

...РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 766 871** (13) **C1**

(51) МПК  
[H01M 8/10 \(2006.01\)](#)  
[H01M 8/12 \(2006.01\)](#)  
 (52) СПК  
[H01M 8/10 \(2021.08\)](#)  
[H01M 8/12 \(2021.08\)](#)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

Статус: действует (последнее изменение статуса: 20.03.2022)  
 Пошлина: Установленный срок для уплаты пошлины за 3 год: с 19.05.2022 по 18.05.2023. При  
 уплате пошлины за 3 год в дополнительный 6-месячный срок с 19.05.2023 по 18.11.2023  
 размер пошлины увеличивается на 50%.

(21)(22) Заявка: [2021113928](#), 18.05.2021(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
18.05.2021Дата регистрации:  
16.03.2022Приоритет(ы):  
(22) Дата подачи заявки: 18.05.2021(45) Опубликовано: [16.03.2022](#) Бюл. № 8(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: RU 2662227 C2, 25.07.2018. RU  
2128384 C1, 27.03.1999. RU 2427945 C2,  
27.08.2011. US 2012251917 A1, 04.10.2012. US  
9209473 B2, 08.12.2015.Адрес для переписки:  
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена,  
106, Чайковский Станислав Анатольевич

(72) Автор(ы):

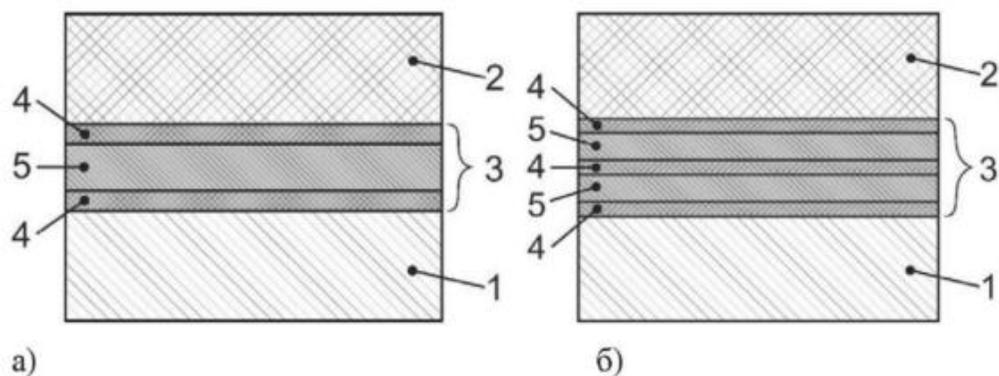
**Павздерин Никита Борисович (RU),  
Никонов Алексей Викторович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт  
электрофизики Уральского отделения  
Российской академии наук (RU)****(54) СТРУКТУРА АКТИВНОЙ ЧАСТИ ЭЛЕМЕНТОВ ТВЕРДООКСИДНЫХ УСТРОЙСТВ С  
ПЛОТНЫМ ЭЛЕКТРОДНЫМ ТЕКСТУРИРОВАННЫМ СЛОЕМ (ВАРИАНТЫ)**

(57) Реферат:

Изобретение относится к высокотемпературным электрохимическим устройствам (ЭХУ) с твердым оксидным электролитом, таким как электрохимические генераторы (топливные элементы), кислородный насос, электролизеры получения кислорода и водорода из CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O и т.п. устройствам. Точнее изобретение относится к функциональной многослойной керамической структуре активной части твердооксидных элементов, которая может быть использована в любом типе данных устройств и в любом их конструктивном исполнении. Техническим результатом является снижение внутренних потерь твердооксидных элементов и, следовательно, повышение их удельных характеристик. Согласно изобретению, структура активной части твердооксидных элементов состоит из слоя твердого электролита, разделяющего слои пористых электродов и расположенного между слоями электролита и пористого электрода плотного слоя, обладающего смешанной ион-электронной проводимостью, который текстурирован для увеличения ионной составляющей его проводимости. 2 н. и 1 з.п. ф-лы, 6 ил., 1 пр.



Фиг. 2

#### Область техники

Изобретение относится к высокотемпературным электрохимическим устройствам (ЭХУ), таким как электрохимические генераторы тока на топливных элементах, кислородный насос, электролизеры получения кислорода и водорода из  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и т.п. на основе твердооксидных элементов (ТОЭ) – элементов с твердым электролитом с анионной или протонной проводимостью. Точнее изобретение относится к функциональной многослойной керамической структуре активной части ТОЭ, которая может быть использована в любом типе данных устройств и в любом их конструктивном исполнении (планарной конструкции, трубчатой конструкции и т.д.).

#### Уровень техники

Общепринятой структурой активной части высокотемпературных электрохимических устройств является слоистая структура (Фиг. 1а), состоящая из газоплотного слоя электролита (1), разделяющего пористые слои электродов (2 и 3): анода и катода. При этом формируется трехфазная граница (электролит-электрод-газ) – область протекания электродных реакций с участием ионов из твердого электролита, электронов из электродных материалов и незаряженных частиц (атомов, молекул) из газовой фазы. Твердое состояние всех компонентов ТОЭ, с одной стороны, преимущество, позволяющее изготавливать ТОЭ любой геометрии с заданными размерами и толщинами слоёв. С другой стороны, накладывает жесткое ограничение на выбор материалов, так как все компоненты должны иметь близкие коэффициенты термического расширения (КТР). При невыполнении этого требования нагрев до рабочей температуры приведёт к расслоению и/или слою ТОЭ, а, следовательно, к выходу из строя ЭХУ. Высокая рабочая температура (500-900°C) является необходимым условием функционирования ТОЭ, так как проводимость известных в настоящее время твердооксидных электролитов экспоненциально растет с температурой и достигает приемлемых значений при температурах выше 500°C. Кроме того, электродные процессы также имеют термоактивационную природу. В частности, возможность использовать в твердооксидных топливных элементах в качестве топлива практически любой углеводород обусловлена высокими рабочими температурами. Однако процессы деградации (старения, окисления и т.д.) материалов, а также химического взаимодействия между компонентами ТОЭ с образованием нежелательных фаз ускоряются при высоких температурах. Так даже специально разработанные высокохромистые стали (Crofer 22APU, AISI 430 и т.д.) используемые в качестве токовых коллекторов для соединения ТОЭ в батарее (стеки) характеризуются высокой скоростью деградации при температурах выше 800°C. Таким образом, снижение рабочей температуры позволит значительно снизить стоимость ТОЭ и увеличить ресурс их работы. При этом для достижения высоких удельных характеристик ТОЭ (мощности для топливных элементов, энергозатрат для электролизеров) необходимо минимизировать внутреннее сопротивление их активной части, которое складывается из омического сопротивления слоев электролита и электродов, и поляризационных потерь, обусловленных электрохимическими процессами на электродах.

Удельная проводимость твердых электролитов на 2-3 порядка ниже, чем проводимость электродных материалов. Поэтому, самый простой способ минимизации омического сопротивления – уменьшение толщины слоя электролита. Однако при этом надо помнить о том, что слой электролита является барьером между газообразным топливом и окислителем (воздухом). Уменьшение толщины слоя электролита повышает вероятность возникновения дефекта (трещина, сквозная пора и т.д.) напрямую соединяющему газové пространства, что, в свою очередь, приведёт к возгоранию топлива и слою элемента.

Минимизировать поляризационные потери значительно сложнее. Электрохимические процессы на электродах зависят от многих факторов: состава, структуры, физико-химических свойств электрода и электролита, температуры, парциального давления реагента в газовой фазе, морфологии межфазных границ, которая, в свою очередь, определяется предысторией и способами изготовления электродов [1]. В связи с тем, что выбор электродных материалов ограничен рядом жестких требований (высокая проводимость, химическая совместимость с другими компонентами ТОО, коэффициент термического расширения (КТР) близкий к КТР других компонент ТОО, стабильность при изготовлении и эксплуатации ТОО, высокая каталитическая активность к соответствующей электродной реакции) метод улучшения электродных характеристик за счет расширения трехфазной границы путём оптимизации микроструктуры является перспективным [2]. В частности, структура ТОО (Фиг 1б) содержащая газоплотный слой со смешанной ион-электронной проводимостью (4) на границе электролит (1) – пористый электрод (2 или 3) может привести к снижению поляризационных потерь за счет улучшения переноса ионов кислорода (или протонов) между электродом и электролитом.

#### Описание аналогов

Аналогами патентуемой многослойной тонкопленочной керамической структуры авторы считают структуры активной части высокотемпературных электрохимических устройств на основе твердооксидных элементов с газодиффузионными электродами. Например, патент РФ RU 2197039 C2 [3], патент US 2012/0251917 A1 [4], патент US 9.209,473 B2 [5]. В аналогах поляризационные потери на электродах твердооксидных топливных элементов уменьшают за счет создания вблизи электролита наноструктурированного пористого электродного слоя, обладающего более протяженной трехфазной границей по сравнению с микроструктурным электродом. Кроме того, наноструктурированный электродный слой облегчает формирование бездефектного тонкого (толщиной несколько мкм) слоя электролита, что в свою очередь приводит к снижению внутреннего сопротивления топливного элемента и, следовательно, к увеличению его удельной мощности.

К недостаткам аналогов следует отнести малый размер пор в наноструктурированном слое электрода. По порам электрода к трехфазной границе подводятся газové реагенты и отводятся продукты реакции. (В топливных элементах со стороны катода газовым реагентом является  $O_2$ , который необходимо доставлять к трехфазной границе, при этом отводить из зоны реакции избыточный азот (так как обычно в качестве окислителя используется воздух); со стороны анода газовым реагентом является топливо ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  и т.д.), которое необходимо подвести к трехфазной границе и отвести от нее продукты реакции –  $H_2O$  и  $CO_2$ ). При малых размерах пор движение газов по структуре электрода затрудняется. Возникают так называемые диффузионные потери, которые значительно снижают характеристики ТОО при высоких токах (когда реагенты «не успевают» подойти к зоне протекания реакции).

Наиболее близким аналогом – прототипом патентуемой многослойной тонкопленочной керамической структуры авторы считают патент РФ RU 2662227 C2 [6], в котором описана структура активной части высокотемпературных электрохимических устройств содержащая газоплотные слои материалов со смешанной ион-электронной проводимостью между слоями электролита и пористых электродов. Введение плотных слоев со смешанной ион-электронной проводимостью позволяет не только снизить поляризационные потери за счет расширения трехфазной границы (так, как на поверхности плотного слоя, контактирующего с пористым

электродом, в отличие от поверхности электролита тоже может происходить электрохимическая реакция) и улучшения переноса ионов кислорода между электродом и электролитом, но также улучшить механическую прочность элемента и, наряду со слоем электролита, обеспечить его газоплотность. Таким образом, толщина слоя электролита может быть уменьшена.

К недостатку прототипа следует отнести высокое сопротивление плотных слоев со смешанной ион-электронной проводимостью, которое отрицательно сказывается на характеристиках ТОЭ. Конечно, общая проводимость электродных материалов со смешанной проводимостью значительно выше, чем проводимость твердых электролитов. Однако, в плотном слое, расположенном на границе электролит – пористый электрод, основную роль играет ионная составляющая проводимости, которая в электродных материалах со смешанной проводимостью согласующихся по КТР с электролитными материалами на 1-3 порядка меньше, чем проводимость электролитов [7]. Ионная проводимость плотного слоя может быть увеличена за счет изготовления композита (смеси электродного и электролитного материалов), однако и в этом случае ионная проводимость плотного слоя будет меньше, чем проводимость слоя электролита той же толщины.

#### Раскрытие изобретения

Целью настоящего изобретения является создание структуры активной части элементов твердооксидных устройств включающей слой твердого электролита, пористые слои электродов (катода и анода) и плотный слой, расположенный между слоями электролита и пористого электрода с высокой ионной проводимостью.

Технической задачей является повышение ионной проводимости плотного слоя со смешанной ион-электронной проводимостью расположенном на границе электролит – пористый электрод.

Для решения поставленной задачи авторы предлагают текстурировать плотный слой, сформировав его из различных материалов, так как подобрать материал с высокой ионной составляющей проводимости и низким КТР не удастся. В работе [8] было показано, что обе эти величины взаимосвязаны: составы, имеющие высокую ионную проводимость также характеризуются и высоким значением КТР. Значительное несоответствие КТР электролитов и электродного материала приведет к высоким механическим напряжениям и разрушению ТОЭ.

Варианты текстурирования плотного слоя представлены на Фиг. 2-4.

На Фиг. 2 показан плотный слой (3) на границе электролит (1) – пористый электрод (2) со слоистой структурой, состоящей из нечетного количества чередующихся слоёв электродного материала со смешанной ион-электронной проводимостью (4) и электролитного материала обладающего исключительно ионной проводимостью (5) расположенных параллельно относительно поверхности электролита. На Фиг. 2а показан плотный слой (3) состоящий из двух слоёв электродного материала (4) и одного слоя электролита (5), на Фиг. 2б в состав плотного слоя (3) входит три слоя электродного материала (4) и два слоя электролита (5). В контакте с пористым электродом должен обязательно находиться слой плотного электродного материала для расширения трехфазной границы, как в случае прототипа. При такой структуре плотного слоя более высокая ионная проводимость по сравнению с проводимостью основного электролитного материала (которым чаще всего является  $Zr_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$  (YSZ)) достигается двумя путями. Во-первых, использование в качестве электролита в плотном слое материалов с более высокой проводимостью, таких как  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  (GDC),  $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$  (SDC),  $Bi_{1-x}Er_xO_{2-\delta}$  (EDB),  $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-\delta}$  (LSGM), каждый из которых имеет свои недостатки, препятствующие прямому использованию в ЭХУ. Электролиты на основе  $CeO_2$  восстанавливаются при низком парциальном давлении кислорода. Электролиты на основе  $Bi_2O_3$  также имеют узкий рабочий диапазон парциальных давлений кислорода и, кроме того, теряют висмут при высоких температурах. Проводимость LSGM ухудшается из-за улетучивания галлия. В предлагаемой структуре плотного слоя недостатки высокопроводящих электролитов будут подавлены, так как слой электролита зажат между плотными слоями электродного материала и непосредственно с газовой фазой не контактирует.

Кроме того, в электродные слои можно ввести элементы, компенсирующие изменение химического состава электролита (улетучивание висмута и галлия). Во-вторых, в ряде работ (см. например [9] и [10]) было показано, что на границах двух разнородных материалов может формироваться область с высокой концентрацией дефектов и поэтому обладающей высокой ионной проводимостью. Существенное увеличение проводимости слоистой структуры наблюдается при толщине слоев меньше 100 нм [9, 10]. При этом проводимость имеет анизотропный характер: вдоль слоев наблюдается исключительно высокая проводимость, тогда как поперек слоев увеличения проводимости не наблюдается. Таким образом, для повышения ионной проводимости плотного слоя со слоистой структурой (Фиг. 2) необходимо комбинировать оба подхода описанные выше.

На Фиг. 3 показан плотный слой (3) на границе электролит (1) – пористый электрод (2) со структурой, состоящей из чередующихся столбцов (Фиг. 3а) или пластин (Фиг. 3б) электродного материала со смешанной ион-электронной проводимостью (4) и электролитного материала обладающего исключительно ионной проводимостью (5). При этом столбцы или пластины могут быть либо перпендикулярны плоскости электролита (Фиг. 3в), либо наклонены относительно плоскости электролита (Фиг. 3г). В данном случае улучшение ионной проводимости плотного слоя достигается за счет формирования области с высокой концентрацией дефектов на границах раздела электролитного и электродного материалов. С учетом, того, что в данной конфигурации границы раздела совпадают с путем протекания ионного тока, ионная проводимость плотного слоя может быть на 1-3 порядка выше ионной проводимости любого электролита, используемого в высокотемпературных ЭХУ. Однако необходимым условием достижения высокой ионной проводимости является малый размер (меньше 100 нм) хотя бы одной боковой стороны столбцов или толщины пластины.

На Фиг. 4 показана модификация плотного слоя (3) расположенного на границе электролит (1) – пористый электрод (2), заключающаяся в добавлении тонкого плотного слоя материала со смешанной ион-электронной проводимостью (6) поверх столбчатой или пластинчатой структуры, сформированной из материала со смешанной ион-электронной проводимостью (4) и материала с ионной проводимостью (5), и обладающей высокой ионной проводимостью. Слой (6) должен быть расположен со стороны пористого электрода (2), так как его введение призвано расширить трехфазную границу протекания электродной реакции, как в случае прототипа.

Пример исполнения элемента

Текстурированный плотный слой со структурами, представленными на Фиг. 2-4, возможно сформировать такими методами как: магнетронное напыление; метод импульсного лазерного напыления; осаждение с помощью полимеров.

Для демонстрации влияния текстурированного плотного слоя на характеристики активной части ТОЭ были изготовлены образцы без и с плотным слоем со слоистой структурой (Фиг. 2).

В качестве материалов подложек, на которые наносились плотные слои, использовали  $\text{La}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{Ga}_{0,82}\text{Mg}_{0,18}\text{O}_{3-\delta}$ . Подложки имели форму дисков с толщиной  $\sim 0,7$  мм. С двух сторон на дисковые подложки методом магнетронного распыления симметрично наносили плотные текстурированные слои со слоистой структурой. В качестве материалов мишеней для нанесения электродной составляющей слоя использовали  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,93}\text{Ga}_{0,07}\text{O}_{3-\delta}$  (LSFG) и для нанесения электролитной составляющей слоя –  $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM). Электродный материал LSFG наносили в режиме постоянного тока (DC), напыление электролитного материала LSGM осуществляли в режиме высокочастотного распыления (RF) на частоте 12,56 МГц. Осаждение слоистого катода происходило путем чередования режимов (DC/RF/DC/...) и соответствующего распыляемого материала. Были получены образец с плотным текстурированным слоем, состоящим из трех слоев LSFG/LSGM/LSFG каждый толщиной 250 нм, и образец с плотным текстурированным слоем, состоящим из пяти слоев LSFG/LSGM/LSFG/LSGM/LSFG с толщинами 50/100/300/100/300 нм.

Для исследования влияния данного текстурированного слоя на электрохимические характеристики ячейки поверх полученных слоев методом окрашивания были нанесены и припечены пористые электроды  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ . Для сравнения был изготовлен образец без плотного текстурированного слоя. Режим подготовки чисто пористого электрода совпадал с режимом подготовки пористого электрода поверх плотного текстурированного слоя. Исследование характеристик симметричных образцов проводили методом импедансной спектроскопии с помощью прибора ELINS P-40X. Спектры импеданса регистрировали в диапазоне частот 0.5 МГц – 0.1 Гц при амплитуде входного сигнала 15 мВ. Измерения проводили в атмосфере застойного воздуха.

Спектр импеданса для ТОЭ с текстурированным слоем представлен на Фиг. 5. Спектр импеданса состоит из так называемого последовательного сопротивления ( $R_S$ ) и поляризационного сопротивления ( $R_p$ ). Последовательное сопротивление обусловлено омическим сопротивлением системы, и, в нашем случае, в основном определяется сопротивлением электролита. Поляризационное сопротивление обусловлено электрохимическими реакциями, протекающими на трехфазной границе и, как видно из Фиг. 5, состоит из двух процессов (две полуволны в спектре). Высокочастотный процесс (левая полуволна) связан с сопротивлением переноса иона  $\text{O}^{2-}$  через границу электрод/электролит, а низкочастотный процесс (правая полуволна) связан с реакцией поверхностного обмена [11].

На Фиг. 6 представлены годографы импеданса для образцов с текстурированным электродным слоем и без него при температуре 850 °С. Видно, что добавление текстурированного слоя электрода позволило снизить последовательное сопротивление ( $R_S$ ) в три раза, что говорит об уменьшении общего омического сопротивления системы и, соответственно, увеличении проводимости ячейки. Поляризационное сопротивление ( $R_p$ ) уменьшилось на 60%. по сравнению с образцом, не имеющим плотного текстурированного слоя, что свидетельствует о более легком переходе ионов  $\text{O}^{2-}$  через границу электрод-электролит.

Техническим результатом предложенных вариантов текстурирования плотного слоя со смешанной ион-электронной проводимостью, расположенного на границе электролит – пористый электрод следует считать повышение его ионной проводимости, что приводит к снижению внутренних потерь ТОЭ и, следовательно, к повышению их удельных характеристик.

#### Описание фигур

Фиг. 1. Схема структуры активной части элементов твердооксидных устройств: а) классическая и б) с газоплотным электродным слоем, обладающим смешанной ион-электронной проводимостью. 1 – газоплотный электролит, 2, 3 – пористые электроды (анод и катод), 4 – газоплотный электродный слой, обладающим смешанной ион-электронной проводимостью.

Фиг. 2. Схема плотного электродного слоя со слоистой структурой: а) состоящего из трех слоев и б) состоящая из пяти слоев. 1 – электролит, 2 – пористый электрод; 3 – плотный электродный текстурированный слой, 4 – электродный материал со смешанной ион-электродной проводимостью, 5 – электролитный материал, обладающий ионной проводимостью.

Фиг. 3. Схема плотного электродного слоя с а) столбчатой и б) пластинчатой структурами расположенными в) перпендикулярно или г) под углом к электролиту. 1 – электролит, 2 – пористый электрод; 3 – плотный электродный текстурированный слой, 4 – электродный материал со смешанной ион-электродной проводимостью, 5 – электролитный материал, обладающий ионной проводимостью.

Фиг. 4. Схема плотного электродного слоя со столбчатой или пластинчатой структурами расположенными а) перпендикулярно или б) под углом к электролиту поверх которой сформирован тонкий слой материала с ион-электронной проводимостью. 1 – электролит, 2 – пористый электрод; 3 – плотный электродный текстурированный слой, 4 – электродный материал со смешанной ион-электродной проводимостью, 5 – электролитный материал, обладающий ионной проводимостью, 6 – тонкий плотный слой электродного материал со смешанной ион-электродной

проводимостью.

Фиг. 5. Спектр импеданса симметричного образца с электролитом  $\text{La}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{Ga}_{0,82}\text{Mg}_{0,18}\text{O}_{3-\delta}$ , пористыми электродами  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$  и расположенными между ними плотными многослойными слоями LSFG/LSGM /LSFG/LSGM/LSFG ( $T_{\text{ИЗМ}}=850^\circ\text{C}$ ).

Фиг. 6. Спектры импеданса симметричных образцов с электролитом  $\text{La}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{Ga}_{0,82}\text{Mg}_{0,18}\text{O}_{3-\delta}$ , пористыми электродами  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$  без и с плотными электродными текстурированными слоями ( $T_{\text{ИЗМ}}=850^\circ\text{C}$ ).

Цитируемые источники

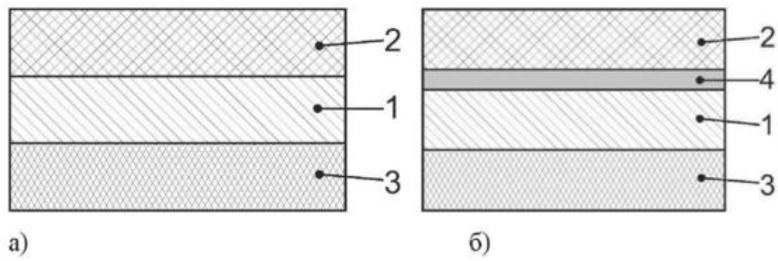
1. Мурыгин И.В. Электродные процессы в твердых электролитах. М.: Наука, 1991. 351 с.
2. Sun, C., Hui, R., Roller, J., Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review, *J. Solid State Electrochem.*, 14 (2010) P. 1125-1144.
3. Твердооксидный топливный элемент и способ его изготовления, Межеричкий Г.С., Колпаков Е.Е., Москалев Ю.И., Прилежаева И.Н., Резвых И.А., Рубцов В.И., Соловьев Н.П., Храмушин Н.И., дата подачи заявки: 10.11.2000, дата публ. формулы: 20.01.2003 г.
4. Solid oxide fuel cell comprising nanostructure composite cathode and fabrication method thereof, Ji-Won Son, Doo Hwan Myung, Jaeyeon Hwang, Hae-Weon Lee, Byung Kook Kim, Jong Ho Lee, Hae-Ryoung Kim, Ho Il Ji, дата подачи заявки: 27.01.2012, дата публ. формулы: 04.10.2012 г.
5. Anode-supported solid oxide fuel cell comprising ananoporous layer havingapore gradent structure, and a production method therefor, Ji-Won Son, Ho-Sung Noh, Hae-Weon Lee, Jong Ho Lee, Hae-Ryoung Kim, Jong Cheol Kim, дата подачи заявки: 16.03.2010, дата публ. формулы: 08.12.2015 г.
6. Высокоактивная многослойная тонкопленочная керамическая структура активной части элементов твердооксидных устройств, Липилин А.С., Шкерин С.Н., Никонов А.В., Гырдасова О.И., Спиринов А.В., Кузьмин А.В., дата подачи заявки: 20.04.2016, дата публ. формулы: 25.07.2018 г.
7. Tshipis E.V., Kharton V.V., Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. I. Performance-determining factors, *J. Solid State Electrochem.*, 12 (2008) P. 1039–1060.
8. Ullmann H., Trofimenko N., Tietz F., Stover D., Ahmad-Khanlou A., Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes, *Solid State Ionics* 138 (2000) P. 79–90
9. Kosacki I., Rouleau C.M., Becher P.F., Bentley J., Lowndes D.H., Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin films, *Solid State Ionics* 176 (2005) P. 1319–1326.
10. Garcia-Barriocanal J., Rivera-Calzada A., Varela M., Sefrioui Z., Iborra E., Leon C., Pennycook S.J., Santamaria J., Colossal Ionic Conductivity at Interfaces of Epitaxial  $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$  Heterostructures, *Science* 321 (2008) P. 676–680.
11. W. Zhou, R. Ran, Z. Shao et al., Barium- and strontium-enriched  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{1+x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  oxides as high-performance cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells, *Acta Materialia*, 56 (2008) P. 2687–2698.

#### Формула изобретения

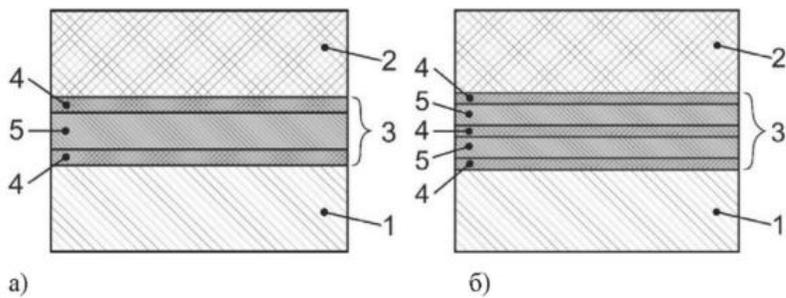
1. Структура активной части элементов твердооксидных устройств, включающая слой твердого электролита, пористые слои электродов (катода и анода) и плотный слой, расположенный между слоями электролита и пористого электрода, отличающаяся тем, что плотный слой выполнен из нечетного количества чередующихся слоев электродного материала со смешанной ион-электронной проводимостью и электролитного материала, обладающего ионной проводимостью, расположенных параллельно относительно поверхности электролита так, что в контакте со слоем пористого электрода находится слой плотного электродного материала.
2. Структура активной части элементов твердооксидных устройств, включающая

слой твердого электролита, пористые слои электродов (катода и анода) и плотный слой, расположенный между слоями электролита и пористого электрода, отличающаяся тем, что плотный слой выполнен из чередующихся столбцов с размером хотя бы одной боковой стороны менее 100 нм или пластин толщиной менее 100 нм электродного материала со смешанной ион-электронной проводимостью и электролитного материала обладающего ионной проводимостью расположенных перпендикулярно или под углом к электролиту.

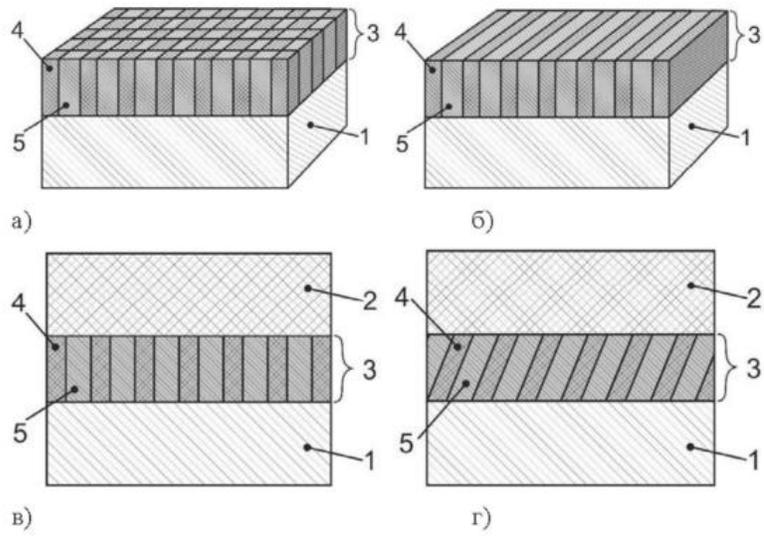
3. Структура активной части элементов твердооксидных устройств по п. 2, отличающаяся тем, что в структуру плотного слоя между слоем пористого электрода и столбчатой структурой введен слой электродного материала со смешанной ион-электронной проводимостью, обеспечивающий расширение области протекания электродной реакции.



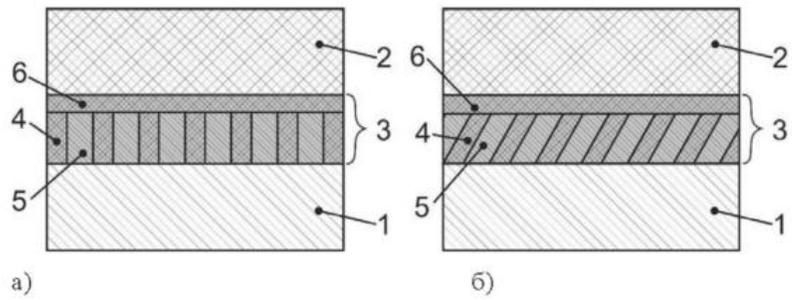
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4