, L.Ciontea, T.Petrisor. *J. Alloys Compd.*, **532**, 109 (2012)
300. M.Mizuata, Y.Harada, G.Cha, A.Bienvenu Béleké. *J. Electrochem. Soc.*, **151**, E179 (2004)
301. P.Mallet, C.A.Guerin, A.Sentenac. *Phys. Rev. B*, **72**, 014205 (2005)
302. S.Kirkpatrick. *Rev. Mod. Phys.*, **45**, 574 (1973)
303. R.Landauer. *J. Appl. Phys.*, **23**, 779 (1952)
304. J.Di, M.Chen, C.Wang, J.Zheng, L.Fan, B.Zhu. *J. Power Sources*, **195**, 4695 (2010)
305. M.I.Asgar, M.Heikkilä, P.Lund. *Mater. Today Energy*, **5**, 338 (2017)
306. L.Zhang, X.Li, S.Wang, K.G.Romito, K.Huang. *Electrochem. Commun.*, **13**, 554 (2011)
307. Sh.Yin, Zh.Ye, Ch.Li, X.Chen, Y.Zeng. *Mater. Lett.*, **92**, 78 (2013)
308. X.Wang, Y.Ma, S.Li, B.Zhu, M.Muhammed. *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 19380 (2012)
309. X.Wang, Y.Ma, S.Li, A.-H.Kashyout, B.Zhu, M.Muhammed. *J. Power Sources*, **196**, 2754 (2011)
310. L.Fan, G.Zhang, M.Chen, C.Wang, J.Di, B.Zhu. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7**, 8420 (2012)
311. Z.Qiao, C.Xia, Y.Cai, M.Afzal, H.Wang, J.Qiao, B.Zhu. *J. Power Sources*, **392**, 33 (2018)
312. A.Ali, A.Rafique, M.Kaleemullah, G.Abbas, M.A.Khan, M.A.Ahmad, R.Raza. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 806 (2018)
313. C.Xia, Yu.Li, Y.Tian, Q.Liu, Y.Zhao, L.Jia, Yo.Li. *J. Power Sources*, **188**, 156 (2009)
314. Y.Li, Z.Rui, C.Xia, M.Anderson, Y.S.Lin. *Catal. Today*, **148**, 303 (2009)
315. Y.Gong, X.Li, L.Zhang, W.Tharp, C.Qin, K.Huang. *J. Electrochem. Soc.*, **161**, F226 (2014)
316. C.Qin, A.Gladney. *Comput. Theor. Chem.*, **999**, 179 (2012)
317. X.Lei, K.Haines, K.Huang, C.Qin. *J. Power Sources*, **305**, 161 (2016)
318. Y.Gong, X.Li, L.Zhang, W.Tharp, C.Qin, K.Huang. *J. Electrochem. Soc.*, **160**, F958 (2013)
319. P.Xue, H.Wu, Y.Lu, X.Zhu. *J. Mater. Sci. Technol.*, **34**, 914 (2018)
320. R.Raza, H.Qin, Q.Liu, M.Samavati, R.B.Lima, B.Zhu. *Adv. Energy Mater.*, **1**, 1225 (2011)
321. Z.Gao, R.Raza, B.Zhu, Z.Mao. *Int. J. Energy Res.*, **35**, 690 (2010)
322. P.Tomczyk. *J. Power Sources*, **160**, 852 (2006)
323. C.Zhao, Y.Li, W.Zhang, Y.Zheng, X.Lou, B.Yu, J.Chen, Y.Chen, M.Liu, J.Wang. *Energy Environ. Sci.*, **13**, 53 (2020)
324. I.Garbayo, F.Baiutti, A.Morata, A.Tarancón. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **39**, 101 (2019)
325. J.Garcia-Barriocanal, A.Rivera-Calzada, M.Varela, Z.Sefrioui, E.Iborra, C.Leon, S.J.Pennycook, J.Santamaria. *Science*, **321**, 676 (2008)
326. X.Guo. *Science*, **324**, 465 (2009)
327. A.Cavallaro, M.Burriel, J.Roqueta, A.Apostolidis, A.Bernardi, A.Tarancón, R.Srinivasan, S.N.Cook, H.Fraser, J.A.Kilner, D.W.McComb, J.Santiso. *Solid State Ionics*, **181**, 592 (2010)
328. J.D.Gale. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 629 (1997)

329. N.Schichtel, C.Korte, D.Hesse, J.Janek. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 3043 (2009)
330. A.Kushima, B.Yildiz. *J. Mater. Chem.*, **20**, 4809 (2010)
331. R.A.De Souza, A.Ramadan, S.Hörner. *Energy Environ. Sci.*, **5**, 5445 (2012)
332. M.Sillassen, P.Eklund, N.Pryds, E.Johnson, U.Helmersson, J.Böttiger. *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 2071 (2010)
333. Y.M.Chiang, E.B.Lavik, I.Kosacki, H.L.Tuller, J.Y.Ying. *Appl. Phys. Lett.*, **69** (2), 185 (1996)
334. H.Näfe. *Ionics*, **24**, 763 (2018)
335. S.M.Yang, S.Lee, J.Jian, W.Zhang, P.Lu, Q.Jia, H.Wang, T.W.Noh, S.V.Kalinin, J.L.MacManus-Driscoll. *Nat. Commun.*, **6**, 8588 (2015)
336. J.Mittra, G.J.Abraham, M.Kesaria, S.Bahl, A.Gupta, S.M.Shivaprasad, C.S.Viswanadham, U.D.Kulkarni, G.K.Dey. *Mater. Sci. Forum*, **710**, 757 (2012)
337. Q.Lei, M.Golalikhani, B.A.Davidson, G.Liu, D.G.Schlom, Q.Qiao, Y.Zhu, R.U.Chandrasena, W.Yang, A.X.Gray, E.Arenholz, A.K.Farrar, D.A.Tenne, M.Hu, J.Guo, R.K.Singh, X.Xi. *Quantum Mater.*, **2**, 10 (2017)
338. J.L.MacManus-Driscoll. *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 2035 (2010)
339. J.W.Cahn. *Acta Metall.*, **9**, 795 (1961)
340. Y.Ni, A.G.Khachatryan. *Acta Mater.*, **56**, 4498 (2008)
341. M.Sase, F.Hermes, K.Yashiro, K.Sato, J.Mizusaki, T.Kawada, N.Sakai, H.Yokokawa. *J. Electrochem. Soc.*, **155**, B793 (2008)
342. J.Crumlin, E.Mutoro, S.-J.Ahn, G.J.la O', D.N.Leonard, A.Borisevich, M.D.Biegalski, H.M.Christen, Y.Shao-Horn. *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 3149 (2010)
343. J.Yoon, S.Cho, J.-H.Kim, J.H.Lee, Z.Bi, A.Serquis, X.Zhang, A.Manthiram, H.Wang. *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 3868 (2009)
344. W.Ma, J.J.Kim, N.Tsvetkov, T.Daio, Y.Kuru, Z.Cai, Y.Chen, K.Sasaki, H.L.Tuller, B.Yildiz. *J. Mater. Chem.*, **3**, 207 (2015)
345. Y.Zheng, Y.Li, T.Wu, W.Zhang, J.Zhu, Z.Li, J.Chen, B.Yu, J.Wang, J.Zhang. *Nano Energy*, **51**, 711 (2018)
346. J.W.Han, B.Yildiz. *Energy Environ. Sci.*, **5**, 8598 (2012)
347. M.J.Gadre, Y.-L.Lee, D.Morgan. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 2606 (2012)
348. Y.Chen, Z.Cai, Y.Kuru, W.Ma, H.L.Tuller, B.Yildiz. *Adv. Eng. Mater.*, **3**, 1221 (2013)
349. D.Ding, X.Li, S.Y.Lai, K.Gerdes, M.Liu. *Energy Environ. Sci.*, **7**, 552 (2014)
350. A.J.Samson, M.Søgaard, N.Bonanos. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **15**, B54 (2012)
351. R.Kiebach, C.Knöfel, F.Bozza, T.Klemensø, C.Chatzichristodoulou. *J. Power Sources*, **228**, 170 (2013)
352. S.Lee, K.Gerdes. *ECS Electrochem. Lett.*, **4**, F17 (2015)
353. K.K.Hansen, M.Wandel, Y.-L.Liu, M.Mogenssen. *Electrochim. Acta*, **55**, 4606 (2010)
354. S.P.Jiang, W.Wang. *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1398 (2005)
355. Z.Jiang, L.Zhang, K.Feng, C.Xia. *J. Power Sources*, **185**, 40 (2008)
356. M.Shah, S.A.Barnett. *Solid State Ionics*, **179**, 2059 (2008)
357. M.Shah, P.W.Voorhees, S.A.Barnett. *Solid State Ionics*, **187**, 64 (2011)
358. C.Sındırac, A.Büyükaksoy, S.Akkurt. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **92**, 45 (2019)
359. I.Yu.Yaroslavtsev, B.L.Kuzin, D.I.Bronin, G.K.Vdovin, N.M.Bogdanovich. *Russ. J. Electrochem.*, **45**, 875 (2009) [Электрохимия, **45**, 939 (2009)]
360. A.I.Vshivkova, V.P.Gorelov. *Russ. J. Electrochem.*, **52**, 488 (2016) [Электрохимия, **52**, 549 (2016)]
361. Y.Yang, M.Li, Y.Ren, Y.Li, C.Xia. *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**, 3797 (2018)
362. Q.Yang, F.Chai, C.Ma, C.Sun, S.Shi, L.Chen. *J. Mater. Chem. A*, **4**, 18031 (2016)
363. T.Hong, F.Chen, C.Xia. *Electrochem. Commun.*, **51**, 93 (2015)
364. L.Zhang, T.Hong, Y.Li, C.Xia. *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 17242 (2017)
365. D.A.Osinkin. *Electrochim. Acta*, **330**, 135257 (2020)
366. E.Hu, Z.Jiang, L.Fan, M.Singh, F.Wang, R.Raza, M.Sajid, J.Wang, J.-S.Kim, B.Zhu. *Science*, **24**, 102191 (2021)
367. Y.Zhang, J.Liu, M.Singh, E.Hu, Z.Jiang, R.Raza, F.Wang, J.Wang, F.Yang, B.Zhu. *Nano-Micro Lett.*, **12**, 178 (2020)
368. S.V.Jouttijärvi, M.I.Asgar, P.D.Lund. *Catal. Today*, **364**, 104 (2021)
369. B.Zhu, L.Ma, X.D.Wang, R.Raza, H.Y.Qin, L.D.Fan. *Electrochem. Commun.*, **13**, 225 (2011)
370. H.Hu, Q.Lin, Z.Zhu, X.Liu, M.Afzal, Y.He, B.Zhu. *J. Power Sources*, **275**, 476 (2015)
371. Q.Shi, J.Chen, Y.Xing, B.Zhu, Y.Wu. *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 054504 (2020)
372. B.Wang, B.Zhu, S.Yun, W.Zhang, C.Xia, M.Afzal, Y.Cai, Y.Liu, Y.Wang, H.Wang. *NPG Asia Mater.*, **11**, 51 (2019)
373. Q.Liu, H.Qin, R.Raza, L.Fan, Y.Li, B.Zhu. *RSC Adv.*, **2**, 8036 (2012)
374. B.Zhu, R.Raza, H.Qin, L.Fan. *J. Power Sources*, **196**, 6362 (2011)
375. K.Zagorski, S.Wachowski, D.Szymczewska, A.Mielewczyk-Gryn, P.Jasinski, M.Gazda. *J. Power Sources*, **353**, 230 (2017)
376. T.Westermann, T.Melin. *Chem. Eng. Process.*, **48**, 17 (2009)
377. M.Kuhn, T.W.Napporn. *Energies*, **3**, 57 (2010)
378. T.Hibino, A.Hashimoto, M.Yano, M.Suzuki, S.Yoshida, M.Sano. *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A133 (2002)
379. Z.Shao, J.Mederos, W.C.Chueh, S.M.Haile. *J. Power Sources*, **162**, 589 (2006)
380. M.Yano, A.Tomita, M.Sano, T.Hibino. *Solid State Ionics*, **177**, 3351 (2007)
381. I.Riess, P.J.Van der Put, J.Schoonman. *Solid State Ionics*, **82**, 1 (1995)
382. I.Riess. *Solid State Ionics*, **176**, 1667 (2005)
383. Y.Guo, M.Bessaa, S.Aguado, M.C.Steil, D.Rembelski, M.Rieu, J.-P.Viricelle, N.Benameur, C.Guizard, C.Tardivat, P.Vernoux, D.Farrusseng. *Energy Environ. Sci.*, **6**, 2119 (2013)
384. C.Zang, Y.Lin, R.Ran, Z.Shao. *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 8171 (2010)