

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

Материалы ТОТЭ

Содержание

- 3.1 Современное состояние разработок в области материалов ТОТЭ
- 3.2 Деградация параметров ТОТЭ и энергетических установок на их основе
- Литература

В главе 3 представлена информация о современных материалах, используемых в изготовлении различных компонентов ТОТЭ. Рассмотрены требования к материалу электролита, а также электродных материалов ТОТЭ. Обсуждены достоинства и недостатки «стандартных» материалов, а также приведён обзор современных тенденций в области разработки новых высокоэффективных материалов (раздел 3.1). В заключительном разделе рассмотрены материаловедческие проблемы деградации мощностных характеристик ТОТЭ (раздел 3.2).

3.1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ РАЗРАБОТОК В ОБЛАСТИ МАТЕРИАЛОВ ТОТЭ

В настоящее время в мире ведутся активные работы по созданию ТОТЭ с рабочей температурой 550—750 °С (среднетемпературные ТОТЭ, IT-SOFC [3.1]). Основной проблемой, возникающей при понижении рабочей температуры ТОТЭ, является возрастание различного рода поляризационных потерь, происходящих при протекании электрического тока. В зависимости от природы эти потери можно разделить на три основные составляющие: а — омические; б — концентрационные и в — активационные [3.2]:

$$E = E^{\circ} - \eta_{\text{ohm}} - \eta_{\text{conc}} - \eta_{\text{act}},$$

где E — напряжение на работающем ТЭ, E° — потенциал разомкнутой цепи, η_{ohm} , η_{conc} и η_{act} — омическая, концентрационная и активационная поляризации, соответственно (рис. 3.1).

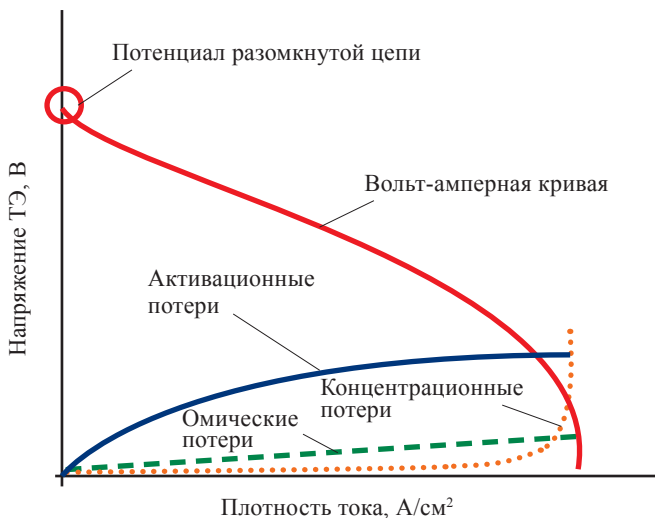


Рис. 3.1. Схематичная вольт-амперная кривая ТОТЭ. Отмечены вклады активационных, омических и концентрационных потерь [3.3]

Концентрационные потери, связанные с трудностями подвода исходных реагентов и/или отвода продуктов реакции от электродов, вносят значительный вклад в общую поляризацию лишь при высоких токах, когда скорости протекания электрохимических процессов становятся значительными. Омические потери, возникающие благодаря наличию у материалов ТОТЭ электрического сопротивления, также растут с увеличением плотности тока в соответствии с законом Ома. Однако наибольший вклад в поляризационные потери при работе ТОТЭ может вносить активационная поляризация. Её появление связано со сложностью механизмов окислительно-восстановительных реакций на электродах, протекающих в несколько стадий, и наличием значимых энергетических барьеров этих процессов. Это особенно относится к реакции восстановления кислорода на катоде, в процессе которой происходит разрыв прочной двойной связи в молекуле кислорода и образование иона кислорода O^{2-} в вакантных позициях твёрдого оксида.

Снижение рабочей температуры ТОТЭ приводит к повышению омических и активационных потерь. Рост омических потерь с понижением температуры связан с тем, что большинство материалов основных компонентов ТОТЭ имеют активационный характер проводимости и их сопротивление растёт при понижении температуры. Снижение температуры оказывает существенное влияние и на активационную поляризацию, которая возрастает в связи с замедлением электрохимических реакций на электродах. Активационные по-

тери на катоде оказываются выше по сравнению с потерями на аноде ТОТЭ (рис. 3.2).

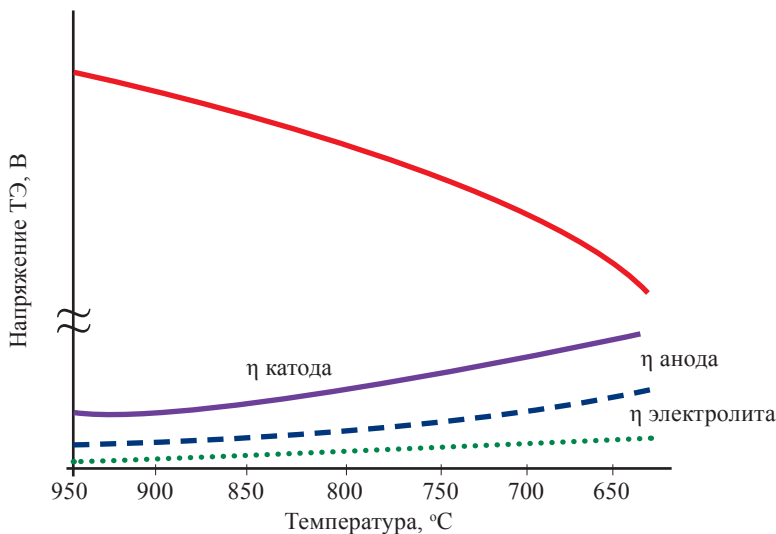


Рис. 3.2. Схематическая температурная зависимость напряжения единичного ТОТЭ и доли поляризационных потерь в электролите, на аноде и катоде с понижением температуры [3.3]

Например, снижение рабочей температуры ТОТЭ с 1000 до 500 °С приводит к возрастанию поляризационного сопротивления стандартного катодного материала LSM более чем в 2000 раз [3.4]. В результате использование такого материала в среднетемпературных ТОТЭ становится невозможным и требуется разработка альтернативных катодных материалов, обладающих в этих условиях существенно более высокой электрокаталитической активностью в реакции восстановления кислорода. Этого можно достичь при использовании либо композитного, либо однофазного катодного материала, сочетающего высокую электронную и кислород-ионную проводимость.

В настоящем разделе рассмотрены основные материалы компонентов единичного ТОТЭ — анода, катода и электролита. Сформулированы основные требования к этим материалам, проанализированы преимущества и недостатки «стандартных» материалов высокотемпературных ТОТЭ, используемых в близких к коммерциализации устройствах на основе ТОТЭ. Также рассмотрены основные тенденции в разработке новых материалов для ТОТЭ, включая материалы для среднетемпературных ТОТЭ.

3.1.1 Электролиты ТОТЭ

Электролит — важнейший компонент электрохимического источника тока, ответственный за ионный транспорт между электродами, разделяющий окислительную и восстановительную реакцию и блокирующий внутренний электронный перенос, вследствие чего электрический ток проходит через внешнюю схему, а не внутри ячейки. В основном в ТОТЭ используются кислород-ионные проводники (оксидные протон-проводящие электролиты активно исследуются, однако до сих пор не были коммерциализированы). Для обеспечения удовлетворительной работы ТОТЭ материал твёрдого электролита должен отвечать совокупности жёстких требований, которые сильно ограничивают выбор используемых соединений [3.5]:

- высокая кислород-ионная проводимость при рабочей температуре элемента;
- максимально низкая электронная проводимость (число переноса электронов не более 0,01);
- возможность формировать высокоплотные (плотность $\rho > 95$ % от теоретической) мембраны или слои, обеспечивающие физическую газонепроницаемость элемента;
- термодинамическая стабильность в широком диапазоне температур и парциального давления кислорода;
- КТР, совместимый с КТР электродов;
- высокая механическая прочность (от 200—400 МПа при комнатной температуре);
- отсутствие активного химического взаимодействия с материалами электродов при температурах их формирования;
- низкая стоимость самого материала и процесса изготовления функциональных слоёв.

Как следствие, из достаточно большого числа известных кислород-ионных проводников в качестве электролита ТОТЭ рассматриваются всего три семейства материалов: на основе ZrO_2 , CeO_2 и $LaGaO_3$. Некоторые твёрдо-электролитные материалы перечислены в табл. 3.1. Более подробно каждое из этих семейств будет рассмотрено ниже.

В последнее время значительное внимание привлекают также оксиды со структурой апатита состава $(La/M)_{10-x}(XO_4)_6O_{2+5\delta}$ ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$; $X = Si, Ge$) [3.11—3.13]. Недостатки данной группы электролитов — неудовлетворительная химическая стабильность и высокая температура формирования газоплотного слоя — 1650—1700 °С [3.14, 3.15]. Наиболее высокие значения кислород-ионной проводимости известны для сложных оксидов на основе кубического Bi_2O_3 [3.16], однако высокая подвижность кислорода в этих фазах коррелирует с относительно слабой связью металл—кислород, в связи с чем они нестабильны в восстановительной атмосфере.

Табл. 3.1. Проводимость и энергия активации некоторых твёрдых электролитов, применяемых в ТОТЭ [3.6—3.10]

Состав	Энергия активации, эВ		Проводимость, См/см	
	400—500 °С	850—1000 °С	1000 °С	600 °С
3 мол. % Y_2O_3 – 97 мол. % ZrO_2	0,95	0,80	0,056	0,00362
8 мол. % Y_2O_3 – 92 мол. % ZrO_2	1,10	0,91	0,16	0,00873
10 мол. % Y_2O_3 – 90 мол. % ZrO_2	1,09	0,83	0,13	
12 мол. % Y_2O_3 – 88 мол. % ZrO_2	1,20	1,04	0,068	
9 мол. % Sc_2O_3 – 91 мол. % ZrO_2	1,30	0,72	0,34	
$Gd_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9}$	0,86			0,0169
$Sm_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9}$	1,0			0,0097
$Y_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9}$	0,68			0,014
$La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_3$	0,63			0,017

3.1.1. Материалы на основе ZrO_2

Материалы твёрдых электролитов на основе полностью или частично стабилизированного диоксида циркония на сегодняшний день являются наиболее исследованными и востребованными для практического применения. При комнатной температуре чистый диоксид циркония имеет моноклинную сингонию элементарной ячейки; при 1170 °С происходит фазовый переход к тетрагональной структуре, а при 2370 °С — к кубической структуре флюорита (рис. 3.3).

Гетеровалентное допирование оксида циркония трёх- и двухвалентными катионами может приводить к стабилизации кубической фазы на всём диапазоне температур, от комнатной до плавления. Кроме того, допирование приводит к образованию кислородных вакансий и, как следствие, к появлению значимой кислород-ионной проводимости. Основными допантами для ZrO_2 являются оксиды Y_2O_3 ,

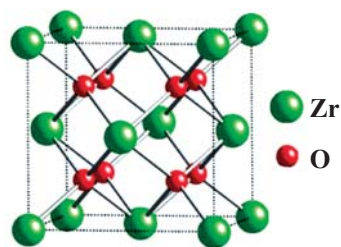


Рис. 3.3. Кристаллическая структура кубической модификации ZrO_2

Sc_2O_3 , Yb_2O_3 (использование оксидов двухвалентных катионов приводит к сильной ассоциации кислородных вакансий и, как следствие, более низким величинам проводимости). Величины кислород-ионной проводимости, КТР и прочности на излом для некоторых твёрдых электролитов на основе ZrO_2 приведены в табл. 3.2 [3.17—3.19].

Табл. 3.2. Ионная проводимость, КТР и прочность на излом некоторых твёрдых электролитов на основе оксида циркония

Состав (мол. %)	Ионная проводимость σ , См/см		Средний КТР $\cdot 10^6$ /К	Прочность на излом, МПа (25 °С)
	при 1000 °С	при 800 °С		
ZrO_2 —3 % Y_2O_3	0,058	0,018	10,8	1200
ZrO_2 —8 % Y_2O_3	0,13—0,18	0,052	10,5	230
ZrO_2 —8 % Sc_2O_3	0,3	0,12	10,7	270
ZrO_2 —8 % Yb_2O_3	0,11—0,2	0,07	н/д	н/д

В системе Y_2O_3 — ZrO_2 максимум проводимости достигается вблизи 8—9 мол. % Y_2O_3 [3.20]. Допированный скандием диоксид циркония (ScSZ) имеет более высокую проводимость благодаря меньшей разнице в размерах между катионами Zr^{4+} и Sc^{3+} [3.13, 3.21—3.23]; эти электролиты, однако, подвержены эффектам старения, приводящим к росту сопротивления, а также отличаются высокой стоимостью. В связи с этим наиболее часто используемый материал — ZrO_2 , допированный 8 мол. % Y_2O_3 , обозначаемый также как 8YSZ. Увеличение доли допанта выше 10 % приводит к росту роли ассоциации кислородных вакансий, их упорядочению, фазовому расслоению и последующей деградации материала. Впрочем, и при более низких количествах допанта керамика на основе ZrO_2 подвергается так называемому «старению» — уменьшению кислород-ионной проводимости при выдержке на высокой температуре в течение значительного времени (от 100 ч). В особенности это характерно для Sc-стабилизированного диоксида циркония. Причинами эффекта старения являются образование на границах зёрен моноклинных, тетрагональных или ромбоэдрических фаз с большим содержанием трёхвалентного катиона, рост доменов этих фаз внутри зёрен и сегрегация микропримесей типа оксида кремния и фаз на его основе [3.17, 3.19, 3.24, 3.25].

Одним из способов решения последней проблемы является добавка малых долей (порядка 1 масс. %) Al_2O_3 . Небольшое количество этого оксида практически не влияет на удельную ионную проводимость, однако стабилизирует поверхность зёрен электролита, препятствуя росту нежелательных и примесных фаз. Например, выдержка образца состава 11ScSZ-1 % Al_2O_3 при

1000 °С в течение 1000 часов не выявила каких-либо изменений в величинах проводимости и фазовом составе материала [3.22].

Одной из главных особенностей материалов электролита на основе ZrO_2 является их высокая стабильность по отношению к восстановительным условиям, т.е. низким химическим потенциалам кислорода. Зависимость кислород-ионной, электронной и дырочной электропроводности 8YSZ от парциального давления кислорода приведена на рис. 3.4.

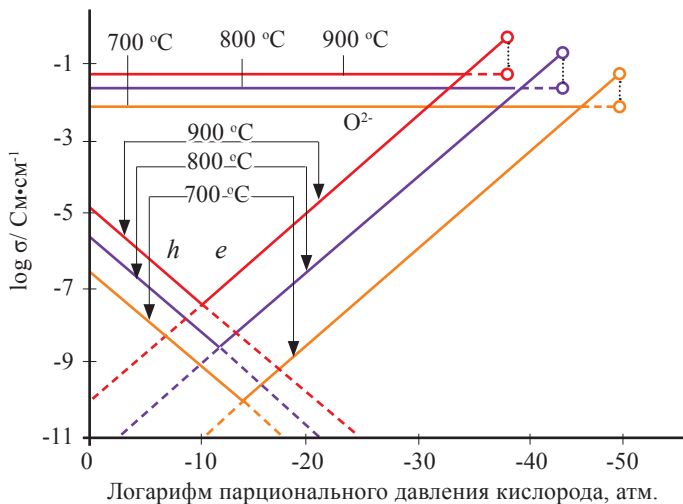


Рис. 3.4. Температурная зависимость электропроводности 8YSZ от парциального давления кислорода [3.18]

Как видно из рисунка, величина электронной проводимости становится сравнимой с кислород-ионной только при парциальных давлениях O_2 порядка 10^{-30} атм; стандартные же условия работы ТОТЭ подразумевают гораздо более высокие значения — от 0,21 атм (катод) до 10^{-22} — 10^{-20} атм (анод). Стабильность в восстановительной атмосфере является одним из главных факторов, определившим YSZ как наиболее подходящий материал электролита ТОТЭ.

Одним из главных (если не считать низкой проводимости при температурах ниже 800 °С) недостатков электролитов на основе ZrO_2 является их высокая реакционная способность по отношению ко многим оксидным катодным материалам, в особенности перовскитоподобным оксидам кобальта и железа состава $Ln_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ и $Ln_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ (Ln — РЗЭ-катион). На рис. 3.5 показаны фрагменты рентгеновских дифрактограмм смесей некоторых катодных материалов и 8YSZ, отожжённых при 1000 °С в течение 100 ч [3.26]. Хорошо заметно образование примесей, в первую очередь $SrZrO_3$, который

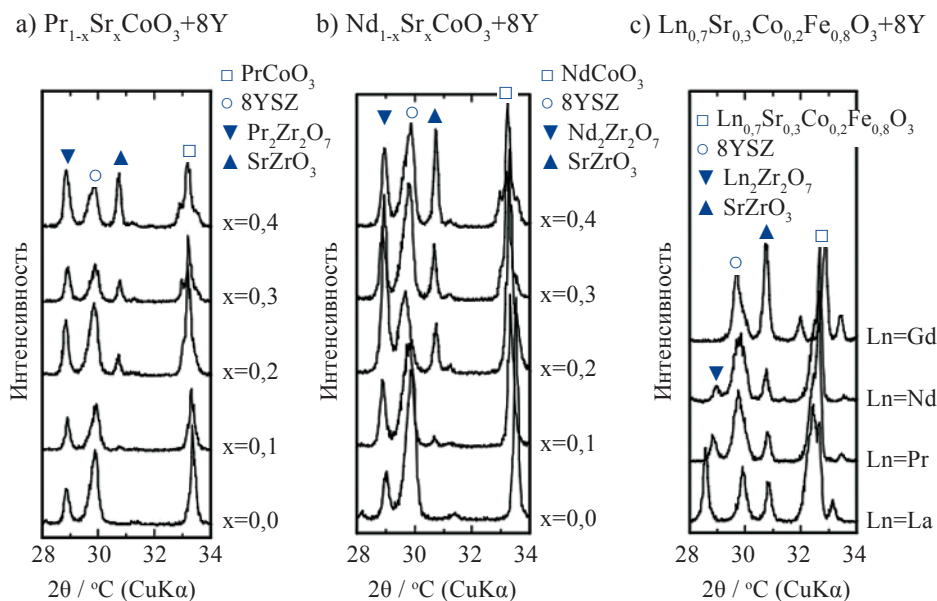


Рис. 3.5. Диффрактограммы смесей «катодный материал — 8YSZ» для некоторых перовскитоподобных соединений кобальта и железа [3.26]

является изолятором и сильно ухудшает электропроводность границы электрод-электролит в ТОТЭ. Составы, не содержащие щёлочноземельного катиона, менее подвержены взаимодействию с материалом электролита, однако их проводимость и каталитическая активность в процессе восстановления кислорода также значительно ниже, чем у Sr-замещённых аналогов.

3.1.1.2 Материалы электролита на основе CeO_2

Оксид церия, в отличие от оксида циркония, имеет кубическую структуру флюорита во всём диапазоне температур, поэтому гетеровалентное допирование в этом случае направлено только на создание кислородных вакансий. Наиболее часто используемые допанты, обеспечивающие высокую проводимость — Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , Y_2O_3 и смеси оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ). Величины электропроводности при различных температурах некоторых электролитов на основе CeO_2 приведены в табл. 3.3 [3.27, 3.28].

Наилучшие результаты были получены при легировании оксидами гадолиния и самария (10—20 мол. %) [3.15, 3.29, 3.30]. Можно отметить, что проводимость твёрдых электролитов на основе диоксида церия примерно на порядок выше, чем на основе диоксида циркония при одинаковых температурах. Это связывают с тем, что ионный радиус Ce^{4+} (0,87 Å) больше, чем Zr^{4+} (0,72 Å), что приводит к более открытой для диффузии ионов кислорода

Табл. 3.3. Кислород-ионная проводимость некоторых твёрдых электролитов на основе оксида церия

Состав (мол. %)	σ при 700 °С, См/см	σ при 500 °С, См/см
CeO ₂ -10 %Gd ₂ O ₃	0,036—0,054	0,0038—0,0095
CeO ₂ -20 %Gd ₂ O ₃	0,053	0,047
CeO ₂ -11 %Y ₂ O ₃	0,01	0,0021
CeO ₂ -10 %Sm ₂ O ₃	0,02—0,035	0,0033—0,005
CeO ₂ -5 %CaO	0,02	0,0015

кристаллической структуре. Однако в отличие от твёрдых электролитов на основе ZrO₂ допированный CeO₂ проявляет гораздо меньшую устойчивость в восстановительных условиях. Частичное восстановление Ce⁴⁺ до Ce³⁺ приводит к появлению значимого (при температурах выше 600 °С) вклада электронной проводимости *n*-типа, что, в свою очередь, вызывает частичное внутреннее замыкание ТЭ и соответствующее снижение рабочего потенциала. Типичная зависимость общей (электронной и ионной) проводимости от температуры и парциального давления кислорода приведена на рис. 3.6 [3.28]. На рис. 3.7 наглядно показано изменение ВАХ ТОТЭ с электролитом на основе CeO₂ при появлении электронного вклада в проводимость [3.31].

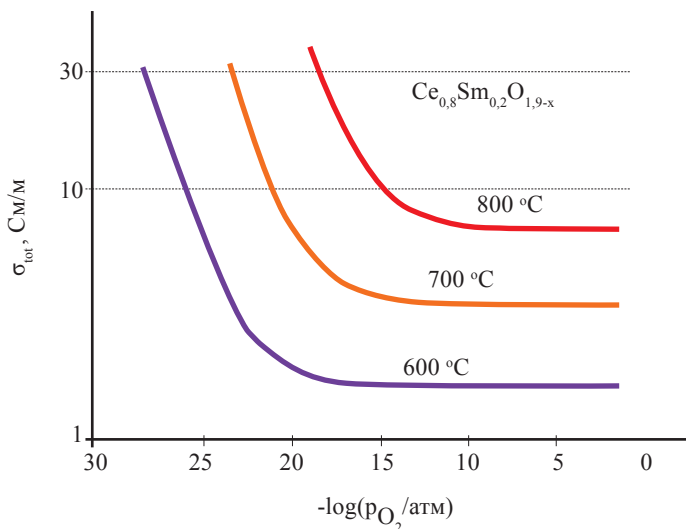


Рис. 3.6. Зависимость общей электропроводности диоксида церия, замещённого 20 мол. % оксида самария, от парциального давления при различных температурах

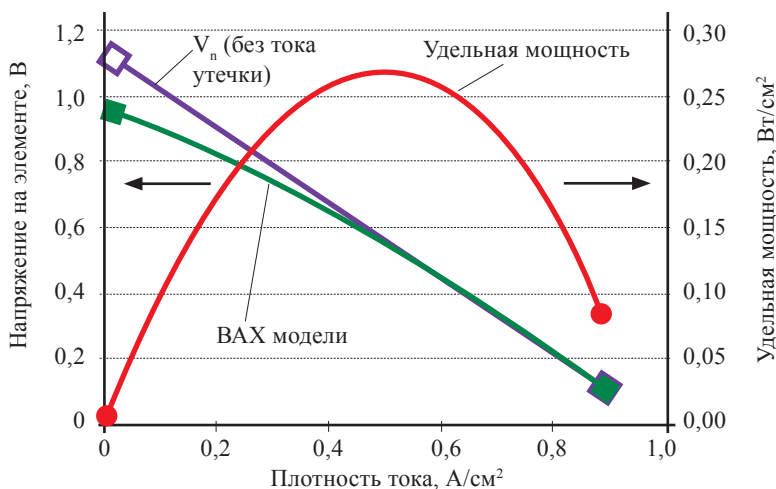


Рис. 3.7. Расчётные вольт-амперные кривые ТОТЭ (воздух- $H_2/3\% H_2O$) на основе электролита $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ при $500\text{ }^\circ C$

Ещё одним важным отличием твёрдых электролитов на основе SeO_2 от стабилизированного диоксида циркония является их низкая реакционная способность по отношению к катодным материалам, в том числе к кобальт- и железосодержащим перовскитам, в состав которых входит крупный щёлочноземельный катион — Sr. Типичный пример фазового состава смесей катодных материалов и электролита на основе SeO_2 после высокотемпературного отжига приведён на рис. 3.8 [3.26].

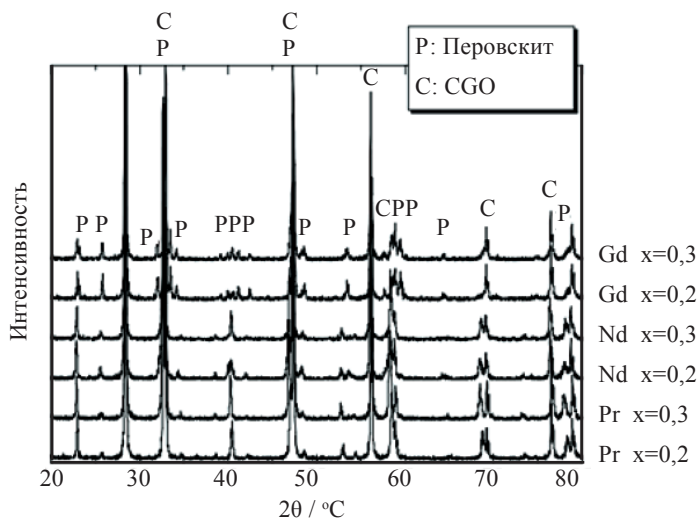


Рис. 3.8. Дифрактограммы смесей $Ln_{1-x}Sr_xCo_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$, $Ln=Pr, Nd, Gd$ и $Se_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-\delta}$ (10GDC) после отжига при $1200\text{ }^\circ C$ в течение 36 ч

Как видно из рис. 3.8, образования какого-либо заметного количества продуктов взаимодействия между катодным материалом и 10GDC не наблюдается (необходимо отметить, что катионная взаимодиффузия между материалами безусловно происходит, и фазовый состав смесей после отжига сильно зависит от площади поверхности исходных порошков, механического контакта между частицами, времени отжига и т.д. Тем не менее, это взаимодействие гораздо слабее, нежели в случае электролитов на основе ZrO_2).

Означенные особенности твёрдых электролитов на основе SeO_2 привели к тому, что их применение сосредоточено в основном в трёх областях.

1. Среднетемпературные ТОТЭ, работающие при температурах ниже $600^\circ C$, где относительно низкая температура обеспечивает отсутствие значимой электронной проводимости в легированном диоксиде церия.

2. Защитные подслои между твёрдым электролитом на основе ZrO_2 и катодными слоями, препятствующие химическому взаимодействию материалов и образованию непроводящих примесных фаз на границе. Эти слои также могут служить механическим «буфером» для смягчения негативного эффекта от разности КТР электролита на основе ZrO_2 и катода, поскольку электролиты на основе SeO_2 имеют значение КТР порядка $12,5 \times 10^{-6} K^{-1}$. Эти КТР выше, чем в случае ZrO_2 , но меньше, чем в случае многих перовскито-подобных соединений кобальта и/или железа.

3. Добавки к катодным и анодным материалам, увеличивающие ионную проводимость во всём интервале условий функционирования ТОТЭ и электрокаталитическую активность анодов в восстановительных условиях.

3.1.1.3 Материалы на основе $LaGaO_3$

В отличие от рассмотренных выше систем со структурой флюорита, твёрдые электролиты на основе допированного $LaGaO_3$ имеют структуру перовскита, рис. 3.9.

Основными допирующими катионами для $LaGaO_3$ являются Sr (в А-подрешётке) и Mg (в В-подрешётке). Кроме того, было показано, что введение небольшого количества (3—7 ат. %) катионов d-элементов с переменной степенью окисления — Co или Fe — в позицию галлия увеличивает кислород-ионную проводимость, слабо влияя при этом на электронное число переноса [3.19]. Величины электропро-

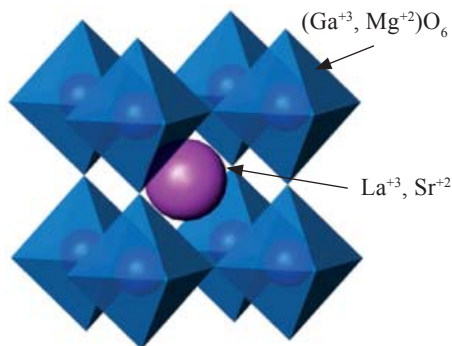


Рис. 3.9. Кристаллическая структура перовскита ($LaGaO_3$, допированного катионами Sr^{2+} и Mg^{2+})

водности некоторых твёрдых электролитов на основе замещённого LaGaO_3 приведены на рис. 3.10а.

Кислород-ионная проводимость твёрдых электролитов на основе LaGaO_3 (в основном подразумевается $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$, или LSGM) превышает проводимость флюоритов на основе ZrO_2 и по величине примерно соответствует допированному CeO_2 . В отличие от последнего, вклад электронно-дырочной проводимости для LSGM незначителен даже при низких парциальных давлениях O_2 (рис. 3.10б), что позволяет использовать эти электролиты как в окислительной, так и в восстановительной атмосфере в широком интервале температур.

КТР материалов на основе LSGM слабо отличается от YSZ и GDC, составляя $11,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [3.19]. При температурах выше 600°C в восстановительной атмосфере наблюдается обеднение поверхности LSGM галлием, что может приводить к частичному разложению и повышенной реакционной способности [3.18].

Главным недостатком LSGM является сравнительная сложность получения однофазных мембран и высокоплотных керамических слоёв на его основе. В качестве примесей при синтезе LSGM часто присутствуют низкопроводящие фазы LaSrGaO_4 , $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$, SrGa_2O_4 и т.д. Кроме того, есть данные о сильном химическом взаимодействии LSGM с перовскитоподобными оксидами кобальта и/или железа — с катодной стороны — и металлическим нике-

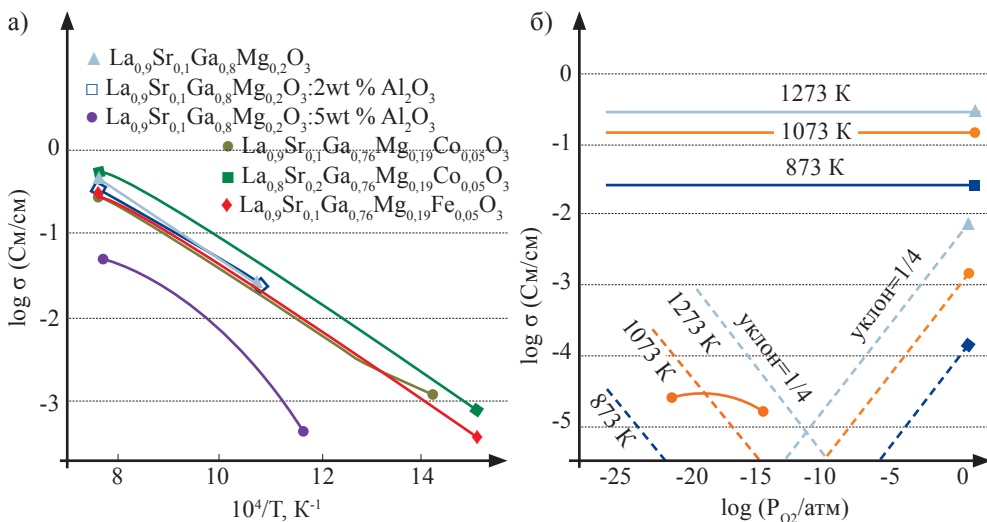


Рис. 3.10. Электропроводность некоторых твёрдых электролитов на основе LaGaO_3 (а) и зависимость кислород-ионной, электронной и дырочной составляющих проводимости $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ от парциального давления кислорода (б)

лем — с анодной [3.19]. Эти факторы, в совокупности с достаточно высокой стоимостью галлия, привели к тому, что материалы электролита на основе LSGM практически не используются в коммерческих изделиях на основе ТОТЭ.

3.1.2. Анодные материалы ТОТЭ

3.1.2.1 Анодные материалы на основе керметов

В настоящее время керметы используются как для высоко-, так и для среднетемпературных ТОТЭ. В качестве фазы, проводящей ионы кислорода, в них выступают электролиты или смешанные проводники на основе оксидов со структурой флюорита (см. выше): YSZ, GDC или SDC, а в качестве фаз, проводящих электроны — металлы и сплавы. Обычно в качестве металлов выступают никель, кобальт, медь, палладий, рутений или сплавы на их основе. Дополнительная роль оксидной составляющей заключается в том, чтобы препятствовать плотному спеканию металлической фазы и формировать пористый трёхмерный каркас анода, задавая необходимый КТР.

На рис. 3.11 представлена схема работы керметного анода. Очевидно, что анод должен обладать достаточной пористостью для подвода топлива и отвода продуктов реакции. Кроме того, необходимо уделять существенное внимание созданию протяжённой трёхфазной границы (ТФГ) «металл-ионный проводник-топливо», поскольку на ней в значительной степени происходит анодная реакция. Поэтому при синтезе керметов следует уделять внимание не только количественному соотношению между компонентами, но и распределению частиц компонентов по размерам. В простой двухфазной системе теория предсказывает перколяционный порог при ~ 30 об. % металла. Для электропроводности керметов Ni/YSZ это в целом подтверждается резким переходом к преимущественно электронной проводимости вблизи указанного порога содержания электронпроводящей фазы [3.33]. В табл. 3.4 представлены данные по модельным ТОТЭ с различными керметами.

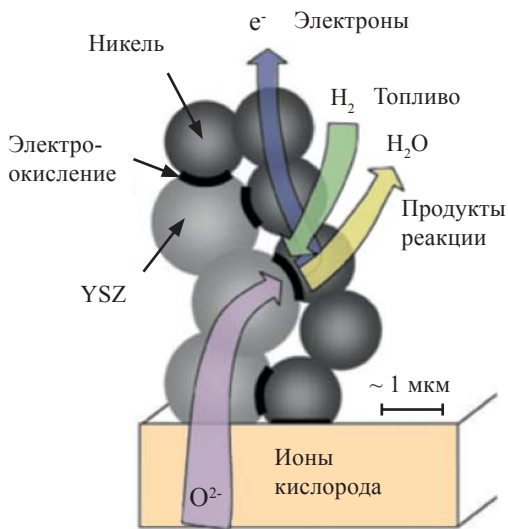


Рис. 3.11. Схема работы анода на основе кермета Ni-YSZ [3.32]

Табл. 3.4. Материалы и мощностные характеристики модельных ТОТЭ с различными керметами [3.32, 3.36, 3.37]

Состав кермета	Электролит/ катод	T, °C	Топливо	Максимальная мощность, мВт/см ²
Ni-Ce _{0,8} Sm _{0,2} O _{1,9}	YSZ/LSM-YSZ	800	H ₂ /3 % H ₂ O	980
Ni _{0,9} Fe _{0,1} /YSZ	YSZ/LSM-YSZ	800	H ₂ /3 % H ₂ O	960
NiO/YSZ	8YSZ/LSM-8YSZ	800	H ₂ /3 % H ₂ O	500
Ni-ScSZ	ScSZ/PCM	800	H ₂ /3 % H ₂ O	466
NiO-Ce _{0,6} La _{0,4} O _{2-x}	LSGM/LSCF	700	H ₂	780
Ru-CeO ₂ /Ni-YSZ	YSZ/LSM-YSZ	770	5 % C ₈ H ₁₈ + 9 % воздух + 86 % CO ₂	600
Cu-CeO ₂ /Ni-YSZ	ScSZ/PCM	800	C ₂ H ₅ OH+H ₂ O	566
Cu-GDC/YSZ	YSZ/LSM-YSZ	700	C ₄ H ₁₀	130
Cu-GDC	GDC/SSC	600	CH ₄	520

Микроструктура и распределение металла и оксида в керметах сильно зависит от характеристик исходных порошков, условий их термообработки, соотношения долей компонентов, температуры спекания, процесса перемешивания и т.д. В работе [3.34] изучалось влияние температуры спекания на активность анодов Ni/YSZ. Хороший контакт между микрочастицами YSZ формируется при 1400 °C, при той же температуре, при которой были зафиксированы минимумы омического и поляризационного сопротивлений анода. Спекание фазы YSZ в кермете заметно влияет не только на создание хороших контактов внутри материала, но и на формирование границы с электролитом. Подробный обзор керметных анодов можно найти в [3.35].

Микроструктуру анодов можно дополнительно улучшить импрегнацией наноразмерных каталитически активных частиц, например, Sm_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9}, с помощью пропитки соответствующим раствором и последующей сушки. Работа [3.38] содержит результаты исследований влияния импрегнации на эффективность керметных анодов Ni/YSZ. Перенапряжение анода при температуре 800 °C и плотности тока 250 мА/см² удалось снизить с 234 до 56 мВ. Использование тонкого (0,5 мкм) слоя оксида церия, допированного оксидом иттрия, между анодом и электролитом позволило получить удельное сопротивление анода Ni/YSZ при окислении метана около 1,2 Ом·см² по сравнению с 6,6 Ом·см² для анода без такого слоя в тех же условиях [3.39]. Серьезное влияние на работу керметных анодов может оказывать сегрегация различ-

ных примесей, таких как диоксид кремния, на границах зёрен композита [3.40].

Керметы Ni-YSZ являются наиболее распространёнными анодными материалами ТОТЭ. Для слоёв, где происходит электрохимическая реакция, содержание металлического никеля в этих керметах обычно составляет около 40 об. % [3.41]. Их основные преимущества заключаются в высокой электронной проводимости, хорошей ионной проводимости, высокой каталитической активности в реакции окисления водорода и умеренной стоимости. Недостатки таких керметов, вызывающие деградацию их характеристик при работе, следующие [3.36, 3.37]:

- агломерация частиц металлического никеля при длительной эксплуатации при высоких температурах;
- осаждение углерода на поверхности при использовании в качестве топлива углеводородов;
- отравляемость серой;
- механическая неустойчивость при окислительно-восстановительном циклировании, связанная со значительным отличием в плотности металлического никеля и NiO.

Полное решение всех вышеуказанных проблем в настоящее время отсутствует. Однако известны некоторые подходы, позволяющие частично компенсировать вышеуказанные недостатки.

Изменения в микроструктуре в основном связаны с агломерацией и сглаживанием частиц никеля, во многом благодаря плохому смачиванию поверхности YSZ никелем [3.42]. При рабочих температурах кинетика сглаживания довольно быстра [3.43]. Поэтому для обеспечения стабильности анода требуется глубокая оптимизация микроструктуры. Для изучения процессов сглаживания применяются различные подходы, например, детальное микромоделирование на основе трёхмерного картирования реальных материалов.

Благодаря высокой каталитической активности металлического никеля в процессах образования элементарного углерода, при использовании углеводородного топлива наблюдается зауглероживание поверхности металлического никеля. Например, замещение водорода на сухой метан приводит к падению эффективности ТОТЭ с Ni-YSZ керметом в 5 раз [3.44]. Более того, металлы в газах с высокой активностью углерода подвергаются разрушению в результате процесса, известного как пыление металлов. Он включает осаждение углерода и встраивание его в объём частиц металлической фазы с дальнейшим их раздроблением на более мелкие частицы при температурах 300—850 °С. Предложены несколько способов решения проблемы осаждения углерода [3.32, 3.34].

1. Использование увлажнённого топлива (отношение водяного пара к углеводородному топливу в 2 и более раз) [3.45, 3.46]. Однако было показано, что рост содержания паров воды в топливе приводит к ускорению процесса спекания частиц металлического никеля [3.47]. При этом высокое давление водяного пара снижает электрический КПД элемента. Аналогично эндотермическая природа парового риформинга может приводить к локальному охлаждению и высоким температурным градиентам, тем самым увеличивая вероятность механических повреждений.

2. Применение высоких плотностей тока. Было показано, что при критических плотностях тока на уровне 0,05—1,8 А/см² происходит существенное снижение образования углерода на поверхности анода. Недостатком является возможное окисление части анодного слоя и частичное отслаивание.

3. Декорирование поверхности металлического никеля при помощи частиц других металлов. В качестве таких металлов выступают золото (~ 1 мол %), медь, рутений или родий.

4. Частичная или полная замена никеля на медь. В отличие от никеля медь не катализирует реакцию образования углерода на поверхности металла, поэтому замена никеля инертной к углероду медью и использование Ni-Cu/YSZ керметных анодов, полученных импрегнацией пористого слоя YSZ раствором нитратов меди и никеля, может улучшить сопротивляемость к осаждению углерода [3.48, 3.49]. Однако температура плавления меди существенно ниже, чем у никеля (1083 °С для Cu и 1453 °С для Ni), что приводит к значительному снижению термической стабильности анода и к проблемам с нанесением других функциональных слоёв при высоких температурах. Кроме того, каталитическая активность меди в реакциях окисления также существенно меньше, чем у никеля. В качестве материалов, сочетающих преимущества меди и никеля, можно использовать Ni-Cu-сплавы. Было показано, что использование таких сплавов существенно подавляет процесс образования углерода на поверхности анода [3.32]. Исследовались также сплавы никеля с другими металлами, такими как железо, олово и палладий [3.32, 3.37]. Показано, что Ni-Fe-сплавы и биметаллические аноды имеют высокую каталитическую активность, однако они ещё пока малоизучены.

5. Нанесение каталитического слоя на поверхность Ni-кермета. В качестве такого слоя можно использовать Ru-CeO₂, Ru-Al₂O₃, Ni-Al₂O₃.

6. Модификация поверхности анода при помощи оксидов. Нанесение на поверхность Ni-кермета CeO₂, GDC (несколько весовых процентов) и других каталитических активных оксидов способствует увеличению электрокаталитической активности никелевых анодов в метане и снижению количества осаждаемого на поверхности анода углерода. Импрегнация GDC может

уменьшить осаждение углерода даже при разомкнутой цепи в смесях типа 97 % $\text{CH}_4/3$ % H_2O при 800 °С [3.50].

Другой проблемой использования анода на основе Ni-кермета является отравление сероводородом (H_2S), к которому стандартные аноды Ni/YSZ очень чувствительны. При использовании углеводородного топлива — от природного газа до угля, основной примесью является сера, присутствующая в конвертированных топливных смесях в виде сероводорода. В особенности это актуально для продуктов газификации дизельного топлива и угля. Установлены две основных тенденции этих процессов:

- с ростом рабочей температуры растёт также и концентрация сероводорода, приводящая к значимому падению эффективности анода;
- для среднетемпературных ТОТЭ потери существенно растут с ростом концентрации H_2S от 0,2 до 20 ppm [3.32].

При концентрации 50 ppm отравление серой имеет двухстадийный характер: быстрый обратимый спад мощности с последующим медленным, но постоянным ухудшением характеристик [3.51]. При разомкнутой цепи или малых токах отравление проявляется наиболее сильно. После переключения обратно на чистое топливо восстановление характеристик ТОТЭ происходит настолько медленно, что позволяет говорить о том, что деградация является не до конца обратимой.

Основные причины отравления анода при использовании топлива с примесью сероводорода: *a* — образование элементарной серы (при низких концентрациях $\text{H}_2\text{S} < 20$ ppm) и *b* — образование сульфида никеля на поверхности (при высоких концентрациях H_2S). Способы решения проблемы сульфуризации поверхности анода включают:

- десульфуризацию топлива перед подачей на анод; однако здесь, возникают технические сложности при снижении содержания серы до уровня ниже 10 ppm;
- оптимизацию условий проведения реакции анодного окисления, включая использование высоких рабочих температур и высоких плотностей тока, и подачу анодных газов, содержащих кислород и пары воды [3.32];
- использование анодных материалов, устойчивых к присутствию соединений серы; многочисленные исследования показали, что оксидные аноды со структурой перовскита менее подвержены отравлению серой [3.52—3.55].

Существует мнение, что адсорбция серы изменяет поверхностные энергии различных кристаллографических плоскостей, так что они становятся постепенно менее активными [3.51]. В работе [3.56] показано, что медленная деградация при высоких концентрациях H_2S (сотни ppm) сопровождалась переносом никеля из анода, приводящим к уменьшению его проводимости.

3.1.2.2 Оксидные анодные материалы

Оксидные материалы активно изучаются как возможная альтернатива керметным анодам. Структурный тип перовскита ABO_3 (рис. 3.9) является наиболее распространённым среди сложных оксидов, содержащих катионы переходных металлов. Наличие в составе перовскита различных по своим кристаллохимическим характеристикам А- и В-катионов позволяет изменять химический состав фазы в широких пределах и, соответственно, целенаправленно воздействовать на её свойства. В кристаллической структуре «идеального» перовскита с кубической структурой координационное число А-катиона составляет 12 (кубикооктаэдр), а В-катиона — 6 (октаэдр). В качестве А-катионов могут выступать крупные по размеру низкозарядные катионы щелочных, щёлочноземельных и редкоземельных металлов, а также катионы элементов 13—15 групп, относящиеся к шестому периоду Периодической системы. Крупные А-катионы имеют размер, сопоставимый с размерами иона кислорода O^{2-} . Это позволяет рассматривать структуру кубического перовскита как кубическую плотнейшую упаковку (КПУ), совместно образованную А-катионами и ионами кислорода. Часть октаэдрических пустот в ней (четверть от общего числа), которые образуются только при участии ионов кислорода, заняты В-катионами [3.57, 3.58].

В качестве анодных материалов для ТОТЭ могут выступать перовскиты, содержащие в качестве основного В-катиона такие катионы переходных металлов, как Ti, V, Cr, Mn (3*d*-металлы) или Mo и Nb (4*d*-металлы). Оксиды данных металлов оказываются устойчивы при низком парциальном давлении кислорода в атмосфере анодного газа ТОТЭ и не восстанавливаются до металлического состояния в противоположность оксидам Co, Ni или Cu. Примерами анодных материалов для ТОТЭ на основе перовскитов являются допированный катионами РЗЭ-титанат стронция $SrTiO_3$, материалы на основе хромита лантана $LaCrO_3$ и $(La,Sr)(Mn,Cr)O_3$. При этом наиболее многообещающим является материал $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ (LSCM) [3.59] и его аналоги. Максимальная плотность мощности, полученная с элемента с LSCM анодом, составляла 0,47 Вт/см² при 900 °С, что сравнимо с результатами, получаемыми с использованием керметных анодов. К сожалению, проводимость LSCM довольно мала, ~0,22 См/см при 10 % H_2/N_2 [3.60], что сильно осложняет его использование в коммерческих установках, поскольку требует применения специальных токораспределительных слоёв для задействования всей площади электрода. Следует отметить, что в небольшом количестве катионы конца ряда 3*d*-металлов могут входить в состав перовскитов, предназначенных для использования в качестве анодных материалов в ТОТЭ. Железо-содержащие перовскиты также могут быть использованы для создания анодных материалов ТОТЭ, однако в этом

случае перовскит должен содержать также катионы других переходных металлов, способствующих увеличению их термодинамической стабильности при низких парциальных давлениях кислорода. Примерами служат двойные перовскиты $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_6$, а также $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$.

Преимущества анодных материалов на основе перовскитов переходных металлов включают:

- устойчивость по отношению даже к высоким концентрациям сероводорода;
- отсутствие проблемы осаждения углерода на поверхности анода при использовании топлива на основе углеводородов;
- образование кислородных вакансий в восстановительной атмосфере для некоторых перовскитов способствует росту кислород-ионной проводимости.

В табл. 3.5 приведены свойства некоторых анодных материалов на основе перовскитов переходных металлов.

Табл. 3.5. Электропроводность некоторых оксидных анодных материалов с перовскитоподобной структурой в восстановительных атмосферах [3.36, 3.37]

Состав	Электронная проводимость, См/см	Ионная проводимость, См/см	T, °C	Топливо
$\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{TiO}_3$	220	–	800	H_2 (<5,8 %)/ N_2
$\text{Sr}_{0,82}\text{Y}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{Nb}_{0,08}\text{O}_3$	200	–	600	Влажный H_2
$\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Ti}_{0,93}\text{Co}_{0,07}\text{O}_3$	45	0,011	800	H_2 (<5,8 %)/ N_2
$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,44}\text{Ni}_{0,06}\text{O}_3$	2,4	–	800	H_2 (5 %)/ N_2
$\text{Pr}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$	0,14	–	900	H_2 (5 %)/ N_2
$\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$	4—8	–	800	–
$\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_6$	310	–	780	–

Оксиды со структурой перовскита можно использовать для формирования анодов ТОТЭ как в составе композитов, так и в качестве однофазных анодных материалов. Так перовскиты на основе допированного SrTiO_3 , например, $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ (LST) или $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ (YST), а также $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{MnO}_3$ (LSCM) в силу низкой электронной и малой ионной проводимости используются в составе композитов. В табл. 3.6 представлены мощностные характеристики модельных ТОТЭ с оксидными анодами. Несмотря на достигнутые

Табл. 3.6. Характеристики модельных ТОТЭ с перовскитоподобными оксидными анодами [3.36]

Состав анода	Электролит/ катод	T, °C	Топливо	Макси- мальная мощность, мВт/см ²
1,5вес % Pd-Sr _{0,88} Y _{0,08} TiO ₃ — La _{0,4} Ce _{0,6} O _{1,8}	LSGM/SSC	850	H ₂	1066
5 % CeO ₂ — 0,5 % Pd — 45 % La _{0,3} Sr _{0,7} TiO ₃ — 65 % 8YSZ	YSZ/LSF—YSZ	800	H ₂ /H ₂ O	780
Cu-GDC-La _{0,2} Sr _{0,7} TiO ₃	YSZ/LSM—YSZ	750	H ₂ /H ₂ O	570
37 вес %-La _{0,75} Sr _{0,25} Cr _{0,5} Ti _{0,5} O ₃ — 65 % 8YSZ	YSZ/LSM	850	H ₂	567
La _{0,75} Sr _{0,25} Cr _{0,5} Ti _{0,5} O ₃ — GDC	YSZ/LSM—YSZ	800	H ₂ /H ₂ O	419
Sr ₂ FeMoO ₆	LDC/LSGM/SCF	800	H ₂ CH ₄ /H ₂ O	1017 634
Sr ₂ CoMoO ₆	SDC/LSGM/ SmBaCo ₂ O ₅	800	H ₂ Природный газ	584 476
Sr ₂ MgMoO ₆	GDC/LSGM/ LSCF	800	H ₂ /H ₂ O	330

в последние годы успехи в области разработки новых анодных материалов на основе перовскитов переходных металлов, следует отметить их следующие недостатки.

1. Низкая, по сравнению с керметами, электронная проводимость. Действительно, электропроводность перовскитов в восстановительной атмосфере редко превышает 10—20 См/см, тогда как керметы могут иметь электропроводность свыше 100 См/см.

2. Перовскиты содержат в своём составе А-катионы, образующие основные оксиды (например, La₂O₃, SrO и т.д.). Это делает их уязвимыми по отношению к реакции с кислотными оксидами, являющимися основой электролита ТОТЭ, например, ZrO₂. Такая реакция может привести к образованию

низкопроводящих фаз и снижению эффективности анодного материала. Аналогично, критическую роль могут сыграть наличие примеси SiO_2 в компонентах ТОТЭ или SO_x в газовой фазе. Стабильность перовскитоподобных оксидов во влажной атмосфере при термоциклировании также значительно ниже по сравнению с Ni/YSZ.

3.1.3 Катодные материалы ТОТЭ

В качестве катодных материалов ТОТЭ используются различные сложные оксиды переходных металлов с перовскитоподобной структурой. Основным преимуществом фаз со структурой перовскита является возможность гибкой оптимизации свойств за счёт замещения катионов в А- и В-подрешётках. Другими важными преимуществами перовскитов, содержащих катионы $3d$ -переходных металлов, являются:

- высокая электронная проводимость, возникающая благодаря эффективному взаимодействию между d -орбиталями переходного металла и $2p$ -орбиталями кислорода, что приводит к формированию широких энергетических зон;
- возможность образования кислородных вакансий в структуре и возникновение высокой кислород-ионной проводимости. Это преимущество критически важно для создания катодных материалов среднетемпературных ТОТЭ.

В первой части настоящего подраздела приводятся сведения о стандартных катодных материалах на основе $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ (LSM). Затем представлены данные по применению LSM в прототипах и коммерческих образцах ТОТЭ, и краткий обзор по разработке катодов СТ-ТОТЭ на основе перовскитоподобных соединений Co, Ni и Cu со смешанным типом проводимости.

3.1.3.1 Катодные материалы на основе LSM

Катион-стехиометричный манганит лантана LaMnO_3 имеет при комнатной температуре ромбически искажённую структуру перовскита (структурный тип GdFeO_3); при $600\text{ }^\circ\text{C}$ происходит переход в ромбоэдрическую фазу [3.61]. Его электропроводность преимущественно p -типа и составляет порядка 80 См/см при $800\text{ }^\circ\text{C}$ (табл. 3.7). Для увеличения проводимости и каталитической активности манганита применяется допирование по А-подрешётке двухвалентными катионами Sr^{2+} или Ca^{2+} . При этом предпочтителен Sr^{2+} , чей размер близок к La^{3+} (при КЧ 12— $1,44\text{ \AA}$ и $1,36\text{ \AA}$, соответственно), поскольку его твёрдый раствор более стабилен [3.62]. В табл. 3.7 представлены данные по проводимости и КТР $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при различных уровнях допирования.

Табл. 3.7. Кристаллическая структура (при 25 °С), электропроводность и КТР $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [3.61]

x	Структура	Электропроводность при 800 °С, См/см	КТР, $\times 10^6 \text{ K}^{-1}$
0	Ромбический перовскит (структурный тип GdFeO_3)	83	12,5
0,1	Ромбический перовскит	120	11,2
0,2	Ромбоэдрический перовскит	190	11,3
0,3	Ромбоэдрический перовскит	178	11,7
0,4	Ромбоэдрический перовскит	320	12,6

Максимум проводимости наблюдается при $x=0,5$, однако уже при $x=0,1—0,2$ электропроводность достаточна для практического применения, в то время как рост количества допанта приводит к увеличению КТР и росту химической активности по отношению к YSZ [3.62, 3.63].

С увеличением содержания Sr^{2+} электропроводность манганитов увеличивается в результате роста концентрации катионов Mn^{4+} (электронных дырок) и делокализации электронных носителей заряда. КТР относительно слабо меняется с изменением соотношения La/Sr и подходит для использования этих материалов в сочетании с YSZ, GDC или LSGM. Существенным недостатком $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ является низкая кислород-ионная проводимость. Даже при $x>0,3$ она не превышает 10^{-4} См/см при 800 °С. Поскольку диффузия кислорода в объёме LSM протекает медленно [3.64], зонами катодной реакции становятся трёхфазные границы. Низкий коэффициент диффузии кислорода в LSM рассматривается как основной фактор, ответственный за большие поляризационные потери в катодах LSM при сниженных температурах [3.65].

Материалы на основе LaMnO_3 проявляют хорошую химическую стабильность по отношению к большинству твёрдых электролитов. Так, заметное химическое взаимодействие с YSZ с образованием фаз-изоляторов SrZrO_3 и $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ происходит при температурах выше 1200—1250 °С; поэтому для формирования ТЭ необходимо использовать более низкие температуры [3.61]. В многочисленных работах (например, [3.66—3.68]) изучалось взаимодействие между LSM и электролитом. Взаимодействие может быть серьёзно уменьшено при использовании А-дефицитных составов: $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ или $(\text{La,Sr})_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x=0,1—0,2$) [3.69, 3.70].

Для уменьшения поляризационных потерь катодов на основе LSM зачастую применяют два способа:

- создание композитов с материалом электролита (для увеличения кислород-ионной проводимости) и инертными добавками (для предотвращения спекания и растрескивания);
- инфильтрация катализаторов для улучшения скорости межфазного обмена кислородом.

Изготовление композита на основе LSM с добавлением YSZ и GDC позволяет заметно снизить поляризационное сопротивление катода [3.71, 3.72], причём снижение наблюдается вплоть до 50 вес. % GDC. Такие композитные материалы также менее подвержены отравлению хромом [3.73]. Типичные результаты по исследованию поляризационного сопротивления в зависимости от состава катодного слоя (соотношение толщин LSM:LSM/YSZ при общей толщине 10 мкм) приведены на рис. 3.12 [3.71].

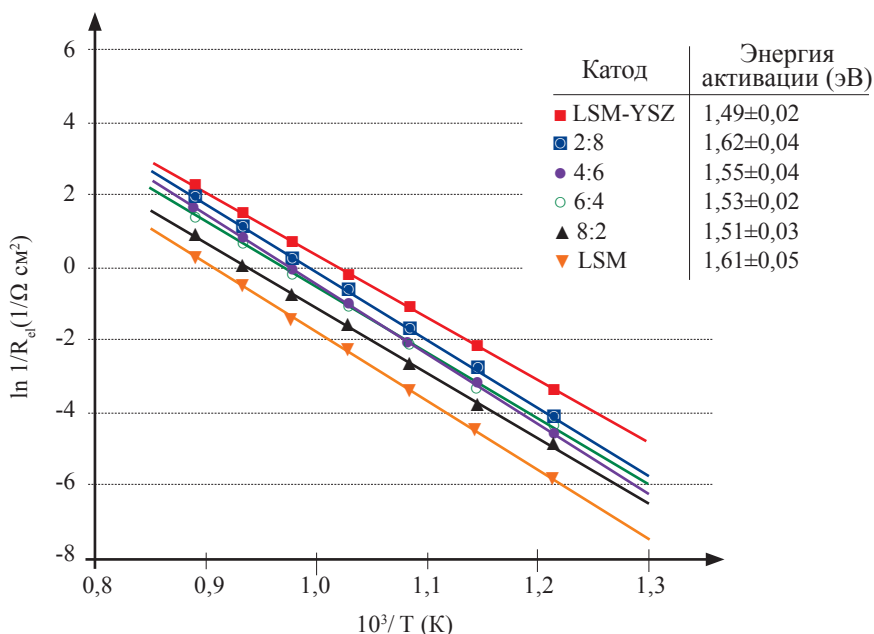


Рис. 3.12. Температурная зависимость поляризационного сопротивления двухслойных катодов LSM:LSM/YSZ [3.71]

Видно, что сопротивление композита LSM-YSZ в несколько раз ниже, чем чистого LSM, причём оно закономерно возрастает с увеличением толщины композитного слоя. Импрегнирование кислород-проводящими и/или каталитически активными добавками несколько отличается от создания

композитного электрода, рис. 3.13 [3.74]. Главное отличие состоит в том, что при импрегнировании предварительно получают механически устойчивый катодный слой, который впоследствии обрабатывается раствором или гелем, содержащим катионы либо частицы активного вещества, после чего происходит вторичный (как правило, низкотемпературный) отжиг. Импрегнирующий компонент может образовывать как отдельные частицы на поверхности катодного каркаса, так и непрерывный слой, обеспечивающий диффузию ионов кислорода по поверхности. В табл. 3.8 приведены данные нескольких работ по инфильтрации GDC и SDC в пористые катодные слои на основе LSM и композитов LSM/YSZ [3.74].

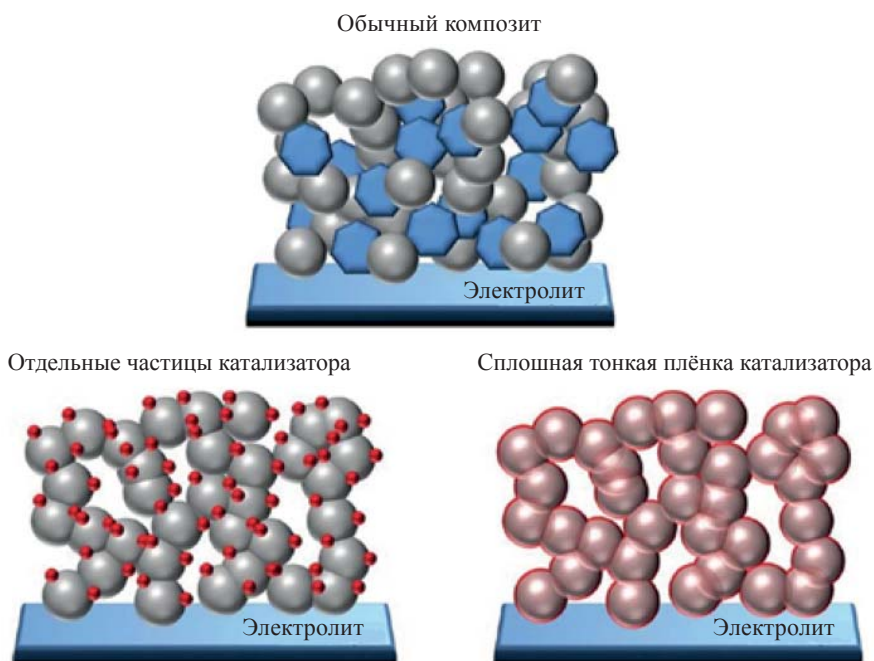


Рис. 3.13. Отличие между структурами композитного (сверху) и импрегнированного (снизу) катодного слоя [3.74]

Кроме недостаточной электрохимической активности при понижении температуры и проблем взаимодействия с электролитом, одна из главных проблем практического использования катодов на основе LSM — поверхностное отравление катионами хрома, которые диффундируют либо через твёрдую, либо через газовую фазу из стальных биполярных пластин. В основном при этом образуются либо шпинели общего состава $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$, либо Cr_2O_3 на границах зёрен, на ТФГ и в порах. И то, и другое приводит к резкому росту сопротивления и возникновению механических дефектов [3.75].

Табл. 3.8. Катодное поляризационное сопротивление (R_p) и максимальная плотность мощности ТОТЭ (P_{\max}) для импрегнированных катодов LSM [3.74, 3.76—3.80]

Импрег-нируемый материал	Основа катода	Конфигурация ячейки	Характеристики после импрегнации	Характеристики без импрегнации
GDC	LSM	Асимметричная	$R_p = 0,21 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ при $700 \text{ }^\circ\text{C}$	$R_p = 11,8 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ при $700 \text{ }^\circ\text{C}$
SDC	LSM	Симметричная	$R_p = 0,23 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ при $700 \text{ }^\circ\text{C}$	$R_p = 5,3 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ при $700 \text{ }^\circ\text{C}$
SDC	LSM	Стандартный ТОТЭ	$P_{\max} = 0,77 \text{ Вт/см}^2$ при $700 \text{ }^\circ\text{C}$	$P_{\max} = 0,22 \text{ Вт/см}^2$ при $700 \text{ }^\circ\text{C}$
GDC	LSM/YSZ	Симметричная	$R_p = 0,15 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ при $650 \text{ }^\circ\text{C}$	$R_p = 0,8 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ при $650 \text{ }^\circ\text{C}$
SDC + LSM	LSM/YSZ	Симметричная	$R_p = 0,039 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ при $750 \text{ }^\circ\text{C}$	$R_p = 0,19 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ при $750 \text{ }^\circ\text{C}$

На рис. 3.14 приведена типичная диаграмма распределения фаз в срезе «биполярная пластина-катод-электролит-анод» после длительного тестирования ТОТЭ.

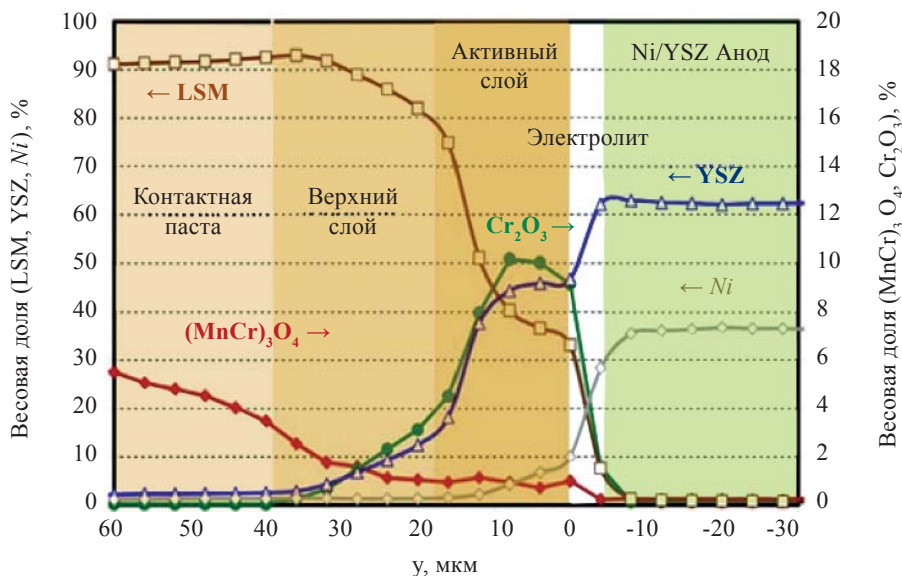


Рис. 3.14. Распределение фаз в срезе «биполярная пластина-катод-электролит-анод» [3.75]

3.1.3.2 Применение LSM в прототипах и серийных образцах ТОТЭ

Помимо уже упомянутых примеров использования катодных материалов на основе LSM (и соответствующих общих параметров деградации), можно выделить ещё несколько сообщений об особенностях применения этого катодного материала в прототипах и коммерческих ТОТЭ.

LG Fuel Cell Systems (ранее Rolls-Royce Fuel Cell Systems)

Американская компания LG Fuel Cell Systems Inc. разработала демонстрационную ТЭУ мощностью 220 кВт на основе ТОТЭ, а также ряд 19-киловаттных ТЭУ, на которых проводятся исследование ухудшения параметров и оптимизация материалов и технологий изготовления. В частности, в отчёте компании за 2013 год приводятся данные о старении катодного материала на основе LSM. На рис. 3.15 показаны изображения срезов «катодный токосъём-катод-электролит», на которых можно видеть образование оксидов марганца MnO_x на границах зёрен и уплотнение композита при эксплуатации ТОТЭ при относительно высокой (860 °С) температуре. Компания сообщает о катодных материалах следующего поколения, которые не подвержены деградации, однако деталей о составе и способах изготовления таких катодов не раскрывает.

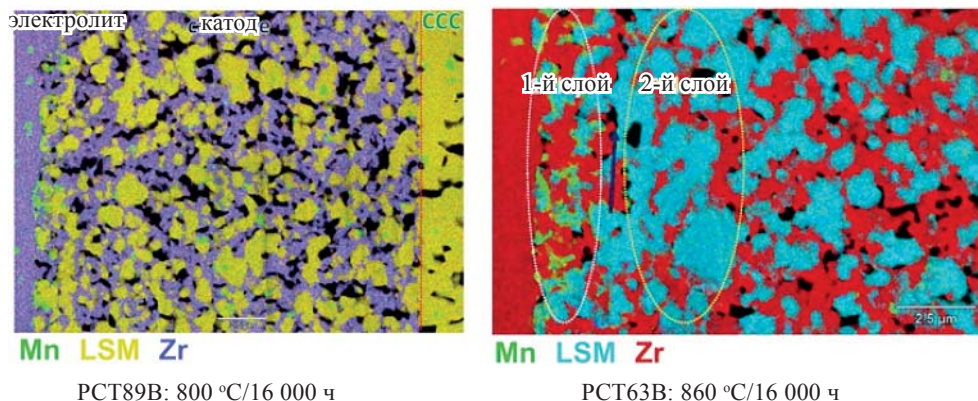


Рис. 3.15. Фазовый состав среза «катодный токосъём-катод-электролит» после эксплуатации при 800 °С (слева) и 860 °С (справа) в течение 16 тыс. ч [3.81]

Center for Clean Energy Engineering, University of Connecticut, США (в рамках программы SECA)

«Центр инжиниринга экологически чистой энергии» занимается исследованием материалов и процессов, происходящих в ТОТЭ, в рамках американской правительственной программы Solid State Energy Conversion Alliance (SECA). В частности, сотрудники Центра провели исследование морфологии

частиц LSM при использовании в качестве окислителя атмосферного воздуха, содержащего примеси H_2O , CO_2 , H_2S и т.д. На рис. 3.16 показана поверхность LSM после эксплуатации ТОТЭ в атмосферах с различной влажностью. По данным рентгеновской дифракции, в этих условиях образуются оксиды SrO (преобразуется в $\text{Sr}(\text{OH})_2$ при охлаждении на воздухе) и Mn_2O_3 , хотя данное заключение требует проверки *insitu*. В случае *exsitu* анализов, подобных описанному сотрудниками Центра, не исключается разложение на стадии охлаждения ТОТЭ перед исследованиями. При выдерживании катодов в атмосфере с высоким (10 %) содержанием CO_2 было отмечено образование карбонатов SrCO_3 и MnCO_3 , причём количество карбонатов возрастало при пропускании через элемент постоянного тока [3.82]. Также было показано, что известный феномен «растворения» марганца в YSZ приводит к образованию тетрагональной модификации ZrO_2 (рис. 3.17).

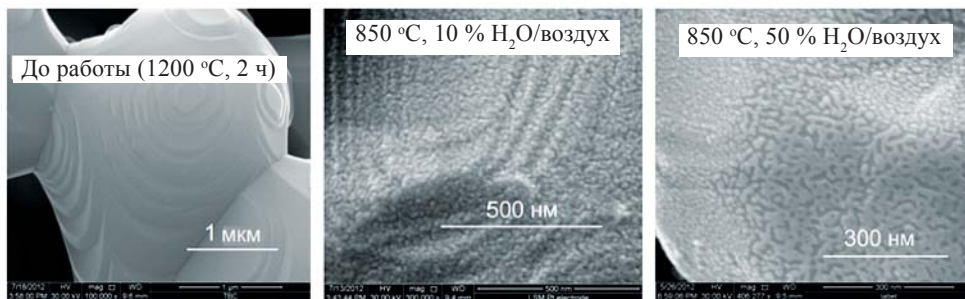


Рис. 3.16. Микрофотографии частиц LSM после эксплуатации ТОТЭ в атмосферах с различной влажностью

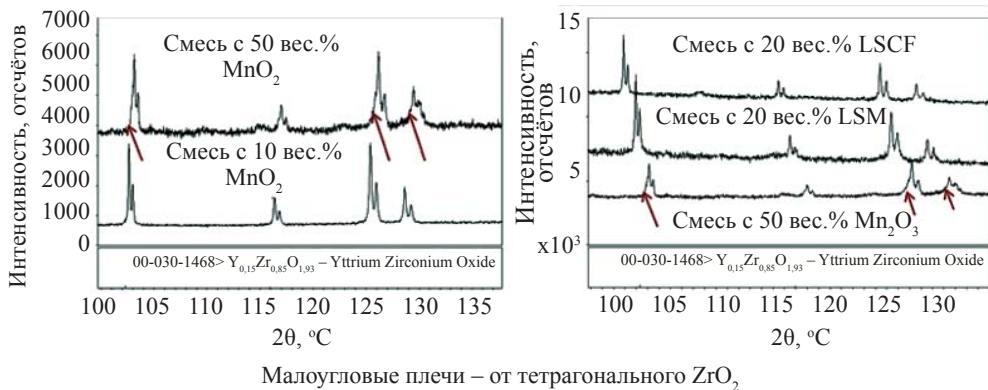


Рис. 3.17. Данные РФА для смесей YSZ- MnO_x , YSZ-LSM и YSZ-LSCF после высокотемпературного отжига [3.82]. Стрелками обозначены особенности рефлексов, соответствующие образованию тетрагонального ZrO_2

Materials&SystemsResearch, США (в рамках программы SECA)

На ежегодном отчёте программы SECA сотрудниками Materials & Systems Research Inc был представлен доклад об эффективном методе оптимизации катодов на основе LSM путём импрегнирования перовскитоподобным кобальтитом $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSC) [3.83]. На рис. 3.18 показана морфология исходного катода, схема установки для импрегнирования, а также поверхность LSM после нанесения SSC. Для импрегнирования использовалась следующая схема:

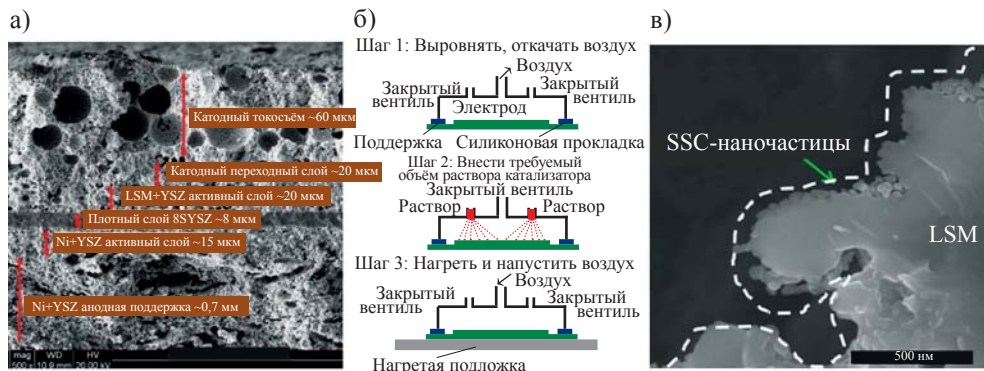


Рис. 3.18. Микрофотография среза исходного композитного катода на основе LSM (а), схема процесса импрегнирования (б) и микрофотографии поверхности LSM, покрытых наноразмерным SSC (в)

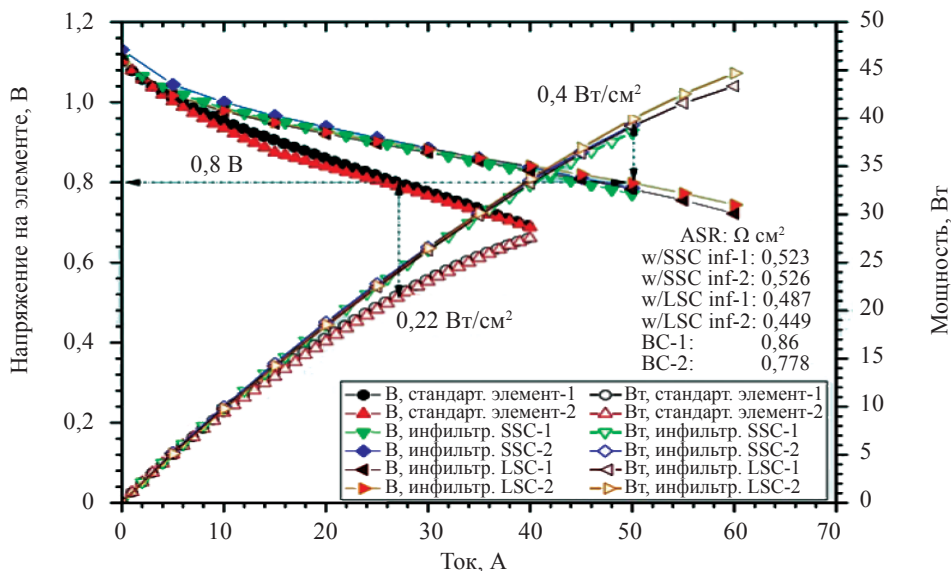


Рис. 3.19. Вольтамперные и мощностные характеристики ТОТЭ с катодом на основе LSM без импрегнирования (выделено красным и чёрным цветом) и после импрегнирования SSC (все остальные)

- вакуумирование катодного слоя;
- напыление растворов нитратов Co, Sm и Sr;
- быстрое девакуумирование;
- сушка и отжиг при ~ 850 °С.

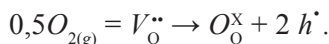
Как видно из рис. 3.19, подобная обработка приводит к заметному уменьшению поляризационного сопротивления катода и увеличению производительности элемента. Тем не менее, разработчики пока не смогли решить проблему деградации, которая, по их данным, составила порядка 3,5 % за 1000 ч.

3.1.3.3 Альтернативные катодные материалы на основе смешанных ионно-электронных проводников

Для понимания того, почему для снижения катодной активационной поляризации требуется использование оксидов с высокой смешанной кислород-ионной и электронной проводимостями, рассмотрим механизм восстановления кислорода.

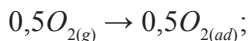
Механизм реакции на поверхности оксидного катода является сложным, многостадийным и часто протекает несколькими параллельными путями. Реализация того или иного пути зависит существенным образом как от химического состава, кристаллической структуры, природы носителей заряда катодного материала, так и от его микроструктуры.

Суммарное уравнение реакции с последующим внедрением анионов O^{2-} в вакантные позиции в кристаллической структуре твёрдого электролита либо электрода можно представить в следующем виде (обозначения Крегера-Винка):

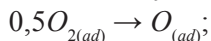


Однако этот процесс является многостадийным и протекает через стадии, схематически показанные на рис. 3.20:

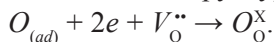
- адсорбцию молекул кислорода на поверхности катодного материала или электролита:



- диссоциацию адсорбированных молекул на атомы:



- восстановление кислорода до ионов O^{2-} с их последующим внедрением в вакантные позиции кристаллической структуры оксида:



В зависимости от природы катодного материала последняя стадия может происходить либо на его поверхности, в случае если катодный материал обладает смешанной проводимостью, либо на ТФГ, если кислород-ионная проводимость катодного материала пренебрежимо мала (левая и правая части рис. 3.20, соответственно). Последний случай относится к LSM. ТФГ

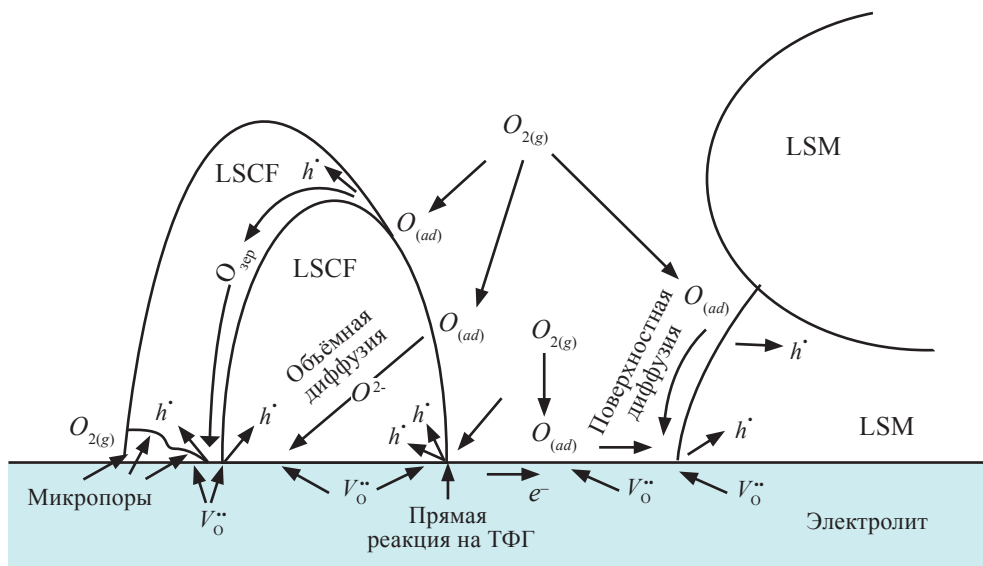


Рис. 3.20. Возможные механизмы электрохимического восстановления кислорода на пористом катоде ТОГЭ. Левая часть рисунка отвечает случаю катодного материала со смешанной проводимостью (например, LSCF), правая — материала с пренебрежимо малой ионной проводимостью (LSM) [3.3]

представляет собой часть пространства, в котором непосредственно соприкасаются катодный материал, газовая фаза и электролит. В случае реализации механизма восстановления кислорода на ТФГ процессу восстановления адсорбированных атомов кислорода ($O_{(ad)}$) может предшествовать стадия их диффузии к ТФГ по поверхности катодного материала или электролита. При восстановлении кислорода на поверхности смешанного проводника происходит внедрение образовавшихся ионов кислорода в кристаллическую структуру катодного материала с их последующим транспортом к границе «катод/электролит».

Скорость протекания катодной реакции, определяющая значение активационной поляризации (η_{act}), а также отвечающая ей величина сопротивления границы катод-электролит (R_{η}) (англ. Area-specific resistance, ASR), в случае катодных материалов с низкой ионной проводимостью (например, LSM), зависят от протяжённости ТФГ. Для достижения приемлемой величины R_{η} ($\sim 0,2 \text{ Ом} \times \text{см}^2$) необходимо уменьшить размер частиц LSM до $< 0,1 \text{ мкм}$ [3.84], что трудно реализовать на практике при создании пористого керамического материала, функционирующего при высоких температурах. Однако эту задачу можно решить при переходе к катодным материалам, восстановление кислорода на которых может осуществляться на определённом рассто-

янии от интерфейса катод-электролит, а именно на поверхности катода со смешанной проводимостью.

Сопротивление катода со смешанной проводимостью можно связать с характеристиками материала в рамках модели Адлера-Лейна-Стила (АЛС) [3.85]. Согласно этой модели величина R_{η} для гетерогенной химической реакции, проходящей на границе «газ-электрод», выражается как

$$R_{\eta} = \frac{RT}{2F^2} \sqrt{\frac{\tau}{(1-\varepsilon) \cdot a \cdot C_{\text{O}}^2 \cdot D \cdot k}},$$

где ε , a , τ – геометрические параметры электрода, а именно пористость, отнесённая к объёму, площадь поверхности, и извилистость пор, соответственно; C_{O} – концентрация кислородных вакансий, D – коэффициент самодиффузии кислорода, k – коэффициент поверхностного обмена кислорода.

Во многих случаях использование этой модели позволяет провести оценку эффективности оксидного материала для использования в качестве катода в ТОТЭ, основываясь на параметрах, связанных непосредственно с его химическим составом и кристаллической структурой – коэффициентами самодиффузии ионов кислорода (D) и поверхностного обмена (k). Эти величины можно сопоставить с определяемыми экспериментальным путём величинами D^* и k для изотопной метки ^{18}O методом вторично-ионной масс-спектрометрии (SIMS) [3.86].

В работе [3.87] была проведена оценка приемлемых для катодного материала ТОТЭ величин D^* и k . Считая допустимой величиной $R_{\eta}=0,1 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ и принимая во внимание типичные величины микроструктурных параметров катода, можно сделать вывод, что произведение kD^* должно составлять величину порядка 10^{-14} . Учитывая, что величина коэффициента поверхностного обмена при рабочих температурах ТОТЭ не превышает $10^{-6} \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$, то величина D^* для катодного материала должна быть не менее $10^{-8} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$. В табл. 3.9 приведены величины D^* и k для некоторых оксидных соединений, содержащих катионы $3d$ -металлов.

При выборе катодного материала на основе перовскитоподобных оксидов переходных металлов следует учитывать закономерности в изменении устойчивости степеней окисления элементов. Устойчивость высших степеней окисления растёт при переходе от $3d$ - к $4d$ - и $5d$ -элементам, а также оказывается максимальной для металлов начала ряда. Это означает, что имеющие высокую электропроводность перовскиты, содержащие катионы $4d$ - и $5d$ -элементов в низших степенях окисления (например, ниобиевые или вольфрамовые бронзы), а также $3d$ -элементов начала ряда (например, LaTiO_3 или SrVO_3), будут неустойчивы в окислительной атмосфере. Напротив, перовскиты LaMO_3 , содержащие катионы $M=\text{Cr, Mn, Fe, Co}$ и Ni , обладают электропроводностью

Табл. 3.9. Величины коэффициентов изотопной диффузии (D^*) и поверхностного обмена (k) для нескольких перовскитоподобных фаз [3.3]

Соединение	T, °C	D^* , см ² /с	k , см/с	$D^* \cdot k$, см ³ /с ²
La _{0,65} Sr _{0,35} MnO ₃	900	4,0·10 ⁻¹⁴	5,0·10 ⁻⁸	2·10 ⁻²¹
La _{0,9} Sr _{0,1} FeO _{3-δ}	850	8,51·10 ⁻¹⁰	2,92·10 ⁻⁸	2,48·10 ⁻¹⁷
La _{0,8} Sr _{0,2} CoO _{3-δ}	800	2,0·10 ⁻⁸	5,0·10 ⁻⁶	1,0·10 ⁻¹³
Sr _{0,75} Y _{0,25} CoO _{2,62}	800	1,03·10 ⁻⁸	1,6·10 ⁻⁵	1,65·10 ⁻¹³
La ₂ NiO _{4+δ}	799	1,71·10 ⁻⁷	2,55·10 ⁻⁶	4,36·10 ⁻¹³
La ₂ CuO ₄	700	~1·10 ⁻⁸	~1·10 ⁻⁶	1,0·10 ⁻¹⁴
Pr ₂ CuO ₄	700	7,2·10 ⁻¹³	1,2·10 ⁻⁸	8,6·10 ⁻²¹

p-типа и устойчивы в окислительной атмосфере в широком интервале температур. Среди них наибольшую электропроводность демонстрируют марганец-, кобальт- и никельсодержащие оксиды (табл. 3.10). Их электропроводность можно повысить путём увеличения концентрации носителей заряда — дырок, за счёт гетеровалентного замещения La³⁺ на катионы щёлочноземельных элементов M²⁺=Ca, Sr или Ba. Из табл. 3.10 видно, что электропроводность La_{0,7}Sr_{0,3}MO₃ в ряде случаев на несколько порядков выше электропроводности незамещённых LaMO₃. Для достижения высокой электропроводности необходимо использовать большие по размеру M²⁺-катионы: Sr (*r*=1,44 Å, КЧ=12)

Табл. 3.10. Электропроводность различных перовскитоподобных соединений катионов 3*d*-металлов [3.3]

Соединение	Температура, °C	σ, См/см
LaCrO ₃	700	...0,34
La _{0,7} Sr _{0,3} CrO ₃	1000	40
LaMnO ₃	800	80
La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃	700	110
LaFeO ₃	800	0,1
La _{0,7} Sr _{0,3} FeO ₃	700	120
LaCoO ₃	800	1000
La _{0,7} Sr _{0,3} CoO _{3-δ}	800	1650
LaNiO ₃	800	40

или Ba^{2+} ($r=1,61 \text{ \AA}$, КЧ=12). При этом необходимо учитывать, что реакционная способность оксидов щёлочноземельных металлов растёт при переходе от Са к Ва. Это означает, что барий-содержащие перовскиты будут более уязвимы по отношению к реакции с электролитами, а также к содержащемуся в воздухе CO_2 . Последнее связано с высокой устойчивостью BaCO_3 .

Как упоминалось в начале раздела 3.1.3, одним из важных требований к катодным материалам ТОТЭ является близость КТР катода и твёрдого электролита. В табл. 3.11 приведены величины КТР различных перовскитоподобных оксидов переходных металлов. За исключением кобальтитов, их КТР оказываются сравнительно близки к КТР стандартных электролитов ТОТЭ. Большая величина КТР является одним из основных недостатков кобальтитов и сильно затрудняет их использование. Причины высокого КТР кобальтитов — температурно-активированные переходы между низко- и высокоспиновыми состояниями Co^{3+} и значительное изменение их кислородной нестехиометрии при нагреве, что приводит к росту среднего радиуса катионов кобальта («химическое расширение»).

Табл. 3.11. Средние коэффициенты термического расширения (КТР) различных пероскитоподобных соединений в диапазоне температур 25—900 °С при атмосферном давлении кислорода [3.3]

Соединение	КТР $\times 10^6, \text{K}^{-1}$
LaMnO_3	10,7
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	11,7
LaFeO_3	9,5
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	15,4
LaCoO_3	21
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$	20,8
LaNiO_3	13,2
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	13,6
La_2CuO_4	12,3
Pr_2CuO_4	11,8
<i>Электролиты ТОТЭ:</i>	
8YSZ	10,8
20GDC	12,8
LSGM	12,4

Если выбор катодного материала производить на основе стоимости исходных компонентов, то наименьшей стоимостью должны обладать соединения железа. Так, коммерческая стоимость оксидов Co, Ni, Mn и Fe меняется в соотношении 10:6:2:1, соответственно. К сожалению, литературные данные по коэффициентам диффузии и поверхностного обмена кислорода D^* и k среди железосодержащих оксидов скудны. Хотя в литературе появились сведения о высокой эффективности катодных материалов на основе перовскитоподобных ферритов $\text{Bi}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$ [3.88] и $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{FeO}_3$ [3.89, 3.90], их стабильность вызывает большие вопросы. Перовскиты, содержащие в своём составе одновременно катионы кобальта и железа, в частности, LSCF и BSCF, имеют высокие величины D^* и k и рассматриваются в качестве катодных материалов среднетемпературных ТОТЭ; невзирая на ограниченную термомеханическую совместимость с твёрдыми электролитами и низкую термодинамическую стабильность BSCF.

Кобальт-, никель- и медьсодержащие оксиды проявляют высокую электронную проводимость, а также значимую подвижность ионов кислорода (табл. 3.9–3.10). Именно поэтому соединения на их основе рассматриваются в качестве наиболее перспективных материалов среднетемпературных ТОТЭ. При переходе к соединениям никеля и меди следует учитывать наблюдающееся понижение устойчивости высоких положительных степеней окисления с ростом количества d -электронов в ряду Периодической системы. По этой причине LaNiO_3 , содержащий Ni^{3+} , оказывается непригодным для использования в высокотемпературных устройствах: он неустойчив на воздухе при рабочей температуре ТОТЭ. Для никель- и медьсодержащих сложных оксидов наиболее перспективными материалами оказываются слоистые перовскитоподобные фазы, относящиеся к гомологическому ряду Раддлесдена-Поппера $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, где А – катион РЗЭ, В – Ni или Cu, n – число слоёв BO_2 в перовскитном блоке ($n=1, 2, 3$ и т.д.). Примерами таких оксидов служат $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$, La_2CuO_4 . За счёт внедрения блока LaO^+ со структурой каменной соли степень окисления переходного металла в этих соединениях меньше +3 (например, +2 как в La_2CuO_4). Это приводит к увеличению устойчивости данных фаз по сравнению с перовскитами LaMO_3 , $M=\text{Ni}$ и Cu .

Кобальт-содержащие перовскиты

Как упоминалось выше, твёрдые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) имеют общую электропроводность, превышающую 500–1000 См/см при рабочих температурах ТОТЭ, высокий коэффициент самодиффузии кислорода и высокую каталитическую активность в реакции восстановления кислорода. Потенциально высокая эффективность катодных материалов на основе кобальтитов хорошо видна из результатов испытаний единичных ТОТЭ

анод-поддерживающей конструкции размером $10 \times 10 \text{ см}^2$, разработанных Исследовательским центром Юлиха (Forschungszentrum Jülich), рис. 3.21. Однако критическими недостатками кобальтсодержащих перовскитов является высокий КТР и реакционная способность по отношению к диоксиду циркония. Одним из способов решения последней проблемы является нанесение защитного подслоя GDC, с которым кобальтсодержащие оксиды не взаимодействуют. Однако и в этом случае проявляются проблемы, связанные с диффузией катионов через защитный слой при длительном функционировании ТОТЭ. Другим распространённым способом снижения реакционной способности кобальтсодержащих перовскитов является частичное замещение кобальта на другие В-катионы, представляющие собой, как правило, катионы марганца, железа, никеля и меди.

Наиболее известными в качестве альтернативы LSM являются перовскиты системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF). В результате оптимизации электропроводности и КТР LSCF путём варьирования содержания стронция и железа, был выбран состав $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, обладающий достаточно сбалансированными характеристиками: КТР $15,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, общей проводимости

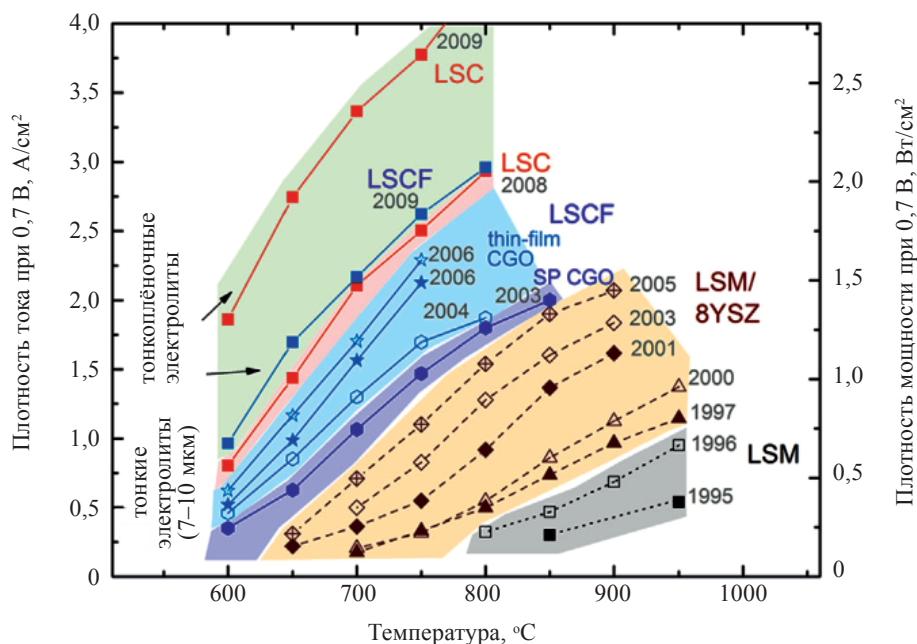


Рис. 3.21. Температурная зависимость плотности тока (левая шкала) и удельной мощности (правая шкала) единичных ТОТЭ размером $10 \times 10 \text{ см}^2$ с различными катодами. Условия: напряжение 0,7 В, топливо — увлажнённый водород, окислитель — воздух [3.91]

мостью 275–450 См/см при 600 °С, и ионной проводимостью от 0,23 См/см при 900 °С до 0,01 См/см при 800 °С [3.93]. Основным недостатком LSCF остаётся его высокая реакционная способность по отношению к YSZ (рис. 3.5). Как и в случае многих кобальтитов, эта проблема может быть решена при использовании барьерного слоя GDC. Электрохимическая активность катодов LSCF может быть дополнительно повышена путём формирования композитов с ион-проводящими фазами и добавками благородных металлов [3.94, 3.95]. Примером успешной реализации создания энергетической установки на основе ТОТЭ с LSCF-катодом можно назвать европейский проект Real-SOFC, координатором которого выступал Исследовательский центр Юлиха (Forschungszentrum Jülich). На рис. 3.22 приведены микрофотографии катодного слоя LSCF, нанесённого на электролит YSZ с защитным подслоем GDC. Изготовленные ТОТЭ показали хорошие характеристики в течение более 15000 ч (рис. 3.23). Следует отметить, что испытания этих ТОТЭ продолжаются и в настоящее время.

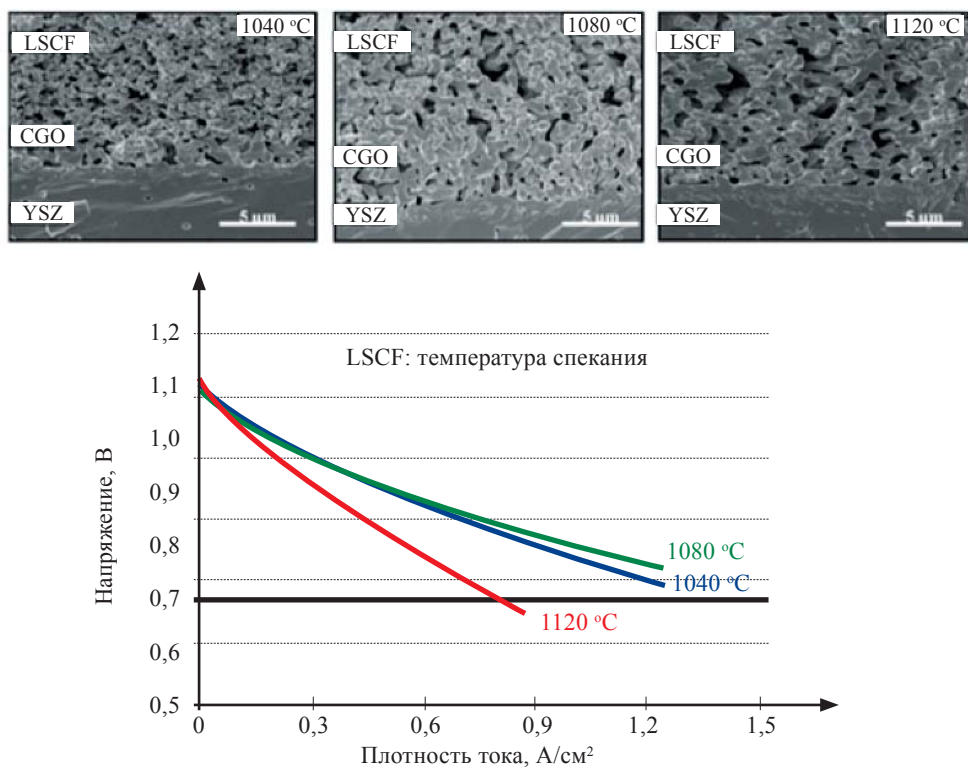


Рис. 3.22. Микрофотографии катода на основе LSCF на твёрдоэлектролитной подложке YSZ с барьерным слоем GDC между ними (верхняя часть рисунка). Внизу показаны ВАХ соответствующего модельного ТОТЭ при 750 °С [3.92]

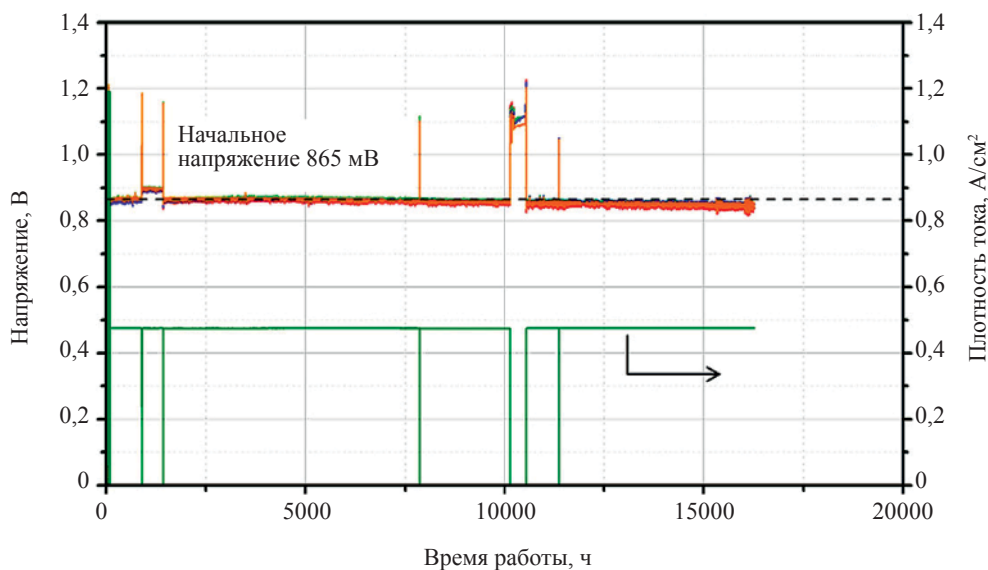
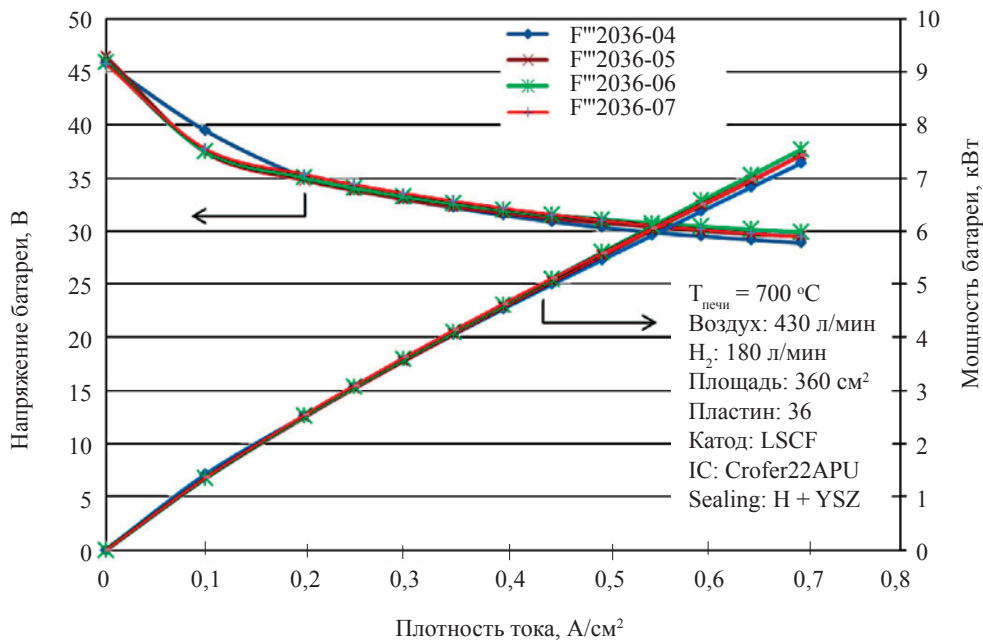


Рис. 3.23. ВАХ батареи ТОТЭ с катодом на основе LSCF при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (верхняя часть), и временная зависимость напряжения 5 кВт батареи ТОТЭ с катодом на основе LSCF при токе $0,5 \text{ A/cm}^2$ и $T=700 \text{ }^\circ\text{C}$ (нижняя часть) [3.91]

Другим известным материалом на основе допированных кобальтсодержащих перовскитов является $Ba_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$ (BSCF) [3.96]. Катодный материал на основе данного состава обладает низкой величиной удельного поляризационного сопротивления в контакте с LSGM — всего $0,04 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ при $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Однако BSCF имеет высокий КТР (около $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и, кроме того, он термодинамически неустойчив при высоких температурах и при охлаждении в атмосфере воздуха. В частности, при длительном отжиге в интервале температур $700\text{—}900 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит трансформация кубического BSCF в структуру гексагонального перовскита с низкой ионной проводимостью [3.97].

Никель- и медьсодержащие фазы со слоистыми структурами

В качестве перспективных катодных материалов для среднетемпературных ТОТЭ в последнее время вызывают интерес никель- и медьсодержащие оксиды состава $R_2MO_{4+\delta}$ ($M=Ni, Cu$; R-редкоземельный катион) со слоистыми перовскитоподобными структурами. В зависимости от природы входящих в их состав катионов они кристаллизуются в структурном типе K_2NiF_4 (Т-фаза, рис. 3.24 А) или Т'-фазы (рис. 3.24 Б). Первый вариант реализуется в случае $R_2NiO_{4+\delta}$ и La_2CuO_4 , тогда как второй — для R_2CuO_4 с остальными редкоземельными катионами вплоть до Gd_2CuO_4 .

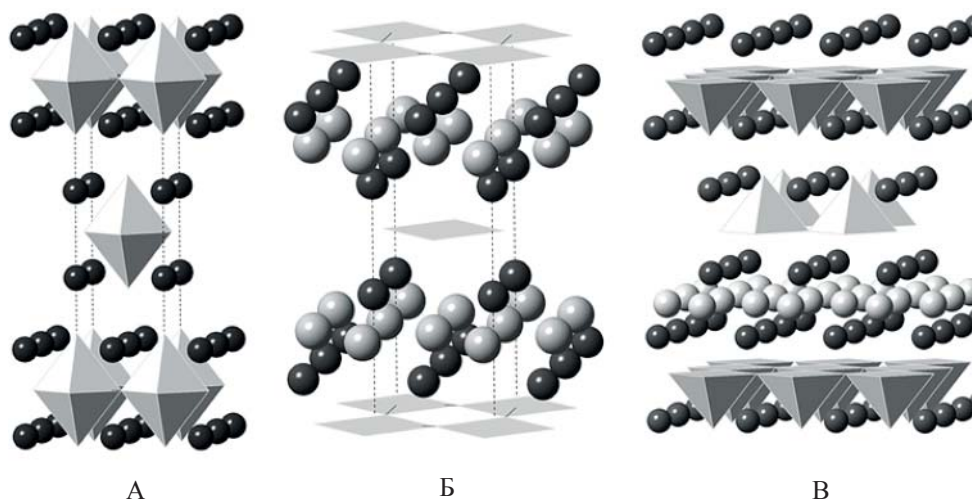


Рис. 3.24. Кристаллические структуры $R_2NiO_{4+\delta}$ и La_2CuO_4 (Т-фаза) (А); R_2CuO_4 с $R=Pr-Gd$ (Т'-фаза) (Б), и Т*-фазы (В).

Тёмные сферы обозначают R-катионы, светлые – ионы кислорода [3.3]

Кристаллическую структуру $R_2MO_{4+\delta}$ ($M=Ni, Cu$; R -редкоземельный катион) часто рассматривают как структуру срастания между перовскитными блоками и блоками со структурой каменной соли (Т-фаза) или флюорита (Т'-фаза). При наличии в составе сложного оксида меди двух различных по размерам А-катионов может происходить образование Т*-фазы. В этом случае структура содержит равное количество блоков со структурой каменной соли и флюорита (рис. 3.24 В), а КЧ переходного металла становится равным 5 (тетрагональная пирамида). Особенностью данных кристаллических структур является наличие в блоках со структурой каменной соли и флюорита вакантных анионных позиций, которые могут принимать участие в диффузии ионов кислорода. В случае Т-фаз эти позиции могут быть частично заселены, благодаря чему никель-содержащие являются сверхстехиометричными по кислороду. Последний фактор является частично ответственным за высокие коэффициенты кислородной диффузии в никелатах (рис. 3.25).

КТР $R_2NiO_{4+\delta}$ близок к КТР твёрдых электролитов системы GDC (табл. 3.11). Сравнительное исследование $R_2NiO_{4+\delta}$ в симметричных ячейках с электролитом на основе YSZ и буферным слоем на основе допированного

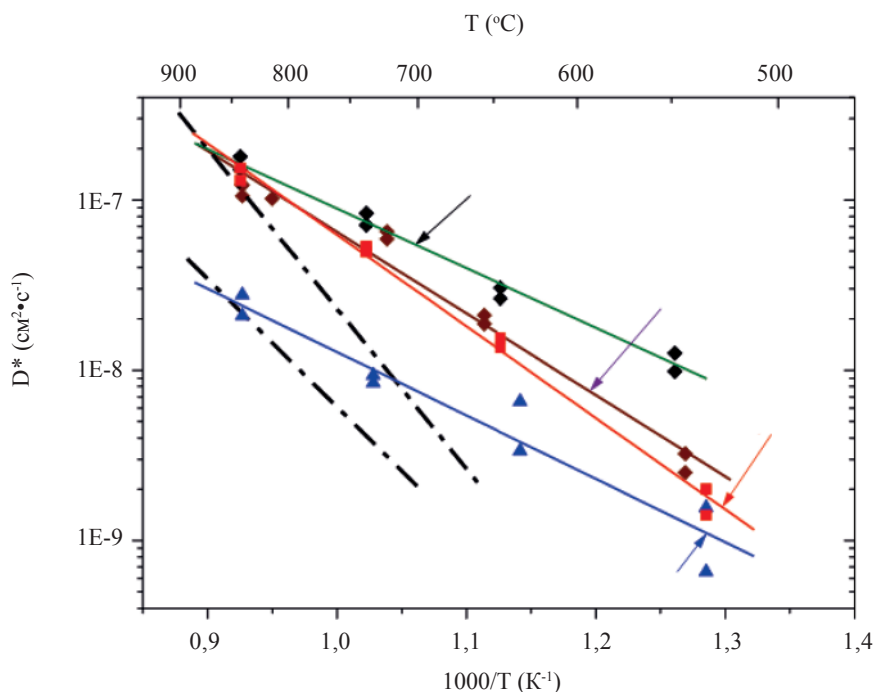


Рис. 3.25. Температурная зависимость коэффициентов диффузии кислорода в никелатах $R_2NiO_{4+\delta}$ [3.99]

CeO₂ показало, что наименьшее удельное поляризационное сопротивление интерфейса катод/электролит наблюдается в случае Pr₂NiO_{4+δ} [3.98].

Кроме того, исследование модельных ТОТЭ с анод-поддерживающей конструкцией, электролитом на основе YSZ и катодом на основе Pr₂NiO_{4+δ} при 600 °С выявило, что этот катодный материал превосходит LSCF в одинаковых экспериментальных условиях. Исследования модельных ТОТЭ подтвердили этот вывод [3.100]. Вместе с тем практическое использование никелата празеодима значительно осложняется его термодинамической нестабильностью в среднетемпературном интервале на воздухе, а анализ химического взаимодействия между материалами электролитов и R₂NiO_{4+δ} показал, что La₂NiO_{4+δ} взаимодействует с GDC и YSZ. Для Nd₂NiO_{4+δ} взаимодействие с этими электролитами отсутствует при t<900 °С, однако при 1000 °С оно протекает достаточно активно.

Среди медьсодержащих оксидов R₂CuO₄ (R-ПЗЭ катион) лишь La₂CuO₄ имеет структуру Т-фазы, тогда как остальные — структуру Т'-фазы. Как видно из табл. 3.9, La₂CuO₄ уже при 700 °С демонстрирует высокие значения коэффициентов D^* и k , имеет КТП около $12,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, однако обладает невысокой, практически независимой от температуры электропроводностью (~15 См/см при 1000 °С). Напротив, купраты R₂CuO₄ более тяжёлых ПЗЭ (R=Pr, Nd, Sm) с полупроводниковым типом проводимости имеют более высокие величины электропроводности при высоких температурах, а величина запрещённой зоны уменьшается при увеличении радиуса катиона редкоземельного катиона. Поэтому максимальную электропроводность имеет Pr₂CuO₄ — более 100 См/см при 900 °С на воздухе. КТП купратов со структурой Т'-фазы невелики и составляют для Pr₂CuO₄ $11,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, Nd₂CuO₄ и Sm₂CuO₄ — $12,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [3.101]. Исследование диффузии кислорода в Pr₂CuO₄ показали, что коэффициенты D^* и k для Pr₂CuO₄ существенно ниже, чем для La₂CuO₄ (см. табл. 3.9). Это связано с особенностями кристаллической структуры Т'-фазы. Тестирование модельных ТОТЭ с электролитом на основе GDC и купратами ПЗЭ R₂CuO₄ (R=La, Nd и Pr) в качестве катодных материалов показали перспективность этих материалов [3.102]. При этом ТОТЭ с Pr₂CuO₄ имели наилучшие мощностные характеристики — 100 мВт/см² при 800 °С и 250 мВт/см² при 900 °С. В литературе отмечается инертность Pr₂CuO₄ по отношению к реакции с электролитом на основе GDC вплоть до высоких температур.

3.1.4 Биполярные пластины и герметики

Количество оксидных материалов, подходящих для использования в качестве материала биполярных пластин ТОТЭ, очень мало. В это число входят твёрдые растворы на основе допированных хромитов RCrO₃ (R = La, Y и Pr)

[3.103, 3.104]. Альтернативой служат металлические материалы, устойчивые в окислительных атмосферах — высокотемпературные нержавеющие стали. Они являются основными кандидатами на эту роль благодаря экономичности, простой обработке и более высокой электропроводности. Большинство сплавов, пригодных к применению в данной области, содержат никель, железо и хром [3.105, 3.106]. Примерами являются Ducalloy фирмы Plansee (94 % хрома, 5 % железа и 1 % Y_2O_3), а также Crofer 22APU и Crofer 22H с содержанием хрома 22 %, на поверхности которых в окислительной атмосфере образуются оксидные слои со структурой шпинели и обладающие сравнительно высокой электропроводностью [3.107]. К сожалению, без применения специальных покрытий испарение соединений хрома весьма значительно и ухудшает характеристики ТОТЭ [3.108]. Недавно разработанные биполярные пластины на основе сплава Ni-Cr-Mo показывают улучшенные характеристики в сочетании с катодным материалом на основе LSM [3.109, 3.110].

Разработка подходящих герметиков также является ключевой задачей для создания надёжных и долговечных батарей ТОТЭ. Герметики могут быть условно разделены на жёсткие, сжимаемые и гибкие. Жёсткие герметики образуют слой или шов, недеформируемый при комнатной температуре. Поскольку данный компонент довольно хрупкий, стеклокерамический герметик должен подходить по КТР к остальным компонентам, но не должен химически реагировать с ними. Самыми распространёнными жёсткими герметиками являются стёкла, образующиеся в системе $BaO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ [3.111]. Эти стекла и стеклокерамика на их основе довольно стабильны в окислительной и восстановительной атмосферах, недороги, являются хорошими изоляторами. Оптимизация состава и условий частичной кристаллизации позволяет достичь требуемых величин КТР с хорошей точностью. Тем не менее стеклокерамические герметики всё же подвержены растрескиванию и взаимодействию с остальными компонентами вследствие изначальной неравновесности [3.27, 3.112].

Сжимаемые герметики были разработаны, чтобы обеспечить большую гибкость и способность переносить термоциклирование. Они основаны либо на деформируемых металлических уплотнителях, либо на слюдах. Металлические уплотнители чаще всего состоят из мягкого серебра или гофрированных сплавов, однако их применение ограничено присущей им высокой электропроводностью. Поэтому самыми распространёнными сжимаемыми герметиками являются слюды, являющиеся слоистыми минералами, легко разделяемыми на тонкие листы. С помощью комбинации материалов различных классов можно добиться улучшения стабильности [3.28, 3.113]. Гибкие герметики подразумевают металлическую пайку серебром и золотом [3.31]. Важным условием в этом случае является хорошее смачивание припоем

поверхности компонентов. Подробный обзор различных герметиков можно найти в [3.114].

Исходя из изложенного в разделе 3.1 можно сделать вывод, что с точки зрения производства и внедрения ТОТЭ, наиболее перспективными в настоящий момент являются широко испытанные материалы:

- твёрдые электролиты на основе кубического диоксида циркония, содопированного оксидами скандия и иттрия либо других РЗЭ;
- композиционные электродные материалы на основе Ni-содержащих керметов и LSM с добавкой стабилизированного диоксида циркония.

Эти материалы были испытаны в многочисленных исследовательских центрах по всему миру, обеспечивают достаточный ресурс работы, доступны в виде коммерческих продуктов и могут производиться в России. Скандий-содержащие твёрдые электролиты дороже по сравнению с классическим 8YSZ, но могут применяться в виде тонких керамических мембран или газоплотных слоёв, обеспечивая снижение рабочих температур ТОТЭ, изготовленных из перечисленных материалов, до 750—850 °С. Снижение рабочих температур до 700—800 °С требует инфильтрации каталитически активных добавок в состав обоих электродов. Перспективным является также введение ионных проводников на основе диоксида церия (например, GDC) в состав электродных композитов. В случае использования топлив на основе углеродородов частичное замещение ScSZ или YSZ в составе керметного анода на GDC или его аналоги представляется безусловно необходимым для подавления процессов осаждения углерода.

Альтернативные материалы твёрдых электролитов, оксидных анодов и катодов до сих пор находятся на стадии разработок. Для использования при значительном снижении рабочих температур наиболее изученными катодными материалами являются композиты LSCF-GDC и их аналоги. Их применение требует, однако, усложнения конфигурации ТОТЭ и введения дополнительных подслоёв на основе диоксида церия, необходимых для предотвращения взаимодействия материалов катода и твёрдого электролита и расширения зоны электрохимической реакции. С экономической точки зрения такое усложнение является целесообразным только при переходе к тонким твёрдоэлектролитным слоям на поддерживающем аноде и снижении рабочей температуры до уровня 700 °С. Кроме того, присущие LSCF недостатки обуславливают необходимость параллельного поиска других высокоактивных катодных материалов. Такой поиск в настоящее время проводится более чем сотней исследовательских групп в мире. Многие сложные оксиды на основе никелатов, купратов, ферритов и кобальтитов демонстрируют важные потенциальные преимущества для среднетемпературных ТОТЭ,

но имеющейся на сегодняшний день информации недостаточно для однозначного выбора лучших материалов. Наличие металлического никеля или биметаллических компонентов в пористых анодах не препятствует снижению рабочей температуры ТОТЭ. Вместе с тем, переход к конструкциям ТОТЭ с поддерживающим анодом требует формирования прочной керамической матрицы для анода, что приводит к необходимости сохранения большой фракции стабилизированного диоксида циркония в составе анодных материалов.

3.2 ДЕГРАДАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ТОТЭ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК НА ИХ ОСНОВЕ

Для успешного внедрения ТЭУ с ТОТЭ одним из центральных требований является надёжность такой установки, в том числе ресурс. Требования, формируемые потребителями, варьируются от 40 тыс. часов (~4,5 года) для стационарных применений до 6 тыс. часов (~8 месяцев) для транспортных средств со сроком службы около 10 лет. В различных областях применения ТЭУ подвержены различным типам воздействий, как то: варьирование графика нагрузки, циклы включения-выключения, нестабильность рабочего давления и т.д. Поэтому исследование процесса деградации характеристик ТОТЭ и ТЭУ с ТОТЭ в условиях, определяемых планируемой областью применения, становится критически важным шагом на пути внедрения ТЭУ с ТОТЭ. Такие исследования позволяют определить ключевые параметры, оказывающие заметное влияние на ресурс и стабильность характеристик ТЭУ. Однако стоит отметить, что определение оптимальных материалов и конструктивных решений требует длительных испытаний (от 5000 часов), что существенно замедляет процесс усовершенствования и внедрения энергоустановок нового типа. Таким образом, для ускорения процесса исследования показателей надёжности ТОТЭ и ТЭУ на их основе необходимо применение методов ускоренного тестирования и статистического подхода.

Можно выделить следующие основные причины деградации характеристик ТОТЭ и ТЭУ в целом:

- механические напряжения, возникающие как в объёме используемых материалов, так и на контактных границах;
- перераспределение массы и изменение состава материалов под воздействием нагрузочного тока;
- химическое взаимодействие между компонентами ТОТЭ на границах их раздела, возникающее как без, так и при протекании электрического тока;
- образование летучих форм и сублимация соединений, содержащих химические элементы, входящих в состав компонентов энергоустановки.

Стабильность характеристик отдельного ТОТЭ зависит от физико-химических свойств используемых материалов и их изменений в условиях работы топливного элемента. Основные механизмы деградации характеристик ТОТЭ описаны в [3.106, 3.115—3.117], однако требуют дальнейшего детального изучения. Так, при длительной работе одной из основных причин деградации характеристик ТОТЭ становятся микроструктурные изменения в анодном электроде. Тем не менее, оптимальный анодный материал, одновременно устойчивый к отравлению серой, окислительно-восстановительным реакциям и росту размера зерна, до сих пор не определён.

Переход к батарее ТОТЭ расширяет номенклатуру используемых материалов и компонентов (биполярные пластины и герметизирующее стекло), что приводит к появлению дополнительных причин деградации характеристик ТЭУ. Так, при использовании нержавеющей сталей, в среде рабочих газов растёт концентрация летучих соединений хрома, что оказывает сильное влияние на стабильность характеристик катодного электрода.

Стоит отметить, что циклирования различного типа, как то: температурные, нагрузочные, окислительно-восстановительные и т.д., — также оказывают существенное влияние на стабильность характеристик ТЭУ.

Основные причины деградации ТЭУ с ТОТЭ представлены в табл. 3.12.

Из изложенного выше следует, что при использовании ТЭУ стационарного назначения с ТОТЭ наибольшее значение приобретает химическая стабильность компонентов и интерфейсов, в то время как для транспортных приоритетной является термомеханическая стабильность.

Таким образом, деградация характеристик ТЭУ с ТОТЭ обуславливается не только выходом из строя отдельных её составляющих, но и процессами, связанными с их взаимодействием.

Процессы, приводящие к деградации характеристик ТОТЭ, условно можно разделить на две группы: процессы, приводящие к росту омического сопротивления ТЭ и процессы деградации микроструктуры электродов, хотя весь спектр возможных механизмов деградации характеристик ТОТЭ не ограничивается вышеперечисленными и снижение вырабатываемой мощности реальными энергоустановками часто имеет комплексные причины.

3.2.1 Рост омического сопротивления

Рост омического сопротивления батареи ТОТЭ чаще всего связан с процессами, приводящими к локальному нарушению электрического контакта: отслоение электродов [3.118—3.121], появление непроводящих оксидных фаз [3.122—3.125], нарушение контакта с токосъёмом [3.126—3.130] и т.д.

Табл. 3.12. Основные причины деградации ТЭУ с ТОТЭ

Компонент энергоустановки	Тип деградации	Причина деградации
биполярная пластина (катодная сторона)	химическая	образование летучих соединений хрома
	механическая	коррозионное растрескивание
	электрическая	внутреннее окисление
биполярная пластина (анодная сторона)	механическая	коррозионное растрескивание
герметизирующее стекло	химическая	взаимодействие с летучими компонентами и компонентами контактирующих материалов
	термическая	разгерметизация или замыкание при термоциклировании
	механическая	примеси в исходных материалах
материал электролита	механическая	фазовая нестабильность, термостресс
	электрохимическая/химическая	взаимная диффузия катионов
катодный материал	сокращение трёхфазной границы	отравление соединениями хрома, рост среднего размера зерна
	электрохимическая/химическая	взаимная диффузия материалов, фазовая нестабильность
анодный материал	термическая	агломерация и рост зёрен Ni
	электрохимическая/химическая	отравление серой, зауглераживание, окислительно-восстановительное циклирование
	контактная	нарушение контакта с токосъёмом

Отслоение электродных слоёв

Явление отслоения электродных слоёв заключается в появлении локальных нарушений механического контакта на границе электрода и электролита или внутренних границах электродных слоёв. Как отмечалось в работах [3.118, 3.131, 3.132], требуемая для эффективной работы ТОТЭ высокая температура в условиях работы реальной энергоустановки неизбежно приводит к необходимости многократных циклов нагрева (700—900 °С) и охлаждения (20 °С). Стоит также отметить, что зачастую необходимые при изготовлении

батареи ТОГЭ технологические операции требуют нагрева на ещё большие температуры. Из-за различия КТР прилегающих слоёв такие циклы нагрева и охлаждения могут приводить к механической деградации внутренних интерфейсов и, как следствие, отслоению электродных слоёв. Пример такого отслоения приводится на рис. 3.26. Отслоение электродных слоёв приводит к появлению внутренних полостей в плоскости, перпендикулярной направлению электрического тока, что препятствует его протеканию и приводит к сокращению эффективной площади электродов. В работе [3.119] исследовались изменения в импедансном спектре образца, вызываемые отслоением электродных слоёв. Авторами было показано, что отслоение электродных слоёв приводит к существенному ухудшению характеристик элемента. При этом рост омического сопротивления исследуемых образцов был пропорционален площади областей отслоения электрода.

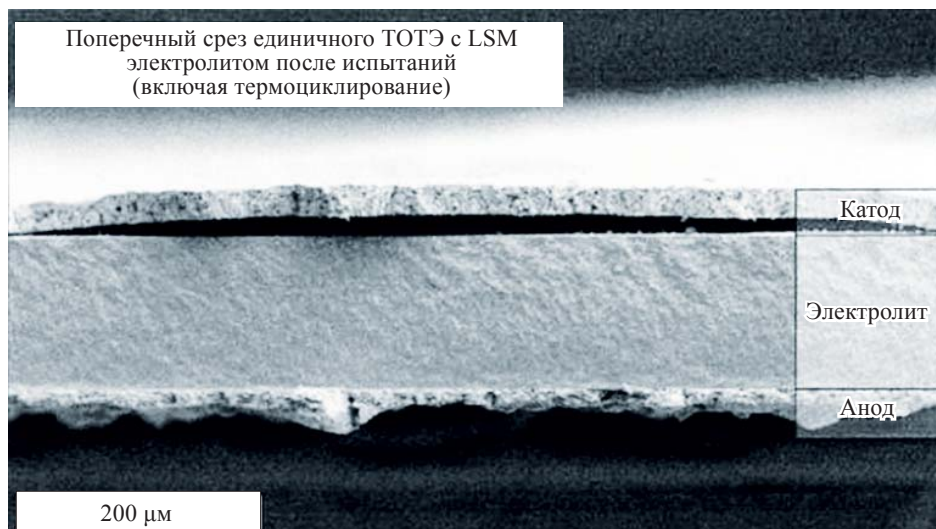


Рис. 3.26. Отслоение катодного электрода вследствие термоциклирования [3.131]

Появление непроводящих окислов

В настоящее время наиболее предпочтительными материалами для изготовления токовых коллекторов в батареях твёрдооксидных топливных элементов являются ферритные нержавеющие стали. Выбор ферритных нержавеющих сталей обусловлен их высокой коррозионной стойкостью в области рабочих температур ТОГЭ, близость величин КТР сталей и других материалов ТОГЭ, низкой ценой и высокой технологичностью в производстве. В то же время, в окислительной атмосфере катодной камеры на поверхно-

сти ферритных нержавеющей сталей образуются слабопроводящие электрический ток оксиды, содержащие хром, алюминий и кремний, что приводит к увеличению контактного сопротивления токового коллектора — катода и ухудшению характеристики ТОТЭ [3.122—3.125]. Пример образования непроводящих окислов на поверхности японской высокохромистой стали ZMG232 иллюстрирует рис. 3.27. В настоящее время для уменьшения скорости образования слоёв непроводящих окисдов поверхность токового коллектора защищают покрытиями различного типа [3.133—3.136].

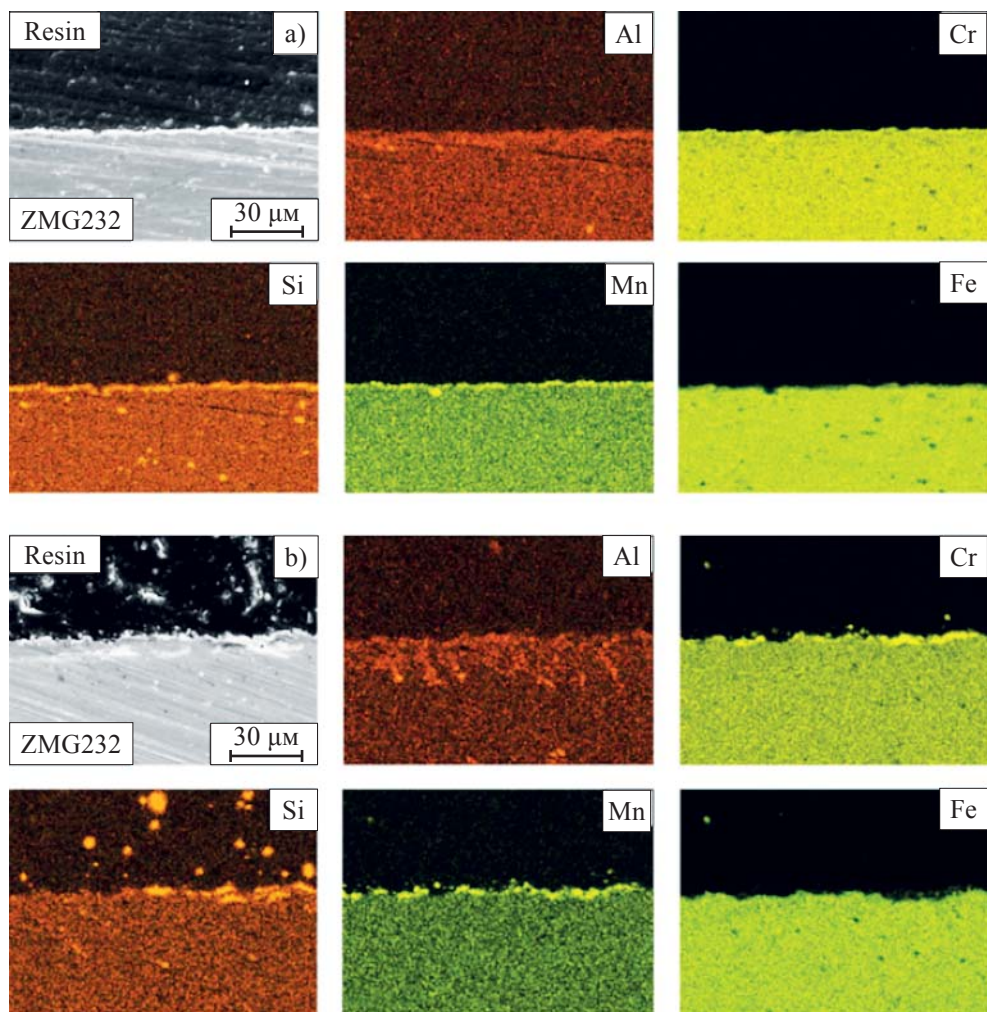


Рис. 3.27. Образование оксидных слоёв на поверхности стали ZMG232 (HitachiMetalsCo. Ltd., Япония) после 23 (a) и 90 (b) часов испытания [3.123]

Неравномерный контакт с токосъёмом

Биполярные пластины, в функции которых входят обеспечение контакта с электродом ТОТЭ и подвод газообразных реагентов, обычно имеют форму гребёнки. При длительных испытаниях ТЭУ с ТОТЭ исследователи наблюдают эффект ухудшения характеристик батареи, вызванный отсутствием контакта на отдельных рёбрах гребёнок. Разрыв контакта приводит, с одной стороны, к увеличению вклада во внутреннее сопротивление ТОТЭ слоевого сопротивления электрода, а с другой — к увеличению плотности тока в области ближайших к разрыву рёбер гребёнки. Локальное увеличение плотности тока, в свою очередь, приводит к перегреву таких областей, что ускоряет рост непроводящих окисных слоёв. Увеличение вклада слоевого сопротивления и толщины окисных слоёв приводит к росту омических потерь на батарее ТОТЭ [3.126—3.128].

Температурные напряжения

В рабочих условиях и особенно в процессе охлаждения и разогрева в объёме батареи ТОТЭ возможно появление существенных температурных градиентов. Как показано в работе [3.129], несовпадение КТР металлических и керамических частей ТОТЭ приводит к деградации интерфейса. В работе [3.130] показано, что механические напряжения, вызванные градиентом температуры, увеличиваются с ростом линейных размеров батареи. Таким образом, температурные напряжения, возникающие в объёме батареи ТОТЭ, могут вызывать нарушение контакта «биполярная пластина — электрод ТОТЭ», что приводит к увеличению омических потерь на батарее ТОТЭ.

3.2.2 Деградация микроструктуры электродов

Длительное воздействие высокой температуры и среды, содержащей вредные примеси, приводит к деградации микроструктуры электродов ТОТЭ. Причиной такой деградации является целый ряд явлений, имеющих как обратимый (зауглераживание, отравление серой), так и необратимый (агломерация электродов, отравление хромом) характер.

Агломерация электродов

Такой механизм деградации микроструктуры электрода характерен для никельсодержащих анодов ТОТЭ. Агломерация частиц металлического никеля приводит к снижению каталитической активности, уменьшению газопроницаемости и снижению удельной проводимости электродных слоёв. При длительной работе никель-керметного анода происходит деградация трёхфазной границы и изменение в структуре пор электрода, что приводит к росту анодных перенапряжений и снижению полной эффективности элемента [3.137—3.141]. Также стоит отметить, что агломерация никеля в аноде

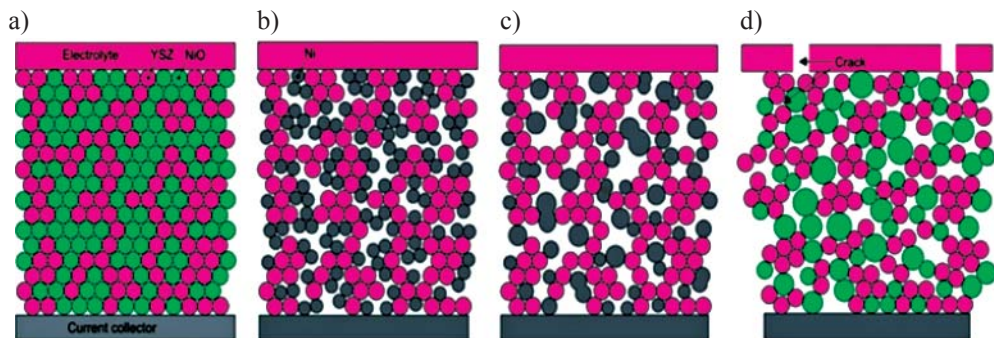


Рис. 3.28. Микроструктурные изменения в анодном электроде ТОТЭ в процессе повторного окисления:

а) исходное состояние; б) восстановленный анод; в) анод после длительной работы (агломерация никеля); д) повторное окисление анода (образование трещин) [3.140]

ТОТЭ может приводить к появлению трещин как в самом аноде, так и прилегающих к аноду слоях при его повторном окислении [3.140]. На рис. 3.28 показана последовательность микроструктурных изменений, приводящая к образованию трещин в электроде и электролите ТОТЭ.

Отравление летучими соединениями хрома

Один из главных недостатков использования нержавеющей стали в качестве материала для конструктивных элементов батареи ТОТЭ — повышение концентрации летучих соединений хрома в катодной атмосфере топливного элемента. Такие соединения осаждаются преимущественно в каталитически активных областях электрода, блокируя их, что приводит к снижению каталитической активности катода ТОТЭ. Последствия такого воздействия показаны на рис. 3.29.

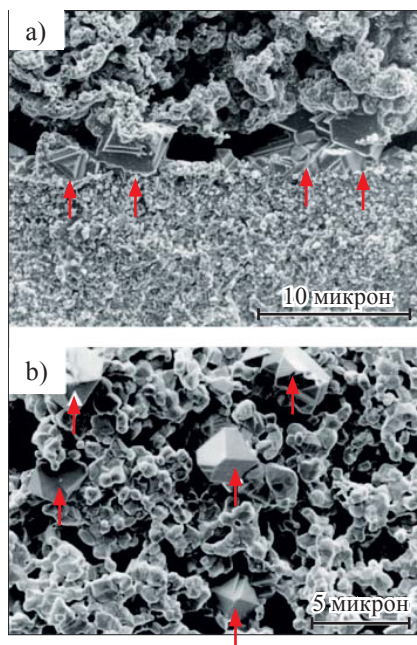


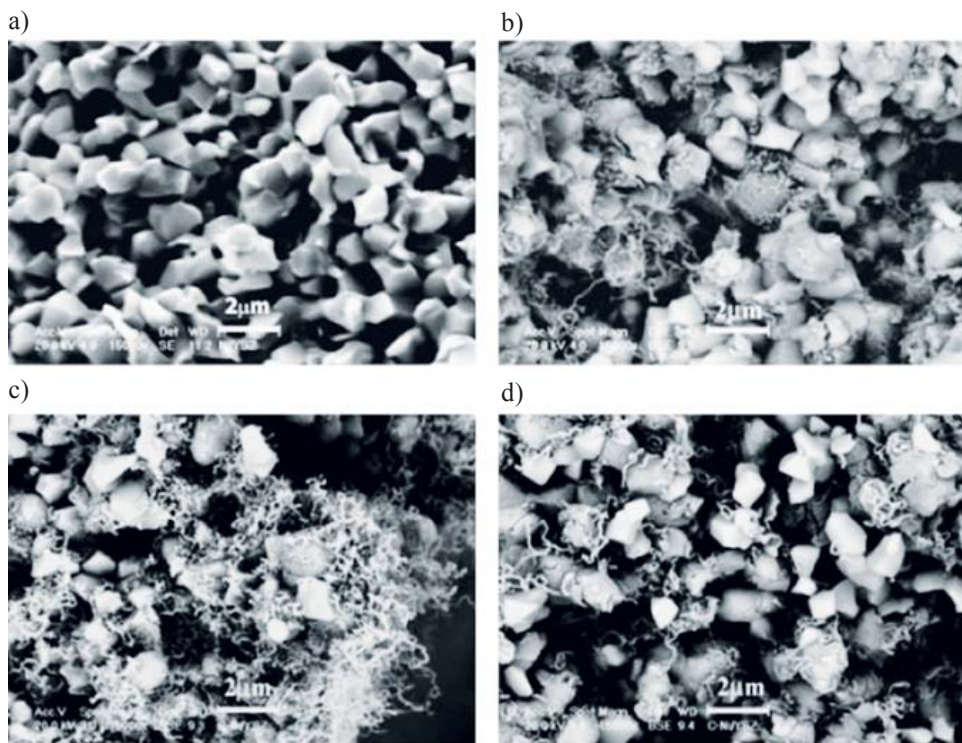
Рис. 3.29. Сканирующая электронная микроскопия поперечного сечения контакта LSM-3YSZ (а) и пористого LSM (б) после длительной выдержки в контакте с хромосодержащим сплавом при температуре ~930 °С.

Стрелками отмечены зёрна образовавшегося $(Cr,Mn)_3O_4$ [3.142]

Исследованию механизма отравления композиционных LSM-YSZ-катодов ТОТЭ посвящено множество работ [3.116, 3.142—3.145], в которых показано, что осаждение хрома протекает преимущественно в областях трёхфазной границы и связано с каталитической активностью электрода. Отравление хромом приводит к росту катодного перенапряжения и снижению полной эффективности ТОТЭ.

Образование углерода является паразитной реакцией, сопровождающей реакцию окисления водорода на никеле анода ТОТЭ при использовании в качестве топлива различных углеводородов и СО (рис. 3.30). Осаждающийся углерод оказывает сильное влияние на механические и диффузионные свойства анодного электрода. Скорость осаждения углерода сильно зависит от состава топливной смеси и рабочей температуры ТОТЭ [3.147]. В работе [3.146] было отмечено увеличение скорости осаждения углерода при температурах выше 923 К. Однако, в работах [3.148, 3.149] была показана возможность длительной работы ТОТЭ без осаждения углерода при температуре ~ 973 К, а при больших токах нагрузки — и при более высоких температурах.

«Зауглераживание» электродов ТОТЭ



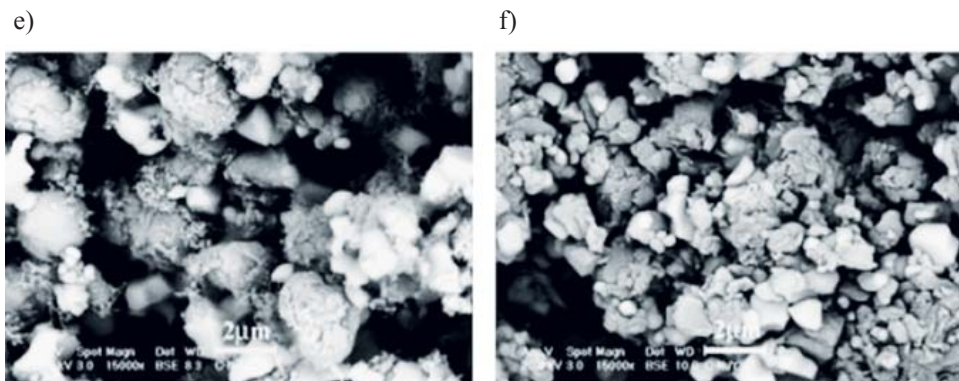


Рис. 3.30. SEM — изображение композита Ni/YSZ:

а) исходного, а также после экспозиции во влажном метане в течение 4 часов при температуре: б) 773 К, с) 873 К, d) 873 К (поверхность), е) 973 К и ф) 1 073 К [3.146]

Отравление соединениями серы

Соединения серы содержатся в небольших количествах в большинстве коммерчески доступных углеводородов. В рабочих условиях ТОТЭ происходит химическая реакция между содержащимися в топливе H_2S и/или тиолами металлическим никелем с образованием сульфидов, блокирующих каталитическую активность анода. В отличие от процесса осаждения углерода, отравление серой не влияет на распределение пор и механические свойства анодного электрода ТОТЭ. Также стоит отметить, что кратковременное воздействие очищенного топлива и водяного пара приводит к десорбции соединений серы с поверхности никеля анода ТОТЭ [3.150, 3.151] и, как следствие, восстановлению каталитической активности электрода.

Суммируя сказанное в разделе 3.2, можно заключить, что деградация характеристик ТОТЭ имеет сложный характер и во многом зависит от режима использования ТЭУ. При стационарных применениях, не требующих многократных изменений условий работы ТЭУ, особую важность приобретает химическая и электрохимическая стабильность компонентов энергоустановки во избежание появления непроводящих оксидных фаз, зауглераживания, отравления серой и хромом, агломерации электродов и т.д. При эксплуатации в условиях переменных нагрузок и температур необходимо уделять особое внимание термо-механической совместимости компонентов ТЭУ для предотвращения температурных напряжений, отслоения электродных слоёв, нарушения контакта и герметизации.

ЛИТЕРАТУРА

- 3.1 **Steele B.C.H.** Material science and engineering: The enabling technology for the commercialization of fuel cell systems / Steele B.C.H. // *J. Mater. Sci.* — 2001. — 36. — Pp. 1053—1068.
- 3.2 **Ivers-Tiffée E., Virkar A.V.** In *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications.* (Eds. S. C. Singhal, K. Kendall). Elsevier, Oxford, U.K., 2003. P. 229.
- 3.3 **Истомин С.Я.** Катодные материалы для среднетемпературных ТОТЭ на основе перов-скитоподобных оксидов переходных металлов / Истомин С.Я., Антипов Е.В. // *Успехи хи-мии* — 2013. — 82. — С. 686—700.
- 3.4 **Jacobson A.J.** *Materials for Solid Oxide Fuel Cells* / Jacobson A.J. // *Chem. Mater.* — 2010. — 22. — Pp. 660—674.
- 3.5 **H.A. Taroco, J.A. F. Santos, R.Z. Domingues, T. Matencio** (2011) «Ceramic Materials for Solid Oxide Fuel Cells, *Advances in Ceramics — Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications*» Prof. Costas Sikalidis (Ed.), ISBN: 978-953-307-505-1.
- 3.6 **T. Ishihara,** (2006) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 79, 1155—1166.
- 3.7 **S.P.S. Badwal,** (1992) *Solid State Ionics*, 52, 23—32
- 3.8 **S.W. Zha, C.R. Xia, G.Y. Meng,** (2003) *J. Power Sources*, 115, 44—48.
- 3.9 **G.B. Jung, T.J. Huang, C.L. Chang,** (2002) *J. Solid State Electrochem.*, 6, 225—230.
- 3.10 **J. Vanherle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya,** (1996) *J. Eur. Ceram. Soc.*, 16, 961—973.
- 3.11 **Vincent, S.B. Savignat, F. Gervais,** (2007) *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 1187—1192.
- 3.12 **L. Leon-Reina, E.R. Losilla, M. Martinez-Lara, S. Bruque, M.A.G. Aranda,** (2004) *J. Mater. Chem.*, 14, 1142—1149.
- 3.13 **P.R. Slater, J.E.H. Sansom, J.R. Tolchard,** (2004) *Chem. Rec.*, 4, 373—384.
- 3.14 **S.W. Tao, J.T.S. Irvine,** (2001) *Mater. Res. Bull.*, 36, 1245—1258.
- 3.15 **S.P. Jiang, L. Zhang, H.Q. He, R.K. Yap, Y. Xiang,** (2009) *J. Power Sources*, 189, 972—981.
- 3.16 **M.J. Verkerk, A.J. Burggraaf,** (1981) *Solid State Ionics*, 3—4, 463—467.
- 3.17 **S.P.S. Badwal, S. Giddey, C. Munnings, A. Kulkarni** «Review of Progress in High Temperature Solid Oxide Fuel Cells» *Journal of the Australian Ceramics Society Volume 50[1], 2014, 23—37.*
- 3.18 **Ishihara T.** *Electrolytes* / Ishihara T., Sammes N. M. and Yamamoto O. // *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications.* — Amsterdam, 2003. — Pp. 83—116.
- 3.19 **Kharton V.V.** Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review / Kharton V.V., Marques F.M.B., Atkinson A. // *Solid State Ionics.* — 2004. — 1. — Pp. 135—149.

- 3.20 **S. Hull**, (2004) *Rep. Prog. Phys.*, 67, 1233—1314.
- 3.21 **K. Nomura**, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura, O. Yamamoto, (2000) *Solid State Ion-ics*, 132, 235—239.
- 3.22 **O. Yamamoto**, Y. Arati, Y. Takeda, N. Imanishi, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura, (1995) *Solid State Ionics*, 79, 137—142.
- 3.23 **S.P.S. Badwal**, F.T. Ciacchi, D. Milosevic, (2000) *Solid State Ionics*, 136, 91—99.
- 3.24 **X. Guo**, J. Maier, (2001) *J. Electrochem. Soc.*, 148, E121—E126.
- 3.25 **X. Guo, R. Waser**, (2006) *Prog. Mater. Sci.*, 51, 151—210.
- 3.26 **Qui L.** Ln_{1-x}Sr_xCo_{1-y}FeyO_{3-d} (Ln=Pr, Nd, Gd; x=0.2, 0.3) for the electrodes of solid oxide fuel cells / Qiu L., Ichikawa T., Hirano A., Imanishi N., Takeda Y. // *Solid State Ionics*. — 2003. — 1. — Pp. 55—65.
- 3.27 **S.P. Jiang**, L. Christiansen, B. Hughtan, K. Foger, (2001) *J. Mater. Sci. Lett.*, 20, 695—697.
- 3.28 **Y.S. Chou**, J.W. Stevenson, (2002) *J. Power Sources*, 112, 376—383.
- 3.29 **B.C.H. Steele**, (2000) *Solid State Ionics*, 129, 95—110.
- 3.30 **Z.L. Zhan**, T.L. Wen, H.Y. Tu, Z.Y. Lu, (2001) *J. Electrochem. Soc.*, 148, A427—A432.
- 3.31 **T.I. Khan**, A. Al-Badri, (2003) *J. Mater. Sci.*, 38, 2483—2488.
- 3.32 **Wang W.** Progress in Solid Oxide Fuel Cells with Nickel-Based Anodes Operating on Me-thane and Related Fuels / Wang W., Su C., Wu Y., Ran R., Shao Z. // *Chem. Rev.* — 2013. — 113. — Pp. 8104—8151.
- 3.33 **D.W. Dees**, T.D. Claar, T.E. Easler, D.C. Fee, F.C. Mrazek, (1987) *J. Electrochem. Soc.*, 134, 2141—2146.
- 3.34 **S.P. Jiang**, (2003) *J. Electrochem.Soc.*, 150, E548—E559.
- 3.35 **S.P. Jiang**, S.H. Chan, (2004) *J. Mater. Sci.*, 39, 4405—4439.
- 3.36 **Cowin P.I.** Recent Progress in the Development of Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells / Cowin P.I., Petit C.T.G., Lan R., Irvine J.T.S., Tao S. // *Adv. Energy Mater.* — 2011. — 1. — Pp. 314—332.
- 3.37 **Ge X.-M.** Solid Oxide Fuel Cell Anode Materials for Direct Hydrocarbon Utilization / Ge X.-M., Chan S.-H., Liu Q.-L., Sun Q. // *Adv. Energy Mater.* — 2012 — 2. — Pp. 1156—1181.
- 3.38 **S.P. Jiang**, Y.Y. Duan, J.G. Love, (2002) *J. Electrochem. Soc.*, 149, A1175—A1183.
- 3.39 **E.P. Murray**, T. Tsai, S.A. Barnett, (1999) *Nature*, 400, 649—651.
- 3.40 **K.V. Jensen**, S. Primdahl, I. Chorkendorff, M. Mogensen, (2001) *Solid State Ionics*, 144, 197—209.
- 3.41 **Mukhopadhyay M.** Functional Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cell — A Review / Mukhopadhyay M., Mukhopadhyay J., Basu R. N. // *Transactions of the Indian Ceramic Socie-ty.* — 2013. — 72. — Pp. 145—168.

- 3.42 **Tsoga, A.** Naoumidis, P. Nikolopoulos, (1996) *Acta Mater.*, 44, 3679—3692.
- 3.43 **S.P. Jiang**, (2003) *J. Mater. Sci.*, 38, 3775—3782 .
- 3.44 **Koh J.H.** Carbon deposition and cell performance of Ni-YSZ anode support SOFC with me-thane fuel / Koh J.H., Yoo Y.S., Park J.W., Lim H.C. // *Solid State Ionics*. — 2002. — 149. — Pp. 157—166.
- 3.45 **K. Eguchi**, H. Kojo, T. Takeguchi, R. Kikuchi, K. Sasaki, (2002) *Solid State Ionics*, 152—153, 411—416.
- 3.46 **Mogensen D.** Internal steam reforming in solid oxide fuel cells: Status and opportunities of kinetic studies and their impact on modelling / Mogensen D., Grunwaldt J.D., Hendriksen P.V., Dam-Johansen K., Nielsen J.U. // *J. Power Sources*. — 2011. — 196. — Pp. 25—38.
- 3.47 **Prasad D.H.** Effect of steam content on nickel nano-particle sintering and methane reform-ing activity of Ni—CZO anode cermets for internal reforming SOFCs /Prasad D., Park S.Y., Ji H. Kim H.-R., Son J.-W. Kim B.-K., Lee H.-W., Lee J.-H. // *Appl. Catal., A: Gen.* — 2012. — 411—412. — Pp. 160—169.
- 3.48 **H. Kim**, C. da Rosa, M. Boaro, J.M. Vohs, R.J. Gorte, (2002) *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 1473—1476.
- 3.49 **H. Kim**, C. Lu, W.L. Worrell, J.M. Vohs, R.J. Gorte, (2002) *J. Electrochem. Soc.*, 149, A247—A250.
- 3.50 **W. Wang**, S.P. Jiang, A.I.Y. Tok, L. Luo, (2006) *J. Power Sources*, 159, 68—72.
- 3.51 **S.W. Zha**, Z. Cheng, M.L. Liu, (2007) *J. Electrochem. Soc.*, 154, B201—B206.
- 3.52 **S. Zha**, P. Tsang, Z. Cheng, M. Liu, (2005) *J. Solid State Chem.*, 178, 1844—1850.
- 3.53 **R. Mukundan**, E.L. Brosha, F.H. Garzon, (2004) *Electrochem. Solid State Lett.*, 7, A5—A7
- 3.54 **L. Aguilar**, S. Zha, S. Li, J. Winnick, M. Liu, (2004) *Electrochem. Solid State Lett.*, 7, A324—A326.
- 3.55 **O.A. Marina**, L.R. Pederson, (2002) *The Fifth European Solid Oxide Fuel Cell Forum (ESOF-C-V)* (ed. J. Huijismans), European Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, pp. 481—489.
- 3.56 **Lussier**, S. Sofie, J. Dvorak, Y.U. Idzerda, (2008) *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 3945—3951.
- 3.57 **Уэллс А.** Структурная неорганическая химия. Т. 2. М.: Мир, 1987 [A.F. Wells. *Struc-tural Inorganic Chemistry*. Cleredon Press, Oxford, 1986].
- 3.58 **Mitchell R.H.** *Perovskites modern and ancient*. Thunder Bay, Ontario:Almaz Press Inc., 2002
- 3.59 **S.W. Tao**, J.T.S. Irvine, (2003) *Nat. Mater.*, 2, 320—323.

- 3.60 **S.P. Jiang**, L. Liu, K.P. Ong, P. Wu, J. Li, J. Pu, (2008) *J. Power Sources*, 176, 82—89.
- 3.61 **Sammes**, N.M. Cathodes / Sammes, N.M., Roy, B.R. // *Fuel Cells — Solid Oxide Fuel Cells*. — Amsterdam, 2009. — Pp. 25-33.
- 3.62 **J.H. Kuo**, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, (1990) *J. Solid State Chem.*, 87, 55—63.
- 3.63 **H. Yokokawa**, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, (1990) *Solid State Ionics*, 40—41, 398—401.
- 3.64 **S. Carter**, A. Selcuk, R.J. Chater, J. Kajda, J.A. Kilner, B.C.H. Steele, (1992) *Solid State Ionics*, 53-6, 597—605.
- 3.65 **S.P. Jiang**, (2002) *Solid State Ionics*, 146, 1—22.
- 3.66 **H. Yokokawa**, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, (1991) *J. Electrochem. Soc.*, 138, 2719—2727.
- 3.67 **H. Yokokawa**, (2003) *Annu. Rev. Mater. Res.*, 33, 581—610.
- 3.68 **S.P. Jiang**, J.P. Zhang, K. Foger, (2003) *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, 1865—1873.
- 3.69 **T. Kenjo**, M. Nishiya, (1992) *Solid State Ionics*, 57, 295—302.
- 3.70 **S.P. Jiang**, J.G. Love, J.P. Zhang, M. Hoang, Y. Ramprakash, A.E. Hughes, S.P.S. Badwal, (1999) *Solid State Ionics*, 121, 1—10.
- 3.71 **E.P. Murray**, T. Tsai, S.A. Barnett, (1998) *Solid State Ionics*, 110, 235—243.
- 3.72 **E.P. Murray**, S.A. Barnett, (2001) *Solid State Ionics*, 143, 265—273.
- 3.73 **S.P. Jiang**, Y.D. Zhen, S. Zhang, (2006) *J. Electrochem. Soc.*, 153, A1511—A1517.
- 3.74 **Ding D.** Enhancing SOFC cathode performance by surface modification through infiltration / Ding D., Lai S.Y., Gerdes K., Liu M. // *Energy & Environmental Science*. — 2014. — 1. — Pp. 552—575.
- 3.75 **Jiang S.P.** Chromium deposition and poisoning of cathodes of solid oxide fuel cells: a re-view / Jiang S.P., Chen X. // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2014. — Pp. 505—531.
- 3.76 **Jiang S.P.** Fabrication and Performance of GDC-Impregnated (La,Sr) MnO₃ Cathodes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells / Jiang S.P., Wang W. // *Journal of Electro-chemical Society*. — 2005. — 7. — Pp. A1398—A1408.
- 3.77 **Xu X.Y.** LSM—SDC electrodes fabricated with an ion-impregnating process for SOFCs with doped ceria electrolytes / Xu X.Y., Jiang Z.Y., Fan X., Xia C.R. // *Solid State Ionics*. — 2006. — 19. — Pp. 2113—2117.
- 3.78 **Chen K.F.** Effect of SDC-impregnated LSM cathodes on the performance of anode-supported YSZ films for SOFCs / Chen K.F., Lu Z., Ai N., Chen X.J., Hu J.Y., Huang X.Q., Su W.H. // *Journal of Power Sources*. — 2007. — 1. — Pp. 84—89.

- 3.79 **Klemenso T.** Characterization of impregnated GDC nano structures and their functionality in LSM based cathodes / Klemenso T., Chatzichristodoulou C., Nielsen J., Bozza F., Thyden K., Kiebach R., Ramousse S. // *Solid State Ionics*. — 2012. — Pp. 21—31.
- 3.80 **Hojberg J.** Impregnation of LSM Based Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells / Hojberg J., Sogaard M. // *Electrochemical and Solid-State Letters*. — 2011. — 7. — Pp. B77—B79.
- 3.81 **Liu Z.** Progress on Performance, Durability, and Reliability of LGFCS SOFC Technology / Liu Z., Ohrn T. // 14th Annual SECA Workshop: conference materials. — Pittsburgh, 2013. — Pp. 1—44.
- 3.82 **Singh P.** Study of the Durability of Doped Lanthanum Manganite Cathode Materials under “Real World” Air Exposure Atmospheres / Singh P., Mahapatra M.K., Misture S.T., Hu B., Minh N.Q., Ramprasad R. // 14th Annual SECA Workshop: conference materials. — Pittsburgh, 2013. — Pp. 1—38.
- 3.83 **Tao G.G.** Solid Oxide Fuel Cell Cathode Enhancement Via Single-step Infiltration / Tao G.G. // 14th Annual SECA Workshop: conference materials. — Pittsburgh, 2013. — Pp. 1—27.
- 3.84 **K. Eichler, G. Solow, P. Otschik, W. Schaffrath, (1999) J. Eur. Ceram. Soc., 19, 1101—1104.**
- 3.85 **Adler S.B.** Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes / Adler S.B., Lane J.A., Steele B.C.H. // *J. Electrochem.Soc.* — 1996. — 143. — Pp. 3554—3564.
- 3.86 **Kilner J.** The isotope exchange depth profiling (IEDP) technique using SIMS and LEIS / Kilner J., Skinner S.J., Brongersma H.H. // *J. Solid State Electrochem.* — 2011. — 15. — Pp. 861—876.
- 3.87 **Steele B.C.H.,** Materials for IT-SOFC stacks: 35 years R&D: the inevitability of gradual-ness? / Steele B.C.H. // *Solid State Ionics* — 2000. — 134. — 3—20.
- 3.88 **Niu Y.** High performance cobalt-free perovskite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells/ Niu Y., Zhou W., Sunarso J., Ge L., Zhu Zh., Shao Z. // *J. Mater.Chem.* — 2010. — 20. — Pp. 9619—9622.
- 3.89 **Hou Shu-en.** Co-free, iron perovskites as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells/ Hou Shu-en, Alonso, J.A., Goodenough, J.B. // *J. Power Sources*. — 2010. — 195. — 280—284.
- 3.90 **Hou, Shu-en.** Fe-based perovskites as electrodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells/ Hou, Shu-en, Aguadero A., Alonso J.A., Goodenough J.B. // *J. Power Sources*. — 2011. — 196. — 5478—5484.
- 3.91 **Blum L.** Recent results in Jülich solid oxide fuel cell technology development / Blum L., de Haart L.G.J., Malzbender J., Menzler N.H., Rimmel J., Steinberger-Wilckens R. // *J. Power Sources*. — 2013. — 241. — Pp. 477—485.

- 3.92 **Haanappel V.A.C.** Advances in Research, Development, and Testing of Single Cells at For-schungszentrum Jülich/ Haanappel V.A.C., Jordan N., Mai A., Mertens J., Serra J.M., Tietz F., Uhlenbruck S., Vinke I.C., Smith M.J., de Haart L.G.J. // *J. Fuel Cell Sci. Technol.* — 2009 — 6. — 021302.
- 3.93 **Marinha D.** Comprehensive Review of Current Developments in IT-SOFCs / Marinha D., Dessemond L., Djurado E. // *Current Inorganic Chemistry.* — 2013. — 3. — Pp. 2—22.
- 3.94 **H.J. Hwang**, M.B. Ji-Woong, L.A. Seunghun, E.A. Lee, (2005) *J. Power Sources*, 145, 243—248.
- 3.95 **M. Sahibzada**, S.J. Benson, R.A. Rudkin, J.A. Kilner, (1998) *Solid State Ionics*, 115, 285—290.
- 3.96 **Magnone E.A.** Systematic Literature Review on BSCF-Based Cathodes for Solid Oxide Fuel Cell Applications /Magnone E.// *J. Fuel Cell Sci. Technol.* — 2010. — 7. — 064001.
- 3.97 **Yang Z.** Oxygen-Vacancy-Related Structural Phase Transition of $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ / Yang Z., Martynczuk J., Efimov K., Harvey A.S., Infortuna A., Kocher P., Gauckler L.J. // *Chem. Mater.* — 2011. — 23. — Pp. 3169—3175.
- 3.98 **Ferchaud C.** High performance praseodymium nickelate oxide cathode for low tempera-ture solid oxide fuel cell/ Ferchaud C., Grenier J.-C., Zhang-Steenwinkel Ye, van Tuel M.M.A., van Berkel F.P.F., Bassat J.-M. // *J. Power Sources.* — 2011. — 196. — Pp. 1872—1879.
- 3.99 **Boehm E.** Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ ox-ides/ Boehm E., Bassat J.-M., Dordor P., Mauvy F., Grenier J.-C., Stevens Ph. // *Solid State Ionics.* — 2005. — 176. — pp. 2717—2725.
- 3.100 **Nishimoto S.** Properties of $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{NiO}_4$ cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / Nishimoto S., Takashi S., Kameshima Y., Matsuda M., Miyake M. // *J. Ceram. Soc. Jpn.* — 2011. — 119. — Pp. 246—250.
- 3.101 **Kaluzhskikh M.S.** High-temperature crystal structure and transport properties of the lay-ered cuprates Ln_2CuO_4 , Ln=Pr, Nd and Sm / Kaluzhskikh M.S., Kazakov S.M., Mazo G.N., Istomin S.Ya., Antipov E.V., Gippius A.A., Fedotov Yu., Bredikhin S.I., Liu Yi , Svensson G., Shen Z. // *J. Solid State Chem.* — 2011. — 184. — Pp. 698—704.
- 3.102 **Zheng K.** Evaluation of Ln_2CuO_4 (Ln: La, Pr, Nd) oxides as cathode materials for IT-SOFCs/ Zheng K., Gorzkowska-Sobas A., Swierczek K. // *Mater. Res. Bull.* — 2012. — 47. — Pp. 4089—4095.
- 3.103 **M. Mori**, T. Yamamoto, H. Itoh, T. Watanabe, (1997) *J. Mater. Sci.*, 32, 2423—2431.

- 3.104 **J.W. Fergus**, (2004) *Solid State Ionics*, 171, 1—15.
- 3.105 **J.W. Fergus**, (2005) *Mater. Sci. Eng. A*, 397, 271—283.
- 3.106 **W.Z. Zhu**, S.C. Deevi, (2003) *Mater. Sci. Eng. A*, 348, 227—243.
- 3.107 **Z.G. Yang**, J.S. Hardy, M.S. Walker, G.G. Xia, S.P. Simner, J.W. Stevenson, (2004) *J. Electrochem. Soc.*, 151, A1825—A1831.
- 3.108 **S.P. Jiang**, S. Zhang, Y.D. Zhen, (2005) *J. Mater. Res.*, 20, 747—758.
- 3.109 **B. Hua**, J. Pu, J.F. Zhang, F.S. Lu, B. Chi, L. Jian, (2009) *J. Electrochem. Soc.*, 156, B93—B98.
- 3.110 **X.B. Chen**, B. Hua, J. Pu, J. Li, L. Zhang, S.P. Jiang, (2009) *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 5737—5748.
- 3.111 **K. Eichler**, G. Solow, P. Otschik, W. Schaffrath, (1999) *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, 1101—1104.
- 3.112 **Z.G. Yang**, J.W. Stevenson, K.D. Meinhardt, (2003) *Solid State Ionics*, 160, 213—225.
- 3.113 **Y.S. Chou**, J.W. Stevenson, L.A. Chick, (2002) *J. Power Sources*, 112, 130—136.
- 3.114 **K.S. Weil**, (2006) *JOM*, 58, 37—44.
- 3.115 **K. Fujita**, T. Hashimoto, K. Ogasawara, H. Kameda, Y. Matsuzaki, T. Sakurai «Relation-ship between Electrochemical properties of SOFC cathode and composition of oxide layer formed on metallic interconnects» *Journal of Power Sources*, (2004) V.131, p. 270.
- 3.116 **E. Konysheva**, H. Penkalla, E. Wessel, J. Mertens, U. Seeling, L. Singheiser, K. Hilpert «Chromium Poisoning of Perovskite Cathodes by the ODS Alloy Cr₅Fe₁Y₂O₃ and the High Chromium Ferritic Steel Crofer22APU» *Journal of Electrochemical Society* (2006) V. 153 (4), pp. A765—A773.
- 3.117 **S.P. Jiang**, J.P. Zhang, X.G. Zheng «A comparative investigation of chromium deposition at air electrodes of solid oxide fuel cells» *Journal of European Ceramic Society* (2002) V. 22(3), pp. 361—373.
- 3.118 **Barelli L.**, Barluzzi E., Bidini G., Diagnosis methodology and technique for solid oxide fuel cells: A review, *International journal of hydrogen energy* 2013; 38: 5060—5074.
- 3.119 **Harumi Y.**, Tu H., Iwanschitz B., Mai A., Fundamental mechanisms limiting solid oxide fuel cell durability, *Journal of Power Sources* 2008; 182:400.
- 3.120 **Yousfi Steiner N.**, Hissel D., Mocoteguy P., Candusso D., Marra D., Pianese C., Application of fault tree analysis to fuel cell diagnosis, *Fuel Cells* 2012; 12:302.
- 3.121 **Marrony M.**, *Fuel Cells — Overview; Lifetime Prediction* 2009:297.
- 3.122 **Gazzarri J.I.**, Kesler O. Non-destructive elamination detection in solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 2007; 167:430.

- 3.123 **Gazzarri J.I.**, Kesler O., Electrochemical AC impedance model of a solid oxide fuel cell and its application to diagnosis of multiple degradation modes, *Journal of Power Sources* 2007; 167:100.
- 3.124 **Virkar A.V.**, A model for solid oxide fuel cell (SOFC) stack degradation. *Journal of Power Sources* 2007; 172:713.
- 3.125 **Lim H.**, Virkar A.V., A study of solid oxide fuel cell stack failure by inducing abnormal behavior in a single cell test. *Journal of Power Sources* 2008; 185:790.
- 3.126 **Gazzarri J.I.** Impedance model of a solid oxide fuel cell for degradation diagnosis. The University of British Columbia; 2007.
- 3.127 **Gazzarri J.I.**, Kesler O. Short-stack modeling of degradation in solid oxide fuel cells. Part I. Contact degradation. *Journal of Power Sources* 2008; 176:138—54.
- 3.128 **Malzbender J.**, Wakui T., Steinbrech RW. Deflection of planar solid oxide fuel cells during sealing and cooling of stacks. In: *Proceedings of the sixth European SOFC forum*, vol. 1; 2004. p. 329e38.
- 3.129 **Gatts T.J.**, Investigation of the heating and cooling of composite glass seals for SOFCs, Honors thesis, The Ohio State University, Department of Mechanical Engineering; 2008.
- 3.130 **Anandakumara G.**, Lib N., Vermac A., Singh P., Kim J.H., Thermal stress and probability of failure analyses of functionally graded solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 2010; 195:6659-70.
- 3.131 **Ivers-Tiffée E.**, Weber A., Herbst D., Materials and technologies for SOFC-components, *Journal of the European Ceramic Society* 2001; 2:1805.
- 3.132 **Barfod P.**, Mogensen M., Klemens T., Hagen A., Liu Y.L., Hendriksen P.V., Detailed characterization of anode supported SOFCs by impedance spectroscopy, *Journal of Electrochemical Society* 2007; 154:B371.
- 3.133 **Zhu W.Z.**, Deevi S.C., *Materials Research Bulletin* 2003; 38:957.
- 3.134 **Ledukhovskaya N.**, Frolova E., Strukov G., Matveev D. and Bredikhin S., Type of Current Collectors with Modified Near-Surface Layer, *ECS Transactions* 2009; 25(2):1523.
- 3.135 **Ledukhovskaya N.**, Frolova E., Korovkin E., Sinitsyn V. and Bredikhin S., Oxidation Behavior and Electrical Conductivity Between $\text{Ln}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ Cathode and Crofer 22 APU with Spinel Coatings, *ECS Transactions* 2009; 25(2):2829.
- 3.136 **Ledukhovskaya N.**, Frolova N., Strukov G. and Bredikhin S., Novel method of internal barrier layer formation for Cr diffusion to the surface of Crofer 22APU Interconnects, *Proceedings of 9th European Solid Oxide Fuel Cell Forum* 2010; 12:110.

- 3.137 **Iwata T.**, Characterization of Ni-YSZ anode degradation for substrate-type solid oxide fuel cells, *Journal of Electrochemical Society* 1996; 143:1521-1525.
- 3.138 **Iwata T.**, Kusunose N., Singhal S.C., Iwahara H., *The Electrochemical Society proceedings series*; 1993. Pennington, NJ.
- 3.139 **Simwonis D.**, Tietz F., Stover D., Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cell, *Solid State Ionics* 2000; 132:241-251.
- 3.140 **Klemensoe T.** Relationships between structure and performance of SOFC anodes. *Topsoe fuel cell*. Risø, Denmark: Technical University of Denmark, Risøe National Laboratory; 2005 (Ph.D. thesis).
- 3.141 **Quadackers W.J.**, Greinerb H., Htinsel M., Pattanaik A., Khannac A.S., Mallher W., Compatibility of perovskite contact layers between cathode and metallic interconnector plates of SOFCs, *Solid State Ionics* 1996; 91:55—67.
- 3.142 **S.P.S. Badwal**, R. Deller, K. Foger, Y. Ramprakash, J.P. Zhang, (1997) *Solid State Ionics*, 99, 297—310.
- 3.143 **Haart L.G.J.**, Neumann A., Menzler N.H., Vinke I.C., Is chromium poisoning of LSM cathodes avoidable? *The Electrochemical Society* 2011; 35:2027-33.
- 3.144 **Chen X.**, Zhe Y., Li J., Jiang S.P., Chromium deposition and poisoning in dry and humidified air at $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_{3-d}$ cathodes of solid oxide fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 2010; 35:2477-85.
- 3.145 **Chen X.**, Zhang L., Liu E., Jiang S.P., A fundamental study of chromium deposition and poisoning at $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}(\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_x)\text{O}_{3-d}$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) cathodes of solid oxide fuel cells, *Internal Journal of Hydrogen Energy* 2011; 36: 805-21.
- 3.146 **He H.**, Hill J.M., Carbon deposition on Ni/YSZ composites exposed to humidified methane, *Applied Catalysis A: General* 2007; 317:284-92.
- 3.147 **Chen T.**, Wang W.G., Miao H., Li T., Xu C., Evaluation of carbon deposition behavior on the nickel/yttrium-stabilized zirconia anode-supported fuel cell fueled with simulated syngas, *Journal of Power Sources* 2011; 196:2461-8.
- 3.148 **Lin Y.**, Zhan Z., Liu J., Barnett S.A., Direct operation of solid oxide fuel cells with methane fuel, *Solid State Ionics* 2005; 176:1827.
- 3.149 **Cheng J.G.**, Zha S.W., Huang J., Liu X.Q., Meng G.Y. Sintering behavior and electrical conductivity of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ powder prepared by the gel-casting process, *Mater. Chem. Phys.* 2003; 78:791.
- 3.150 **Cheng Z.**, Wang J.H., Choi Y.M., Yang L., Lin M.C., Liu M., From Ni-YSZ to sulfur-tolerant anode materials for SOFCs: electrochemical behavior, in situ characterization, modeling, and future perspectives. *Energy & Environmental Science* 2011; 4:4380-409.
- 3.151 **Geyer J.**, Kohlmüller H., Landes H., Stubner R., Investigation into kinetics of the Ni—YSZ cermet-anode of a solid oxide fuel cell, *Solid Oxide Fuel Cells* 1997; V:585.