

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2812650

### Трехслойная твердоэлектролитная мембрана среднетемпературного ТОТЭ

Патентообладатели: *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН) (RU), Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН) (RU)*

Авторы: *Пикалова Елена Юрьевна (RU), Калинина Елена Григорьевна (RU)*

Заявка № 2023117542

Приоритет изобретения **04 июля 2023 г.**

Дата государственной регистрации  
в Государственном реестре изобретений  
Российской Федерации **31 января 2024 г.**

Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает **04 июля 2043 г.**

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ  
Сертификат 429b6a0fe3853164baf96f83b73b4aa7  
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**  
Действителен с 10.05.2023 по 02.08.2024

*Ю.С. Зубов*







(51) МПК  
**H01M 8/126 (2016.01)**  
(52) СПК  
**H01M 8/126 (2023.08)**

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

Статус: действует (последнее изменение статуса: 10.02.2024)  
Пошлина: Установленный срок для уплаты пошлины за 3 год: с 05.07.2024 по 04.07.2025. При  
уплате пошлины за 3 год в дополнительный 6-месячный срок с 05.07.2025 по 04.01.2026  
размер пошлины увеличивается на 50%.

(21)(22) Заявка: **2023117542**, **04.07.2023**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**04.07.2023**

Дата регистрации:  
**31.01.2024**

Приоритет(ы):  
(22) Дата подачи заявки: **04.07.2023**

(45) Опубликовано: **31.01.2024** Бюл. № **4**

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: **Kalinina, E.; Shubin, K.; Pikalova E.**  
**Electrophoretic Deposition and**  
**Characterization of the Doped BaCeO<sub>3</sub>**  
**Barrier Layers on a Supporting**  
**Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> Solid-State Electrolyte.**  
**Membranes 2022, 12(3), 308. CN 109755617**  
**A, 14.05.2019. JP 2008047445 A, 28.02.2008.**  
**CN 108242554 A, 03.07.2018. RU 2781270 C1,**  
**11.10.2022.**

Адрес для переписки:  
**620066, г. Екатеринбург, ул.**  
**Академическая, 20, ФГБУН ИВТЭ УрО**  
**РАН, Архипов Павел Александрович**

(72) Автор(ы):

**Пикалова Елена Юрьевна (RU),**  
**Калинина Елена Григорьевна (RU)**

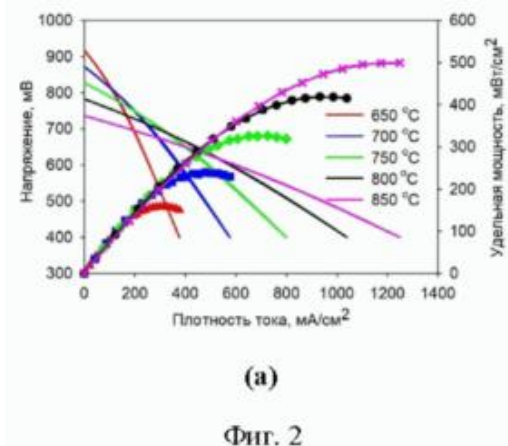
(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное бюджетное**  
**учреждение науки Институт**  
**высокотемпературной электрохимии**  
**Уральского отделения Российской**  
**академии наук (ИВТЭ УрО РАН) (RU),**  
**Федеральное государственное бюджетное**  
**учреждение науки Институт**  
**электрофизики Уральского отделения**  
**Российской академии наук (ИЭФ УрО**  
**РАН) (RU)**

**(54) Трехслойная твердоэлектrolитная мембрана среднетемпературного ТОТЭ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к конструкции трехслойной твердоэлектrolитной мембраны, которая может быть использована в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). Мембрана состоит из несущего твердого электrolита на основе диоксида церия состава Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> (SDC), на одной из сторон которого сформирован тонкопленочный анодный барьерный слой, а на другой - тонкопленочный катодный модифицирующий слой, при этом тонкопленочный анодный барьерный слой выполнен из материала на основе церата бария, допированного самарием и медью состава BaCe<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.19</sub>Cu<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> (BCSCuO), нанесен на несущий электrolит электрофоретическим осаждением и припечен при температуре 1530°C в течение 5 часов, при этом тонкопленочный катодный модифицирующий слой выполнен из материала на основе диоксида церия, допированного самарием и празеодимом состава Ce<sub>0.8</sub>(Sm<sub>0.5</sub>Pr<sub>0.5</sub>)<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> (PSDC), нанесен на несущий электrolит электрофоретическим осаждением и припечен при температуре 1450°C в течение 5 часов. Техническим результатом является увеличение удельной мощности ячейки ТОТЭ с несущим SDC электrolитом за счет повышения



Фиг. 2

Изобретение относится к конструкции трехслойной твердоэлектролитной мембраны, которая может быть использована в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ).

Область техники

Конструкция твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) с несущей электролитной мембраной считается перспективной с точки зрения таких преимуществ, как механическая прочность конструкции, надежное разделение газовых каналов, возможность снижения поляризационного сопротивления за счет применения тонкопленочных электродов. В связи с этим, разработка ТОТЭ с несущим электролитом выдвигается на первый план в направлении создания эффективных и долговечных ТОТЭ. Основным недостатком конструкции ТОТЭ с несущим электролитом является значительный вклад омического сопротивления электролита из-за его толщины, поэтому применение традиционного электролита на основе стабилизированного иттрием диоксида циркония (YSZ) в устройствах, функционирующих в условиях среднетемпературного интервала (600 - 750°C) весьма ограничено. Тем не менее, создание таких устройств выгодно с точки зрения их коммерциализации за счет возможности применения более дешевых материалов электродов и токопроводов, а также вспомогательных элементов конструкции ТОТЭ.

В среднетемпературных топливных элементах, работающих в интервале температур 600 - 750°C, известно применение допированного диоксида церия, например, самарием (SDC) или гадолинием (GDC) в качестве твердого электролита, обладающего кислород-ионной проводимостью, превышающей таковую YSZ на порядок. Основным недостатком твердоэлектролитных мембран на основе SDC является возникновение электронной проводимости в восстановительных условиях, что вызывает появление электронного тока утечки и приводит к снижению напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) таких ячеек ТОТЭ до 0.7 В при теоретическом значении 1.14 В (при температуре 750°C) и, следовательно, ведет к снижению эффективности использования топлива и энергоэффективности устройства в целом [Pikalova, E. Yu.; Kalinina, E. G. Solid Oxide Fuel Cells Based on Ceramic Membranes with Mixed Conductivity: Improving Efficiency. Russ. Chem. Rev. 2021, 90, 703-749, doi:10.1070/RCR4966.]

Для повышения эффективности среднетемпературных ТОТЭ с твердоэлектролитной мембраной на основе диоксида церия применяют формирование тонкопленочных барьерных слоев со стороны анода, роль которых состоит в блокировании электронного тока в несущем электролите.

Известно применение в составе ячейки среднетемпературного ТОТЭ двухслойной твердоэлектролитной мембраны, состоящей из несущего SDC электролита толщиной 560 мкм с анодным барьерным слоем на основе YSZ толщиной 30 мкм [Kalinina, E. G.; Pikalova E. Yu. Electrophoretic deposition of dense anode barrier layers of doped ZrO<sub>2</sub> and BaCeO<sub>3</sub> on a supporting Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> solid electrolyte: Problems and search for solutions in SOFC technology. Int. J. Hydrogen Energy 2023 In Press doi:10.1016/j.ijhydene.2023.02.042].

Анодный барьерный слой YSZ на несущем SDC электролите формировали методом циклического электрофоретического осаждения, финальное спекание пленки проводили при температуре 1500°C, в течение 5 часов. Недостаток двухслойной мембраны YSZ/SDC состоит в том, что при высокотемпературном спекании происходит формирование развитой диффузионной зоны и пор в барьерном покрытии YSZ в результате различной скорости диффузии катионов Ce<sup>4+</sup> и Zr<sup>4+</sup>, что приводит к

снижению газоплотности слоя YSZ и, как следствие, к снижению его барьерной функции. Для ТОТЭ с YSZ/SDC мембраной и Pt электродами получены низкие значения НРЦ, равные 0.63 - 0.70 В в интервале температур 650 - 850°C и значения пиковой удельной мощности ячейки 50 - 157 мВт/см<sup>2</sup> при температурах 650 - 800°C. Недостатком YSZ/SDC мембраны является то, что различие в значениях коэффициента термического расширения YSZ и SDC может приводит к отслоению плотного YSZ слоя от несущего SDC электролита, как при его формировании, так и при эксплуатации ячейки.

Известно применение в составе ячейки среднетемпературного ТОТЭ несущего SDC электролита толщиной 500 мкм с анодным барьерным слоем на основе BaCe<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>O<sub>3-α</sub> (BCS) толщиной 12 мкм, сформированном послойным нанесением слоев BaO методом центрифугирования и их взаимодействия с электролитом SDC при припекании слоев при температуре 1550°C, 10 часов (3 - 6 циклов нанесения пленки) [Hirabayashi, D.; Tomita, A.; Teranishi, S.; Hibino, T.; Sano, M. Improvement of a reduction-resistant CeSmO electrolyte by optimizing a thin BaCeSmO layer for intermediate-temperature SOFCs. Solid State Ionics, 2005, 176(9-10), 881-887. doi:10.1016/j.ssi.2004.12.007]. Для среднетемпературного ТОТЭ с BCS/SDC мембраной, NiO-SDC (70:30) анодом и Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> катодом получено значение НРЦ более 1 В при температурах 600 - 800°C, однако значения полученной пиковой мощности составили 76 - 278 мВт/см<sup>2</sup> в интервале температур 600 - 800°C, что ниже по сравнению с заявляемыми в изобретении.

Известно применение в составе ячейки среднетемпературного ТОТЭ двухслойной твердоэлектролитной мембраны, состоящей из несущего SDC электролита толщиной 560 мкм с анодным барьерным слоем на основе BaCe<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.19</sub>Cu<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> (BCSCuO) толщиной 21 мкм, сформированном на несущей твердоэлектролитной мембране SDC методом электрофоретического осаждения в один цикл, с последующим спеканием пленки при температуре 1530°C, 5 часов. [Kalinina, E.; Shubin, K.; Pikalova E. Electrophoretic Deposition and Characterization of the Doped BaCeO<sub>3</sub> Barrier Layers on a Supporting Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> Solid-State Electrolyte. Membranes 2022, 12(3), 308; <https://doi.org/10.3390/membranes12030308>]. Для измерений в режиме ТОТЭ наносили Pt электроды. Недостатком применения двухслойной мембраны BCS-CuO/SDC является невысокое НРЦ (0.88 - 0.74 В в интервале температур 600 - 800°C).

Известно применение в среднетемпературном ТОТЭ трехслойной твердоэлектролитной мембраны, состоящей из несущего SDC электролита толщиной 550 мкм, анодного барьерного слоя BaCe<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.19</sub>Cu<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> (BCSCuO) толщиной 18 мкм и катодного барьерного слоя BCSCuO толщиной 8 мкм [Kalinina, E.; Shubin, K.; Pikalova E. Electrophoretic Deposition and Characterization of the Doped BaCeO<sub>3</sub> Barrier Layers on a Supporting Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> Solid-State Electrolyte. Membranes 2022, 12(3), 308; <https://doi.org/10.3390/membranes12030308>]. Для нанесения BCSCuO слоев использовали метод электрофоретического осаждения, слои припекали при температуре 1530°C, 5 ч. Для измерений в режиме ТОТЭ наносили Pt электроды. Введение катодного слоя способствовало также увеличению НРЦ по сравнению с ячейкой с одним анодным барьерным слоем (0.92 - 0.77 В в интервале температур 600 - 800°C). Значения полученной пиковой мощности составили 118 - 292 мВт/см<sup>2</sup> в интервале температур 700 - 800°C, что ниже по сравнению с заявляемыми в изобретении. Данная конструкция ячейки наиболее близка к заявляемой конструкции и была выбрана в качестве прототипа.

Сущность изобретения

Задача, на решение которой направлено изобретение, заключается в увеличении удельной мощности ячейки ТОТЭ с несущим SDC электролитом.

Для этого предложена трехслойная твердоэлектролитная мембрана среднетемпературного твердооксидного топливного элемента, которая как и прототип состоит из несущего твердого электролита на основе диоксида церия состава Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> (SDC), на одной из сторон которого сформирован тонкопленочный анодный барьерный слой, а на другой - тонкопленочный катодный модифицирующий слой, при этом тонкопленочный анодный барьерный слой выполнен из материала на основе церата бария, допированного самарием и медью состава BaCe<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.19</sub>Cu<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> (BCSCuO), нанесен на несущий электролит электрофоретическим осаждением и припечен при температуре 1530°C в течение 5 часов. Новая мембрана отличается тем, что тонкопленочный катодный модифицирующий слой выполнен из материала на основе диоксида церия, допированного самарием и празеодимом состава

$Ce_{0.8}(Sm_{0.5}Pr_{0.5})_{0.2}O_{1.9}$  (PSDC), нанесен на несущий электролит электрофоретическим осаждением и припечен при температуре 1450°C в течение 5 часов.

За счет присутствия барьерного и модифицирующего слоев достигается более полное блокирование электронного тока утечки, что выражается в увеличении НРЦ. Кроме того, присутствие модифицирующего PSDC слоя на катодной стороне в значительной степени способствует снижению омического сопротивления мембраны электролита, измеренного в режиме ТОТЭ за счет более высокой ионной проводимости PSDC по сравнению с SDC и BCSCuO [Venkatesh, V., Vishnuvardhan Reddy, C. Thermal and electrical properties of  $Ce_{0.8-x}Pr_xSm_{0.2}O_{2-\delta}$  electrolyte materials for IT-SOFC applications. *Ionics* 23, 3455-3467 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2129-3>]. Модифицирующий катодный слой PSDC оказывает деполяризующее воздействие на перовскитный катод за счет парциальной электронной проводимости на воздухе, присутствие которой характерно для диоксида церия, допированного празеодимом за счет его переменной валентности  $Pr^{4+}/Pr^{3+}$ , что способствует понижению поляризационного сопротивления ячейки ТОТЭ. В совокупности данные факторы приводят к существенному увеличению мощности ячейки в целом.

Новый технический результат, достигаемый использованием изобретения, заключается в увеличении удельной мощности ячейки ТОТЭ с несущим SDC электролитом за счет повышения НРЦ, снижения омического и поляризационного сопротивления.

Краткое описание чертежей

Изобретение иллюстрируется рисунками, где на фиг.1 представлена а) оптическая фотография поверхности анодного барьерного слоя BCSCuO на SDC электролите после спекания при температуре 1530°C с длительностью 5 ч (а); б) оптическая фотография поверхности катодного модифицирующего слоя PSDC на SDC электролите после спекания при температуре 1450°C с длительностью 5 ч.; на фиг. 2 представлены вольтамперные характеристики ТОТЭ: с трехслойной твердоэлектролитной мембраной BCSCuO/SDC/PSDC (а); с двухслойной твердоэлектролитной мембраной BCSCuO/SDC (б); на фиг. 3 представлены характеристики электролитной мембраны и электродов, рассчитанные из данных импедансной спектроскопии, полученные в режиме ТОТЭ для ячеек с трехслойной твердоэлектролитной мембраной BCSCuO/SDC/PSDC и с двухслойной твердоэлектролитной мембраной BCSCuO/SDC: омическое сопротивление электролитной мембраны (а), поляризационное сопротивление электродов в контакте с электролитной мембраной (б)

Осуществление изобретения

Для иллюстрации технического результата, достигаемого в заявляемой конструкции трехслойной твердоэлектролитной мембраны, были изготовлены функциональные элементы ТОТЭ:

- 1) с несущим твердым электролитом на основе диоксида церия (SDC) и тонкопленочным анодным барьерным слоем на основе допированного самарием и медью церата бария (BCSCuO) и тонкопленочным катодным модифицирующим слоем на основе диоксида церия, допированного самарием и празеодимом (PSDC) (Образец № 1 с трехслойной твердоэлектролитной мембраной BCSCuO/SDC/PSDC);
- 2) с несущим твердым электролитом на основе SDC и тонкопленочным анодным барьерным слоем BCSCuO (Образец № 2 с двухслойной твердоэлектролитной мембраной BCSCuO/SDC).

Электролит SDC был синтезирован известным твердофазным методом [Kalinina, E.; Shubin, K.; Pikalova E. Electrophoretic Deposition and Characterization of the Doped  $BaCeO_3$  Barrier Layers on a Supporting  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$  Solid-State Electrolyte.

*Membranes* 2022, 12(3), 308; <https://doi.org/10.3390/membranes12030308>] с использованием  $CeO_2$  (99,9 % мас.) и  $Sm_2O_3$  (99,9 % мас.) (Реахим, Москва, Россия) в качестве исходных реагентов. После смешения в планетарной мельнице ПМ-100 (Retsch, Санкт-Петербург, Россия) и сушки реагенты прокаливали при температурах 950°C (10 ч) и 1150°C (10 ч) с промежуточным перетирированием в агатовой ступке. Синтезированный порошок измельчали в шаровой мельнице в течение 1 ч, сушили и прессовали при 300 МПа в дискообразные образцы и спекали при температуре 1600°C (3 ч). Относительная плотность электролитных мембран SDC, определенная по их размерам и массе, достигала 97% от теоретического значения. Толщина электролитных мембран составила 550 мкм.

Электролит BCSCuO для анодных барьерных слоев синтезирован известным цитратно-нитратным способом [Kalinina, E.; Shubin, K.; Pikalova E. Electrophoretic

Deposition and Characterization of the Doped BaCeO<sub>3</sub> Barrier Layers on a Supporting Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> Solid-State Electrolyte. *Membranes* 2022, 12(3), 308; <https://doi.org/10.3390/membranes12030308>] с использованием BaCO<sub>3</sub> (99,0 % масс), Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (99,9 % масс), Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (99,9 % мас.) и CuO (99,0 % мас.) (Реахим, Москва, Россия) в качестве исходных реагентов. Оксид меди CuO и карбонат бария BaCO<sub>3</sub> растворяли в разбавленной азотной кислоте HNO<sub>3</sub> и затем смешивали с нитратами металлов, растворенными в дистиллированной воде. В смесь вводили лимонную кислоту и глицерин в соотношении 0,5:1,5 на 1 моль смешанного оксида. Смесь нагревали до температуры 100°C при постоянном перемешивании, затем добавляли 10 % раствор аммиака до установления значения pH, равного 7. На следующем этапе синтеза раствор упаривали до образования ксерогеля и последующего самовоспламенения. Полученный порошок прокаливали при температуре 700°C (1 ч) для удаления органических остатков. Для завершения формирования кристаллической структуры полученный продукт прокаливали при температурах 1050°C (5 ч) и 1150°C (5 ч) с промежуточным перетиранием в агатовой ступке.

Электролит PSDC для катодного модифицирующего подслоя был синтезирован цитратно-нитратным способом, известным для синтеза материалов допированного диоксида церия [Pikalova, E.; Bogdanovich, N.; Kolchugin, A.; Ermakova, L.; Khurstov, A.; Farlenkov, A.; Bronin, D. Methods to Increase Electrochemical Activity of Lanthanum Nickelate-Ferrite Electrodes for Intermediate and Low Temperature SOFCs. *Int. J. Hydrog. Energy* 2021, 46, 35923-35937 <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.226>] с использованием Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (99,9 % мас.), Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (99,9 % мас.), Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (99,9 % мас.) (Реахим, Москва, Россия) в качестве исходных реагентов. Реагенты растворяли в дистиллированной воде. В смесь вводили лимонную кислоту и глицерин в соотношении 0,6:0,8 на 1 моль смешанного оксида. Смесь нагревали до образования геля и последующего самовоспламенения. Полученный порошок прокаливали при температуре 800°C (5 ч) для удаления органических остатков и завершения формирования кристаллической структуры.

Порошки BCSCuO и PSDC измельчали в течение 3 часов в планетарной мельнице, затем готовили суспензии с концентрацией 10 г/л в смешанной среде изопропанол/ацетилацетон в соотношении 70/30 об.% путем ультразвуковой обработки в течение 125 минут. В суспензию BCSCuO добавляли йод в количестве 0,4 г/л.

Для реализации процесса электрофоретического осаждения (ЭФО) барьерного BCSCuO слоя на образцах № 1 и № 2, на несущем SDC электролите проводили синтез полипиррола (PPy) для создания электропроводности поверхности подложки SDC в условиях ЭФО [Kalinina, E.; Shubin, K.; Pikalova E. *Electrophoretic Deposition and Characterization of the Doped BaCeO<sub>3</sub> Barrier Layers on a Supporting Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> Solid-State Electrolyte. Membranes* 2022, 12(3), 308; <https://doi.org/10.3390/membranes12030308>].

На полученный слой PPy проводили ЭФО слоя BCSCuO из суспензии порошка BCSCuO с концентрацией 10 г/л в режиме осаждения при постоянном напряжении 80 В, в течение 6 мин, толщина неспеченного слоя BCSCuO составила 20 мкм. Образец сушили при комнатной температуре в чашке Петри в течение 24 часов. Проводили спекание при температуре 1530°C с длительностью 5 ч. Результаты исследований на оптическом микроскопе показали, что сформировалась сплошной плотный слой BCSCuO (фиг. 1 а).

Для Образца № 1 с катодной стороны на предварительно синтезированный слой PPy проводили ЭФО модифицирующего PSDC слоя из суспензии порошка PSDC с концентрацией 10 г/л в режиме осаждения при постоянном напряжении 40 В, в течение 3 мин, толщина неспеченного слоя PSDC составила 6 мкм. Образец сушили при комнатной температуре в чашке Петри в течение 24 часов. Проводили спекание при температуре 1450°C с длительностью 5 ч. Результаты исследований на оптическом микроскопе показали, что сформировался сплошной плотный слой PSDC (фиг. 1 б).

Для формирования ячейки ТОТЭ с трехслойной твердоэлектролитной мембраной BCSCuO/SDC/PSDC в качестве анода могут быть использованы любые никель-керметные или оксидные материалы, совместимые с протон-проводящими электролитами на основе BaCeO<sub>3</sub> и катодные материалы, совместимые с электролитами на основе допированного CeO<sub>2</sub>. В примере на полученную твердоэлектролитную мембрану BCSCuO/SDC/PSDC наносили анод NiO-BaCe<sub>0.80.19</sub>Cu<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> (54:46) толщиной 30 мкм и припекали при температуре 1300°C, 2 часа. Затем наносили катод La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>-SDC (60:40 масс.%) толщиной 30

мкм и припекали при температуре 1000°C, 2 часа. Аналогичные электроды формировали на ячейке с двухслойной твердоэлектролитной мембраной BCSCuO/SDC. Вольт-амперные характеристики ячеек представлены на фиг. 2.

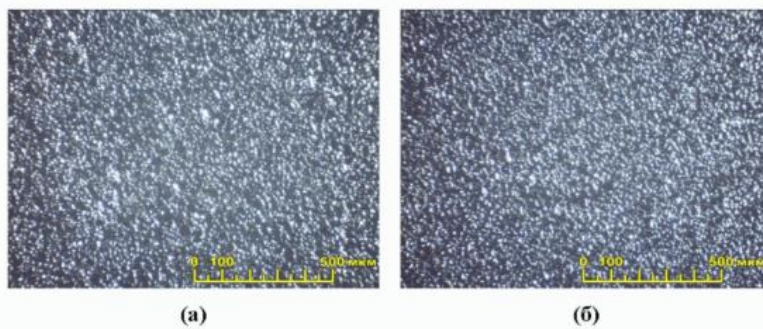
Значения НРЦ для ячейки BCSCuO/SDC/PSDC составили 0.94-0.79 В в температурном интервале 650-800°C, соответственно, что выше, чем для ячейки BCSCuO/SDC (0.81-0.71 В при 650-800°C), и НРЦ для ячеек с SDC электролитом, представленных в литературе (~ 0.60-0.70 В при 800°), и близко к значениям НРЦ полученным для прототипа.

Для ячейки с трехслойной твердоэлектролитной мембраной BCSCuO/SDC/PSDC получены значения пиковой мощности в интервале 160-500 мВт/см<sup>2</sup> в температурном интервале 650-850°C, т.е. наблюдается более чем двухкратное увеличение пиковой мощности по сравнению с ячейкой с BCSCuO/SDC мембраной и в 1.5 раза по сравнению с прототипом. Данный результат достигается как за счет увеличения НРЦ, так и снижения омического и поляризационного сопротивления ячейки с BCSCuO/SDC/PSDC мембраной по сравнению с ячейкой с BCSCuO/SDC мембраной, как показано на фиг. 3.

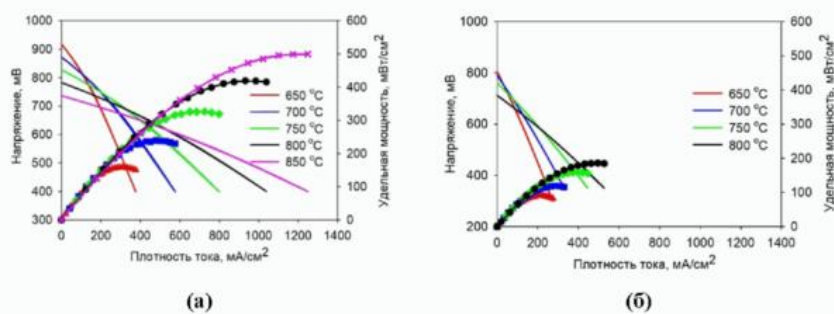
Таким образом, применение трехслойной твердоэлектролитной мембраны BCSCuO/SDC/PSDC обеспечивает более полное подавление электронной проводимости SDC по сравнению с BCSCuO/SDC, что обуславливает увеличение НРЦ, способствует снижению омического сопротивления электролитной мембраны и оказывает деполаризирующее действие на катод, что позволяет существенно увеличить мощность ТОТЭ с несущим SDC электролитом.

#### Формула изобретения

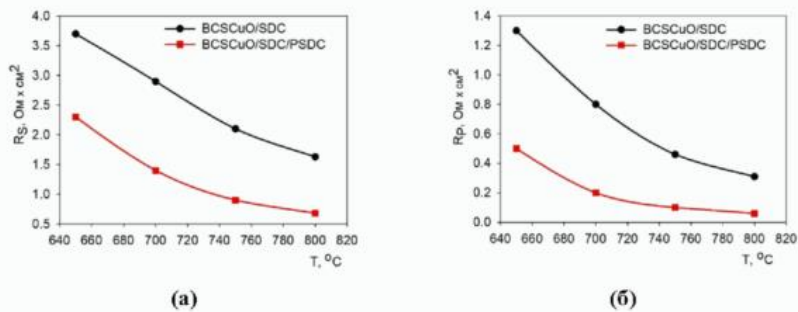
Трехслойная твердоэлектролитная мембрана среднетемпературного твердооксидного топливного элемента, состоящая из несущего твердого электролита на основе диоксида церия состава  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$  (SDC), на одной из сторон которого сформирован тонкопленочный анодный барьерный слой, а на другой - тонкопленочный катодный модифицирующий слой, при этом тонкопленочный анодный барьерный слой выполнен из материала на основе церата бария, допированного самарием и медью состава  $BaCe_{0.8}Sm_{0.19}Cu_{0.1}O_3$  (BCSCuO), нанесен на несущий электролит электрофоретическим осаждением и припечен при температуре 1530°C в течение 5 часов, отличающаяся тем, что тонкопленочный катодный модифицирующий слой выполнен из материала на основе диоксида церия, допированного самарием и празеодимом состава  $Ce_{0.8}(Sm_{0.5}Pr_{0.5})_{0.2}O_{1.9}$  (PSDC), нанесен на несущий электролит электрофоретическим осаждением и припечен при температуре 1450°C в течение 5 часов.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3