Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Кафедра физики плазмы

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК
Руководитель ООП
д-р физ.-мат. наук, доцент
_____О.Н. Чайковская
*подпись*
«_8_» _июня_____ 2023 г.

# ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ КОМПОЗИТНЫХ КАТОДОВ С ОКСИДНЫМ КОЛЛЕКТОРОМ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОТЭ С ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ МЕМБРАНОЙ

Направление подготовки 03.03.02 Физика
Направленность (профиль) «Фундаментальна физика»

Куцева Александрина Константиновна

Руководитель ВКР
канд. техн. наук, доцент
_____А.В. Шипилова
*подпись*
«_8_» _июня_____ 2023 г.

Автор работы
студент группы № 051950
_____ А.К. Куцева
*подпись*
«_8_» _июня_____ 2023 г.

Томск – 2023

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Физический факультет

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель ООП
доктор физ.-мат. наук, доцент
_____ О. Н. Чайковская
*подпись*
«06» 02 2023 г.

ЗАДАНИЕ

по выполнению выпускной квалификационной работы бакалавра / специалиста /магистра обучающемуся

Куцевой Александрине Константиновне
*Фамилия Имя Отчество обучающегося*

по направлению подготовки Код Наименование направления подготовки, направленность (профиль) «Наименование образовательной программы»

1 Тема выпускной квалификационной работы
Исследование влияния функциональных слоев композитных катодов с оксидным коллектором на характеристики ТОТЭ с тонкопленочной мембранной

2 Срок сдачи обучающимся выполненной выпускной квалификационной работы:
а) в учебный офис / деканат – 8 июня 2023 б) в ГЭК – 8 июня 2023

3 Исходные данные к работе:
Объект исследования – Твердооксидный топливный элемент
Предмет исследования – LNF-SDC, LNF-YDB, LSCF
Цель исследования – сравнить эффективность работы ТОТЭ с LSCF катодом и с катодом на основе LNF

Задачи:
Раскрыть понятие топливного элемента, сравнить характеристики катодов с разными классами материалов и выявить наиболее перспективные

Методы исследования:
Изготовление единичных ячеек, тестирование при различных температурах, тестирование на стабильность работы в течение долгого времени

Организация или отрасль, по тематике которой выполняется работа, –
Физика Плазмы

4 Краткое содержание работы
Исследование влияния функциональных слоев композитных катодов с оксидным коллектором на характеристики ТОТЭ с тонкопленочной мембранной

Руководитель выпускной квалификационной работы
канд. техн.наук, ФФ, ТГУ / _____ / А.В. Шипилова
*должность, место работы* *подпись* *А. В. Шипилова*

Задание принял к исполнению
студент, ФФ, ТГУ / _____ / А.К. Куцева
*должность, место работы* *подпись* *А.К. Куцева*

# АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа бакалавра «ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ КОМПОЗИТНЫХ КАТОДОВ С ОКСИДНЫМ КОЛЛЕКТОРОМ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОТЭ С ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ МЕМБРАНОЙ» содержит 41 страницу печатного текста, 21 рисунок, 4 таблицы, 5 формул и 88 источника используемой литературы.

Ключевые слова: ТОТЭ, композитный катод, электрохимические характеристики

Цель работы: Исследование влияния состава функциональных слоев композитных катодов с оксидным коллектором на характеристики ТОТЭ с тонкопленочной мембраной.

В результате проведенных исследований был отработан способ нанесения функциональных и контактного слоев катодов на основе LNF обеспечивающий формирование однородной по толщине пористой структуры. Показано, что оптимальным, с точки зрения генерируемой ячейками мощности, является соотношение толщин ФКС/ККС 20 ± 5 мкм/35 ± 5 мкм. На ячейках ТОТЭ с несущим анодом, YSZ электролитом, GDC барьерным слоем и двухслойным композитным катодом на основе LNF чуть большие характеристики были получены для состава функционального слоя катода LNF–YDB. Исследования вольтамперных и мощностных характеристик ячеек ТОТЭ с композитными катодами на основе LNF продемонстрировали их эффективность как при кратковременных, так и в процессе длительных испытаний. Регистрируемые характеристики (плотность мощности, омическое и поляризационное сопротивления) ТОТЭ с композитными катодами на основе LNF не только не уступают, но при пониженных температурах (700–750°C) даже несколько превосходят характеристики, полученные для ТОТЭ с однослойным LSC катодом. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что композитные катоды на основе LNF являются перспективными и представляют конкурентоспособную альтернативу LSC катоду.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ ..... 3
ГЛАВА 1. ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ..... 5
1.1. Топливный элемент: классификация, структура, принцип действия ..... 5
1.2. Твердооксидный топливный элемент ..... 7
1.3. Основные компоненты ТОТЭ ..... 11
1.3.1 Анод ..... 12
1.3.2. Катод ..... 12
1.3.3. Электролит ..... 13
1.4 Конструкция ячейки ТОТЭ ..... 14
1.5. Методы изготовления. ..... 15
1.5.1. Метод пленочного литья ..... 15
1.5.2. Метод трафаретной печати ..... 17
1.5.3. Метод магнетронного напыления ..... 19
1.5.4. Метод одноосного прессования ..... 20
1.6. Перспективные направления развития ..... 21
Глава 2. Образцы, методы, экспериментальное оборудование ..... 24
Глава 3. Результаты ..... 29
3.1. Микроструктура катодных слоев ..... 29
3.2. Определение оптимальной толщины катодных слоев на основе LNF ..... 32
3.3 Электрохимические характеристики единичных ячеек ТОТЭ ..... 32
3.4 Испытания на долговременную стабильность ..... 35
ЗАКЛЮЧЕНИЕ ..... 39
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ ..... 40

# ВВЕДЕНИЕ

За последние несколько десятилетий технологическое и промышленное развитие достигло заоблачных высот во всем мире. Это приводит к высокому потреблению энергии, что вынуждает нас искать чистые, безопасные, доступные и устойчивые энергетические ресурсы. И, действительно, все различные отрасли науки по всему миру объединяются, чтобы найти такие источники. На протяжении многих лет для получения энергии используются источники на основе ископаемого топлива. Однако, в 1956 году М. Кинг Хабберт [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**] в своей гипотезе описал кривую для производства ископаемого топлива. Согласно его анализу, производство ископаемого топлива сначала увеличивается после открытия новых ресурсов и совершенствования методов добычи, достигает своего пикового значения, а затем, в конечном счете, снизится по мере истощения ресурсов. Более того, ископаемое топливо оказывает негативное влияние на изменение климата [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. По этим причинам огромные усилия исследователей на протяжении последних нескольких десятилетий направлены на поиск и развитие альтернативных источников энергии. Альтернативные источники энергии – это ресурсы, которые получают в результате использования энергии солнца, ветра, воды, геотермальной энергии, биомассы и др. Все они, в отличие от ископаемых видов топлива, являются возобновляемыми, поскольку не истощаются. К тому же они являются чистыми, доступными, высокоэффективными и безопасными [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. К альтернативной энергетике относится такое направление как водородная энергетика, основанная на использовании водорода или водородосодержащих соединений, для выработки энергии. Одним из наиболее эффективных устройств, вырабатывающих электричество при использовании в качестве топлива водорода, является твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ). В таком электрохимическом устройстве (ЭХУ) химическая энергия взаимодействия реагентов (топлива и окислителя) напрямую преобразуется в электрическую энергию в процессе электрохимической реакции. Благодаря тому, что из процесса исключены стадии преобразования одного вида энергии в другой, коэффициент полезного действия (КПД) топливного элемента (ТЭ) существенно превышает КПД двигателя внутреннего сгорания [**Ошибка! Источник ссылки не найден.–Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. По разным оценкам теоретический КПД ТЭ может достигать 60–70% [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**], в то время как двигатели внутреннего сгорания, дизели и тепловые электростанции имеют КПД не более 40% [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

Подобно батарее ТОТЭ состоит из двух электродов (анода и катода), разделенных электролитом. На электродах протекают электрохимические реакции. ТОТЭ является

высокотемпературным устройством, его рабочие температуры составляют 800–1000°C. Это ограничивает области применения данного устройства и сдерживает его распространение среди широкого круга потребителей. Кроме того, высокие рабочие температуры ТОТЭ влекут за собой ряд трудностей, связанных непосредственно с самим устройством. Очевидно, что такие высокие температуры ограничивают выбор материалов, используемых для изготовления ТОТЭ, процессы деградации идут с высокой скоростью, имеет место взаимодиффузия материалов электродов и электролита, в результате которой образуются непроводящие соединений, а также возникают механические напряжения, обусловленные различием коэффициентов термического расширения (КТР) отдельных функциональных слоев топливной ячейки (ТЯ) [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Решить указанные проблемы можно путем снижения рабочей температуры ТОТЭ. Однако этот шаг, в свою очередь, приведет к снижению эффективности ТЭ, поскольку скорости протекания электрохимических реакций в таких условиях существенно снижаются. В связи с этим, задача, связанная со снижением рабочей температуры до приемлемых величин при сохранении высокой эффективности ТОТЭ, является весьма актуальной.

В последнее время большое внимание уделяется разработке среднетемпературных (600–800°C) ТОТЭ с тонкопленочным электролитом, который формируется на несущем аноде или металлической основе. При этом важной остается проблема, связанная с повышением эффективности воздушного электрода – катода, поскольку именно он вносит существенный вклад в снижение эффективности ТОТЭ при низких рабочих температурах. Это происходит потому, что скорость протекания реакции восстановления кислорода на катоде со снижением рабочей температуры резко снижается [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Применение в качестве катодов материалов со смешанной электрон–ионной проводимостью, например, $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSFC) позволяет повысить их эффективность в среднетемпературном диапазоне [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. В недавних работах [**Ошибка! Источник ссылки не найден.–Ошибка! Источник ссылки не найден.**] продемонстрирована перспективность применения нового класса катодных материалов на основе $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ (LNF) для среднетемпературных ТОТЭ. В данной работе единичные ячейки ТОТЭ на несущем NiO–YSZ аноде с тонкопленочным YSZ электролитом и композитными LSFC–SDC или LNF катодами были изготовлены и исследованы. Целью работы являлось исследование влияния состава функциональных слоев композитных катодов с оксидным коллектором на характеристики ТОТЭ с тонкопленочной мембраной. Для достижения поставленной цели решались задачи, связанные непосредственно с формированием катодных слоев, исследованием их микроструктуры и фазового состава, проведением сравнительных испытаний

характеристики ТОТЭ и изучением возможности повышения удельных характеристик ТОТЭ за счет использования нового класса композитных катодных материалов с оксидным коллектором.

# ГЛАВА 1. ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

## 1.1. Топливный элемент: классификация, структура, принцип действия

ТЭ представляет собой электрохимическое устройство, в котором химическая энергия топлива посредством электрохимических реакций преобразуется в электрическую энергию [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Благодаря прямому преобразованию химической энергии топлива в электрическую энергию, эффективность данных устройств достаточно высока. ТЭ – это электрохимическая ячейка, которая состоит из двух электродов и электролита, что делает его схожим с обычной гальванической батареей. Однако между этими двумя устройствами имеются принципиальные различия. Основное из них заключается в том, что в процессе работы ТЭ материалы электродов не расходуются, реагенты (топливо и окислитель) подводятся к ТЭ из вне. Генерация электроэнергии начинается в момент подачи реагентов и заканчивается одновременно с прекращением их подвода. В качестве топлива может использоваться чистый водород или водородосодержащие смеси. В роли окислителя, как правило, выступает воздух или кислород.

Существуют различные типы ТЭ. Их принято классифицировать по типу используемого электролита, рабочей температуре, по виду преобразования углеводородного топлива (ТЭ с внутренней или внешней конверсией), а также по исходным веществам электродных реакций (водород – кислородные, метано – кислородные и др.). В зависимости от типа материала, используемого для изготовления электролита, выделяют следующие основные типы ТЭ [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]:

1. щелочной топливный элемент (ЩТЭ);
2. фосфорно–кислотный ТЭ (ФКТЭ);
3. расплавкарбонатный ТЭ (РКТЭ);
4. твердооксидный ТЭ (ТОТЭ);
5. ТЭ с протонообменной мембраной (ТПТЭ);

В свою очередь тип используемого электролита, определяет рабочую температуру ТЭ. Так ЩТЭ и ТПТЭ работают при температурах от комнатной до 250°С, и они относятся к низкотемпературным ТЭ. К среднетемпературным относят ФКТЭ с рабочей температурой 160–250°С. Самые высокие рабочие температуры у РКТЭ (600–700°С) и ТОТЭ (800–1000°С).

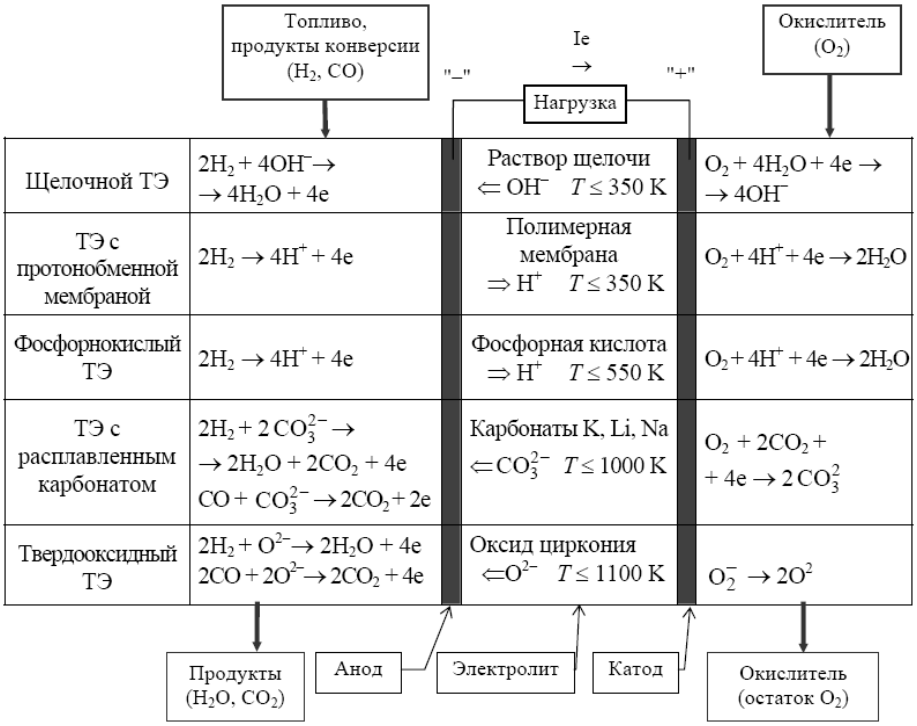



Рисунок 1.1 – Классификация топливных элементов по типу используемого электролита и основные электродные процессы [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

Среди всех типов ТЭ наиболее перспективными и активно развивающимися являются ТПТЭ и ТОТЭ. Каждый из этих двух типов ТЭ имеет свои преимущества и недостатки, а также области применения, поэтому в своем развитие они не составляют конкуренцию друг другу. Основой ТПТЭ является тонкая полимерная пленка, представляющая собой электролит. Для работы устройства применяется водородное топливо, преимущественно чистый водород для предотвращения отравления полимерной мембраны различными примесями, и кислород из воздуха. Рабочая температура элемента, как правило, не превышает 80°С. Мощность, генерируемая такими устройствами, обычно варьируется от 0,05 до 250 кВт. Такие рабочие условия делают ТПТЭ пригодным для использования его в качестве средства портативной и мобильной электрогенерации, на транспортных средствах (автомобилях, летательных аппаратах) в качестве самостоятельных или вспомогательных энергетических установок, в телекоммуникационных системах (ретрансляторы, сотовая связь и т.п.) и др. К основным недостаткам ТПТЭ относят необходимость использования чистого водорода и платиновых катализаторов, что существенно повышает затраты.

ТОТЭ самые высокотемпературные и высокомощные (генерируемая мощность от 1 кВт до мВт) из всех типов ТЭ. Благодаря высокой рабочей температуре нет

необходимости в использовании платиновых катализаторов и чистого водорода. Отработанное тепло может быть переработано для получения дополнительной электроэнергии, что позволяет повысить КПД устройства до 70%. Использование твердых материалов для изготовления ТОТЭ позволяет реализовывать бесконечное многообразие форм и размеров элементов в зависимости от целей применения (портативные переносные изделия мощностью 2–300 Вт, стационарные источники энергии мощностью 1 кВт –10 мВт, для транспорта 10 кВт – 5 мВт, для подводных лодок 0,3 – 2 мВт) [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Поэтому основной областью их применения являются средние и крупные энергетические секторы. К достоинствам ТОТЭ можно отнести использование безплатиновых катализаторов, отсутствие жидких компонентов в структуре ТЭ, отсутствие необходимости использования чистого водорода, низкие электродные поляризации и соответственно высокие плотности тока, генерируемое наряду с электроэнергией высокопотенциальное тепло, которое можно использовать в газовой турбине [17]. Основными недостатками ТОТЭ являются высокая рабочая температура и, как результат, длительный выход на рабочий режим, непереносимость к содержанию серы, а также высокая стоимость устройства. Поэтому на протяжении последнего десятилетия в области развития данных устройств наметилась тенденция, направленная на снижение рабочих температур ТОТЭ до приемлемых величин 600–800°C. При этом снижение температуры не должно сопровождаться ухудшением характеристик ТЭ.

## 1.2. Твердооксидный топливный элемент

ТОТЭ — это топливные элементы на основе керамики, которые работают при высокой температуре (обычно 800–1000°C) и считаются одними из наиболее эффективных ТОТЭ, разработанных во всем мире [18]. В ТОТЭ твердый электролит помещен между двумя пористыми электродами, т.е. анодом и катодом (рисунок 1.2). Многослойную структуру, состоящую их анода, электролита и катода, называют мембранно–электродным блоком (МЭБ). Принцип работы ТОТЭ может быть пояснен с помощью рисунка 1.3. Топливо ($H_2$) подается со стороны анода, в то время как кислород или воздух поступает со стороны катода. Принцип работы ТОТЭ основан на окислении топлива и восстановлении кислорода, которые происходят на аноде и катоде, соответственно [19]. В частности, когда газообразный кислород попадает на границу раздела катод/электролит, атомы кислорода вступают в реакцию со свободными электронами в катоде, образуя заряженные ионы кислорода. Затем эти ионы кислорода проходят через электролит к аноду, где вступают в реакцию с окисленным топливом. Эта реакция приводит к высвобождению электронов и получению чистой воды в качестве

побочного продукта. Наконец, электрическая энергия вырабатывается за счет потока этих электронов по внешнему проводу, и вода отводится из зоны реакции [[19], [20], [21]].

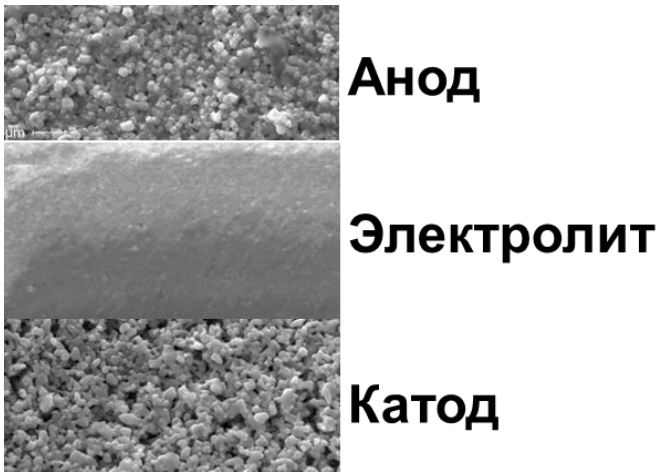



Рисунок 1.2 – Микроструктура поперечного излома ячейки ТОТЭ.

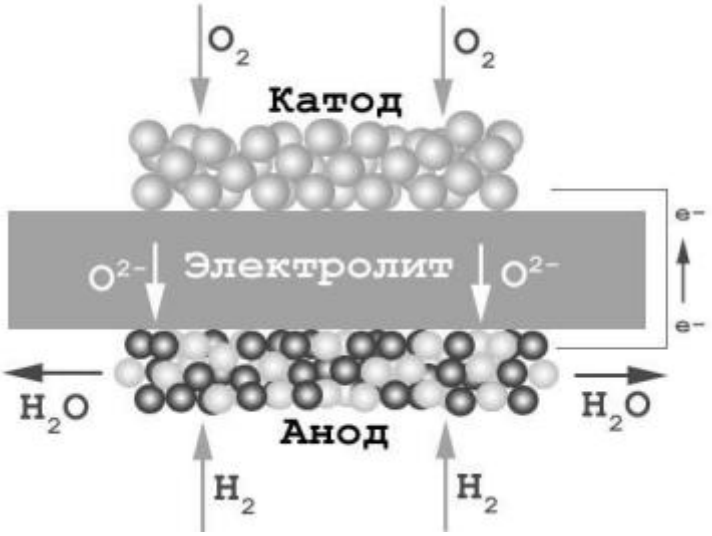



Рисунок 1.3 – Схема и принцип работы ТОТЭ [22]

Ниже приведены электродные реакции при использовании в качестве топлива и окислителя водород и кислород, соответственно.

Реакция на катоде:

$$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-} \quad (1)$$

Уравнение (1) можно представить в обозначениях Крёгера–Винка как:

$$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- + V_O^{\cdot\cdot} \leftrightharpoons O_O^{\times} \quad (2)$$

где $V_{\ddot{O}}$ представляет собой вакантное место кислорода, а за $O_O^x$ обозначен ион оксида, находящийся на выделенном ему месте кислорода в оксидной подрешетке. Как видно из приведенных выше уравнений, для протекания реакции восстановления

кислорода с использованием оксидных ионов должны выполняться три основных требования: присутствие кислорода, присутствие электронов и диффузия оксидных ионов от места реакции на катоде к электролиту. Очевидно, что материал электрода (катода) должен обладать высокой электронной проводимостью, тогда как материал твердого электролита должен проявлять высокую ионную проводимость для замыкания цепи и поддержания нейтральности заряда. Кроме того, материал электрода должен быть пористым, чтобы облегчить проникновение газа в месту протекания реакции. Таким образом, реакция протекает на трехфазной границе, то есть в тех местах, где соприкасаются электрод, электролит и присутствует газ–окислитель. Оксидные ионы движутся через электролит, и в то же время кислородные вакансии – точечные дефекты в оксидной подрешетке, где обычно занятая кислородная позиция остается вакантной – мигрируют со стороны анода в сторону катода через ионпроводящий электролит [23]. Ионы кислорода, продуффундировавшие на сторону анода, вступают в реакцию с топливом.

На анодной стороне протекает следующая реакция:

$$H_2 + 2O^{2-} \rightarrow H_2O + 4e^- \quad (3)$$

Анод, являясь хорошим электронным проводником, переносит электроны, образовавшиеся в результате реакции, во внешнюю цепь. Суммарная реакция, протекающая в ТОТЭ, может быть записана в виде:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + \text{электричество} + \text{тепло} \quad (4).$$

Для получения максимальной выходной мощности электролит должен проводить ионы, но блокировать электроны. Движущей силой всех писанных выше электрохимических процессов является возникающий в электролите градиент концентрации ионов кислорода, или парциального давления кислорода ($P_{O2}$), или химического потенциала кислорода. Когда к ячейке не подключена электрическая нагрузка, то есть ток через внешнюю цепь не течет, разность потенциалов между двумя электродами определяется уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \quad (5),$$

где $E°$ – обратимое напряжение при нормальном давлении, $R$ – универсальная газовая постоянная, $T$ – температура, $F$ – постоянная Фарадея, $P_i$ – парциальное давление $i$–й компоненты ($H_2$, $O_2$ или $H_2O$). Однако значения напряжения (так называемое напряжение разомкнутой цепи (НРЦ)), полученные из уравнения Нернста и экспериментальных данных отличаются. Из уравнения (5) следует, что НРЦ будет изменяться при изменении состава газа. Однако в экспериментах было обнаружено, что

НРЦ также меняется при изменении расхода топлива. Разница между экспериментальным и рассчитанным по уравнению Нернста значением НРЦ в основном связана с электронной проводимостью электролита. Когда электролит изготовлен из материала, обладающего смешанной ионной и электронной проводимостью, электрический ток может протекать через электролит даже в условиях разомкнутой цепи. Теоретическое значение НРЦ, вычисленное из уравнения Нернста для единичной ячейки ТОТЭ с электролитом, обладающим чисто ионной проводимостью, который работает в атмосфере чистого водорода и кислорода в условиях разомкнутой внешней цепи, составляет 1.01 В при температуре 800°С [24]. Когда внешняя цепь замыкается, то рабочее напряжение ТЭ оказывается меньше теоретического значения. Это связано с наличием потерь внутри ТЭ [25]. Отклонение потенциала электрода от равновесного значения называется поляризацией, а величина этого отклонения – перенапряжением. Выделяют три основных вида потерь в ТОТЭ: активационную, омическую и концентрационную поляризацию (рисунок 1.4). В зависимости от величины плотности тока, от материалов электродов и электролита, от конструкции ТЭ и его рабочей температуры будет наблюдаться преобладание того или иного вида потерь [26].

Рисунок 1.4 – Типичный вид теоретической и реальной поляризационной кривой [27].

Из кривой зависимости напряжения от плотности тока, приведенной на рисунке 1.4 видно, что при малых значениях плотности тока преобладают активационные потери, отвечающие за эффективность протекания электродных реакций и прежде всего реакции восстановления кислорода на катоде. В результате такой реакции в молекуле кислорода происходит разрыв прочной двойной связи, и вакантные позиции твердого оксида заполняются ионами кислорода [28]. Следует отметить, что реакции

окисления/восстановления осуществляется не мгновенно, а с конечной скоростью. А для того чтобы перенести электроны на окисленные соединения с заданной скоростью (т.е. при данной плотности тока), необходимо преодолеть энергетический барьер, который называется энергией активации электродной реакции. Эту энергию поставляет приложенный электрический потенциал.

Когда электродные реакции запущены, носители зарядов производятся в большом количестве, в области средних значений плотностей тока основной вклад в поляризацию вносит омическое сопротивление, которое обусловлено электросопротивлением материалов ТОТЭ и изменяется в соответствии с законом Ома [29]. Общее сопротивление ячейки включает в себя сопротивление электродов и электролита, токосъемников и токоподводов системы, а также контактное сопротивление.

По мере увеличения плотности тока, скорости протекания реакций окисления кислорода и восстановления водорода становятся существенными, и требуется все большее количество газовых реагентов, подводимых к реакционным зонам на топливном и воздушном электродах. Недостаточное количество реагентов в реакционных зонах будет проявляться появлением диффузионных ограничений (концентрационные потери).

В высокотемпературных топливных элементах таких, как ТОТЭ, наибольший вклад в потери вносит концентрационная поляризация, в то время как потери связанные с активацией чаще всего имеют небольшую величину. Все перечисленные виды потерь могут быть снижены. Для этого необходимо улучшать свойства компонент МЭБ, делать их микроструктуру более совершенной, создавать материалы с повышенной кинетикой обмена и высокими транспортными свойствами [30]. Поэтому очевидно, что тип используемого материала, а также методы изготовления слоев МЭБ будут в значительной степени определять эффективность работы ТОТЭ [31].

Максимальная мощность, генерируемая единичным ТОТЭ, не ограничена определенным значением. Эффективность устройства будет зависеть и от качества электролита, величины его ионной проводимости, эффективности электродов и, в частности, от скорости протекания реакции окисления кислорода на катоде. Тем не менее, единичный ТОТЭ самостоятельно может производит ограниченное количество электроэнергии. Для увеличения генерируемой мощности отдельные ячейки последовательно или параллельно соединяют между собой, формируя так называемые сборки или стеки [32]. Такие устройства, как ТОТЭ, могут работать и в обратном режиме – в режиме электролизера. В этом случае используя электрическую энергию можно из воды производить водород [33].

## 1.3. Основные компоненты ТОТЭ

Как описано ранее, ТОТЭ состоит из трех основных компонентов: анода, катода и электролитов. Для эффективной выработки электроэнергии эти компоненты должны обладать определенными свойствами, такими как превосходная физическая и химическая стабильность, химическая совместимость друг с другом, высокая механическая прочность, адекватное тепловое расширение для предотвращения растрескивания элемента и низкая стоимость [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Ниже приведены наиболее широко используемые материалы для изготовления многослойной структуры МЭБ ТОТЭ и некоторые из наиболее важных свойств этих компонентов.

### 1.3.1 Анод

Окисление или сгорание топлива происходит на стороне анода. Таким образом, анод должен обладать высокой электрокаталитической активностью в реакции окисления топлива и достаточной каталитической активностью для риформинга углеводородов. Материалы для анода должны обладать следующими свойствами[34]: высокая каталитическая активность к электродной реакции, химическая и термическая стабильность во всем интервале рабочих температур, высокая электронная проводимость, устойчивость к циклическим процессам окисления и восстановления, совместимость с материалом электролита по коэффициенту термического расширения (КТР), высокая пористость и развитая поверхность для увеличения протяженности трехфазной границы и доставки реагентов непосредственно в зону реакции. Обычно анодные материалы изготавливают на основе металл–керамических композитов Ni/YSZ. В данном соединении никель отвечает за электронную проводимость, а материал электролита YSZ – за ионную составляющую проводимости и создание пористой структуры. Чаще всего анод изготавливается двухслойным. Прилегающий к электролиту функциональный слой содержит больше YSZ и отвечает за протекание химических реакций. Второй слой содержит больше никеля и является токосъемным [35].

### 1.3.2. Катод

Восстановление газообразного кислорода, в результате которого образуются ионы кислорода, происходит на катоде. Таким образом, катод должен проявлять высокую каталитическую активность в отношении реакции восстановления газообразного кислорода [36, 37]. Подобно аноду, катод должен обладать достаточной пористостью для облегчения потока газообразного кислорода и превосходной химической совместимостью с другими компонентами топливного элемента. В ТОТЭ в качестве катода обычно используются материалы на основе перовскита, такие как манганит лантана,

легированный стронцием (LSM). LSM обладает высокой проводимостью (~100 с/см$^{-1}$ при 600°C) и сопоставимым коэффициентом теплового расширения с электролитом YSZ [38].

Требования к катодным материалам аналогичны анодным [39]. Стандартными катодными материалами являются композиты на основе LSM ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$) и LSC( $La_{1-x}Sr_xCo_{3-\delta}$) с добавлением материала электролита. LSM обладает низкой ионной проводимостью, поэтому основные характеристики материала (сопротивление, скорость катодной реакции) определяются протяженностью трехфазной границы [40]. С другой стороны, он проявляет хорошую химическую стабильность к большому числу твердых электролитов, в связи с чем является основным материалом при изготовлении катодов [41]. LSC обладает как электронной, так и ионной проводимостью, вследствие чего реакция восстановления кислорода может происходить на поверхности материала. Критическими недостатками данного материала являются реакционная способность по отношению к диоксиду циркония и высокий КТР. Данные проблемы могут быть решены, например, использованием подслоя GDC [42]. Аналогично аноду, катод содержит функциональный и токосъемный слои.

### 1.3.3. Электролит

Поскольку основной функцией электролита является транспорт ионов кислорода от катода к аноду, блокирование переноса электронного заряда между ними, а также предотвращение прямого смешивания топлива и окислителя с целью недопущения его прямого сгорания, он должен обладать следующими свойствами: высокой ионной проводимостью, пренебрежимо малой электронной, а также высокой газовой плотностью для разделения газовых пространств топлива и окислителя [43]. Одним из материалов для изготовления электролитов является YSZ ($Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$). Допирование оксида циркония оксидом иттрия приводит к появлению кислородных вакансий и, следовательно, высокой кислород–ионной проводимости (0.16 См/см при 1000 ◦C) [44]. Также наблюдается стабилизация кубической фазы материала на всем диапазоне рабочих температур [45]. Отличительным преимуществом YSZ является стабильность в восстановительных условиях, в связи с чем он используется как основной материал электролита. К основным недостаткам можно отнести низкую проводимость при температурах ниже 800°C и высокую реакционность со многими катодными материалами.

Еще одним электролитическим материалом является GDC ($Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$). Допированный оксид церия обладает высокой ионной проводимостью, низкой реакционной способностью по отношению к электродным материалам [46], а также является катализатором окисления $CH_4$ и CO. Однако допированный $CeO_2$ проявляет низкую стабильность по сравнению с YSZ в восстановительных условиях, при

температурах выше 600°C у него появляется значительная электронная проводимость в условиях пониженного давления кислорода, которая приводит к снижению рабочего потенциала. В связи с этим GDC в основном используется в качестве тонкой прослойки между катодом и электролитом на основе YSZ. Введение в структуру ТЭ такого тонкого промежуточного слоя позволяет подавлять диффузию катионов и химические реакции между материалами, а также увеличивает зону электрохимической реакции.

## 1.4 Конструкция ячейки ТОТЭ

Два типа конструкции ячеек ТОТЭ, которые были широко изучены за последнее десятилетие с целью изготовления высокоэффективных и долговечных ТОТЭ, — это планарная я и трубчатая конструкция.

Существуют основные категории планарных ячеек, которые являются самоподдерживающимися и поддерживаемыми извне. Внешняя поддерживаемая структура — это когда единичная ячейка выполнена в виде тонких слоёв на пористой подложке межкомпонентного соединения. Самоподдерживающаяся структура — это когда один из компонентов выступает в качестве опоры ячейки. Конструкция самонесущего планарного элемента может быть: анодной, катодной, электролитной. Материал основы делают толще по сравнению с двумя другими компонентами. Например, в ТОТЭ анод–поддерживающей конструкции роль жесткой несущей основы выполняет анод. Для обеспечения достаточной жесткости будущей конструкции его толщина несущего анода составляет около 500–700 мкм. Также распространена конструкция ТОТЭ с поддерживающим электролитом. Толщина электролита в этом случае также составляет сотни микрон. Катодный электрод также может использоваться в качестве несущей основы, однако данная конфигурация реализуется на практике достаточно редко. Анод–поддерживающая конструкция ТОТЭ является предпочтительной, поскольку в этом случае толщина слоя электролита может быть существенно снижена (до единиц или десятков микрон), по сравнения с подходом, когда электролит используется в качестве основы. А снижение толщины электролита позволяет в разы уменьшить омическое сопротивление ТЭ и, как результат, эффективность устройства повышается. Еще одной весьма популярной конструкцией ТОТЭ является конструкция на несущей металлической основе. В этом случае пористая металлическая пластина используется как жесткая основа, на которой затем последовательно формируются все слои МЭБ. На рис. 1.5 представлена конструкция анода, электролита, катода и ТОТЭ на пористой подложке/металлической подложке.

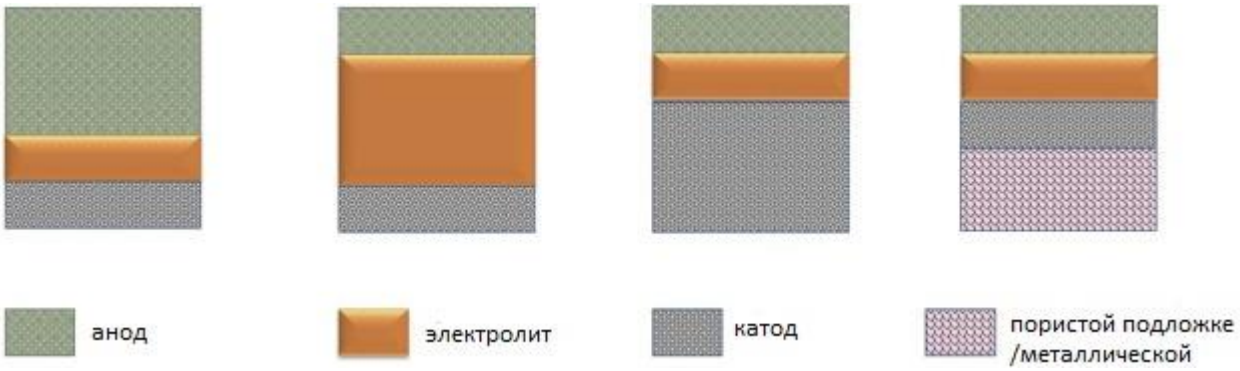



Рис. 1.5 – Различные конфигурации ТОТЭ: анод–поддерживающая; электролит–поддерживающая; катод–поддерживающая и на несущем металле (слева направо).

## 1.5. Методы изготовления.

Методы изготовления ТОТЭ делятся на две группы. Первая группа предполагает формирование компонентов ячейки из порошка (в том числе порошка композитного) и последующее спекание при повышенных температурах. К данной группе методов относятся пленочное литье и одноосное прессование. Вторая группа предполагает процесс осаждения керамических частиц на подложку. Данные методы более сложные, они состоят из химических и физических процессов, которые напрямую влияют на формирование требуемого слоя на подложке, зачастую они предполагают использование более дорогого оборудования из–за необходимости создания вакуума. К данной группе методов относятся трафаретная печать, электрохимическое осаждение из газовой фазы, центрифугирование (spin coating), золь–гель осаждение, лазерное осаждение, магнетронное напыление, плазменное распыление, спрей–пиролиз, электрофоретическое осаждение, лазерное осаждение, электростатическое осаждение из паров и др.

Также все методы можно разделить на две большие группы: коллоидные методы и вакуумные методы. К наиболее часто применяемым коллоидным методам относятся пленочное литье [47,51], трафаретная печать [48–49], электрофоретическое осаждение [50,52]. К наиболее распространенным используемым вакуумным методам относят магнетронное напыление [53].

### 1.5.1. Метод пленочного литья

Формирование подложки (в случае анод–поддерживающих ТОТЭ – анода) является первой технологической процедурой в цикле изготовления единичного ТОТЭ. Требование к спеченной подложке следующие: плоскостность, отсутствие сквозных дефектов (пор, трещин, включений), а также механическая прочность, сохраняющаяся во время изготовления и работы ТОТЭ, и газопроницаемость [54].

Литье на движущуюся ленту (tape casting) [55] является методом коллоидного формирования плоских керамических изделий заданной геометрической формы и размера. Схематично он изображен на рисунке 5.

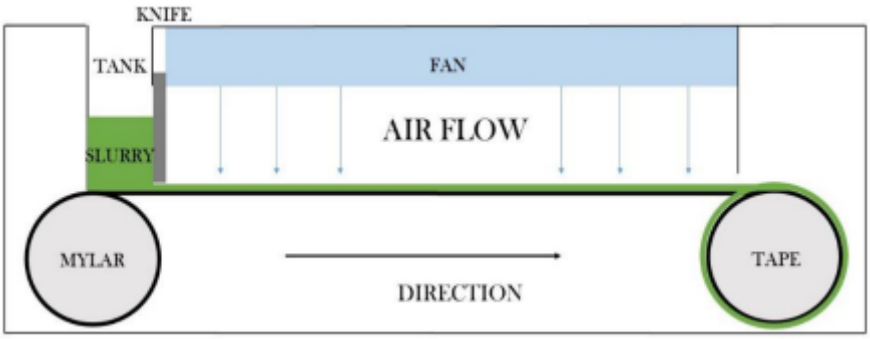



Рисунок 1.6 – Схематичное изображение процесса литья на движущуюся ленту. Slurry – суспензия на основе керамических порошков, mylar – несущая ПЭТФ (полиэтилентерефталат) пленка, tank – резервуар для суспензии, knife – ракельный нож, регулирующий толщину получаемой сырой ленты, fan – вентилятор, air flow – потоки воздуха. Направление движения несущей ПЭТФ пленки – слева направо.

Процесс начинается с изготовления суспензии. Состав суспензии и процедура её изготовления являются важными параметрами при литье ленты. Органические суспензии и суспензии на водной основе – два основных типа суспензий, применяемых в литье. Суспензия на органической основе состоит из исходных порошков, связующего, которым чаще всего выступает поливинилбутираль – PVB, диспергирующего агента (чаще рыбий жир, поливинилпиролидон – PVP), пластификатора (полиэтиленгликоль, дибутилфталат) и растворителей (толуол, бутанол, этанол, метилэтилкетон, изопропиловый спирт) или их смесей. В случае изготовления анодной подложки для среднетемпературных ТОТЭ в суспензию добавляется порообразователь.

В водных суспензиях в качестве растворителя всегда выступает вода. В водных суспензиях также присутствуют связующее (в том числе стирол–акриловые полимеры), диспергирующий агент (например, полиакрилат аммония) и различные поверхностно–активные вещества (ПАВы). В такие суспензии добавляются агенты, препятствующие образованию пены во время предварительного перемола керамических порошков.

Гомогенизация суспензии проходит в две и более стадий, каждая из которых длится от 24 часов и осуществляется с использованием циркониевых мелющих тел. Если требуется предварительный сухой помол исходных порошков, он осуществляется от 4 до 8 часов.

Готовая суспензия подается в литьевую коробку, при начале движения из–под ножа выходит несущая ПЭТФ–пленка (полиэтилентерефталат) с находящейся на ней суспензией. По мере её продвижения происходит контролируемое высыхание до образования сырой ленты. Толщина получаемой сырой ленты контролируется высотой ракеля над несущей подложкой и скоростью движения ленты. Чем толще сырая лента, тем сложнее получить бездефектную структуру. Связано это с тем, что при достаточно больших толщинах (более 600 мкм) сложно обеспечить равномерное подсыхание ленты, из–за чего могут образовываться трещины. Таким образом, для получения керамической структуры большой толщины используется ламинирование [54–57] – необходимая толщина достигается путем набора нескольких сырых листов заданной толщины.

Метод пленочного литья известен своей универсальностью. Он подходит для получения сырых лент из любых оксидных, металлических, стекольных систем. Толщина получаемой керамики варьируется от нескольких десятков микрометров до единиц миллиметров. При освоении методики для нового материала необходимо провести поисковые работы по подбору органических компонентов и выявлению их оптимальных соотношений в суспензии.

### 1.5.2. Метод трафаретной печати

Метод трафаретной печати активно используется для изготовления единичных ТОТЭ [48–49]. Метод трафаретной печати относят к коллоидным методам, поскольку он предполагает использование пасты, содержащей частицы композитного материала, помещенные в органическую матрицу, которую наносят на несущую подложку. На первой стадии происходит перемешивание порошков со связующим и растворителем с использованием мелющих тел. Гомогенизация таких паст происходит в планетарных миксерах: в процессе перемешивания происходит равномерное распределение порошка в объеме.

Процесс изготовления керамического слоя методом трафаретной печати представлен на рисунке 1.7.

Рамка с необходимыми геометрическими параметрами (плетение сетки, толщина нити и пр.) помещается над подложкой, на край сетки наносят пасту. Сначала при помощи ракеля пасту наносят равномерно по всей площади сетки. Затем при помощи того же ракеля или шпателя (в зависимости от используемого принтера) с приложением большего усилия распределенная по трафарету паста выдавливается на поверхность подложки.

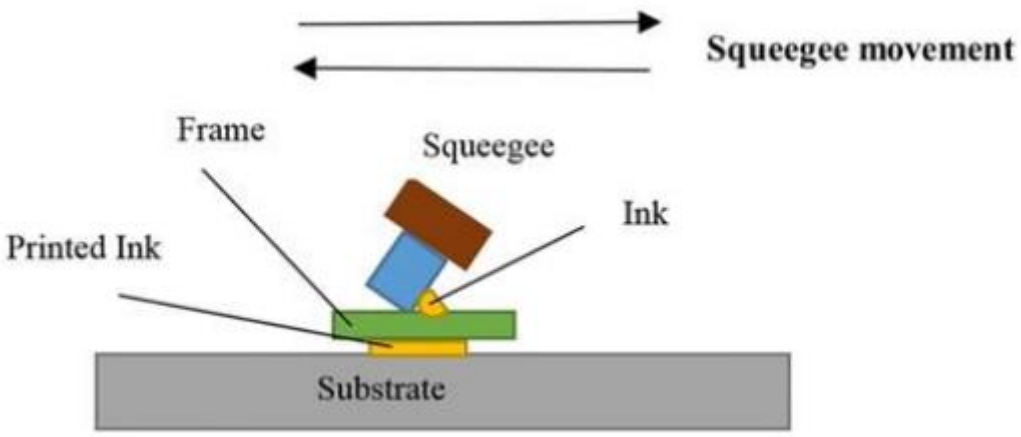



Рисунок 1.7 – Схематичное представление метода трафаретной печати [58]. Printed ink – нанесенная паста, Frame – трафарет, Substrate – подложка, Squeegee – ракель, Ink – паста для печати.

Количество твердого компонента в пасте зависит от размера частиц и их физико–химической природы, обычно не превышает 50 об. %. Это связано с реологическими свойствами пасты и, как следствие, с качеством получаемого слоя.

В связи с данной особенностью, этот метод хорошо подходит для создания пористых слоев (катода и анода). Для создания же тонких газоплотных слоев необходимо проводить дополнительные исследования. Например, Zhao и соавторы обнаружили, что для получения плотных пленок SDC на анодной SDC–NiO подложке необходимо семь или более нанесений, поскольку паста, подходящая для получения тонкого слоя, содержала 40 мас. % порошка SDC, но такого низкого содержания твердой фазы электролита в пасте не хватало для получения газоплотного слоя при однократном нанесении [59].

Ried и соавторы изучали влияние вязкости пасты на двух типах порошков 8YSZ [60]. Во время подготовки пасты каждый порошок электролита смешивали с двумя различными диспергаторами (Solsperse 3000 и поливинилпиролидон), двумя разными органическими полимерными связующими (поливинилбутираль, PVB): PVB B30H и PVB B20H, и терпинеолом в качестве растворителя. Слои электролита 8YSZ были получены методом трафаретной печати на аноде Ni/8YSZ. Их исследование показало, что оба вида паст, которые содержали 0,1 мас. % и 0,25 мас. % PVB (B30H), имели низкую вязкость и были пригодны для трафаретной печати. Между тем, паста с диспергатором Solsperse 3000 демонстрировала низкую вязкость при скоростях сдвига >10 с $^{-1}$ и показывала дилатантное поведение (увеличение вязкости суспензии при увеличении скорости) по сравнению с пастой, в составе которой был другой диспергатор. Было обнаружено, что дилатантное поведение позволяет частицам свободно перемещаться в суспензии, не

прерывая связь в гибкой цепочке. Кроме того, было обнаружено, что связующее PVB (B30H) лучше устраняет дефекты сегрегации в слоях, чем PVB (B20H) связующее.

Механические дефекты в пленках ТОТЭ, изготовленных методом трафаретной печати, можно свести к минимуму, используя подходящую твердую загрузку в пасте. Например, Ried с соавторами в своих исследованиях обнаружили, что твердая загрузка в 45 об. % и 50 об. % пригодна для паст с микро– и наноразмерными порошками 8YSZ [60]. В двух случаях в качестве связующего использовался PVB (B30H). В результате в пленках было меньше изгибов и трещин, чем можно было ожидать из–за несоответствия усадки между анодом и электролитом.

### 1.5.3. Метод магнетронного напыления

Магнетронное напыления является одной из разновидностей физического газофазного осаждения. Во многих случаях тонкие пленки, изготовленные данным методом, превосходят по своим характеристикам пленки, созданные другими вакуумными методами. Основным преимуществами данного метода являются возможность нанесения тонких пленок сложного состава, многослойных пленок, возможность покрытия подложки большой площади с высокой однородностью и требуемой плотностью.

Для магнетронного напыления необходимы мишень, состоящая из требуемого материала, и подложка, на которой происходит образование тонкого слоя. Магнетронный разряд создает высокоэнергетичные ионы, которые бомбардируют мишень. Вследствие этого происходит её распыление. Выбитые из мишени частицы осаждаются на подложке в виде пленки. Особенностью магнетронного напыления, в отличие от других методов физического осаждения, является тот факт, что магнитное поле, направленное параллельно катоду, ограничивает движение вторичных электронов в окрестностях катода, данное обстоятельство достигается определенным расположением магнитов под мишенью: один полюс располагается на центральной оси мишени, а второй образован из кольца магнитов вокруг внешнего края мишени. Захват электронов, таким образом, значительно увеличивает вероятность ионизирующего взаимодействия электронов с атомами по сравнению со случаем отсутствия магнитного поля–ловушки. Интенсивная ионизация в области магнитной ловушки увеличивает поток бомбардирующих мишень ионов и тем самым увеличивает поток распыленных атомов на подложку.

Существуют различные виды магнетронного напыления: на постоянном токе, на переменном токе или в импульсном режиме, в свою очередь, напыление на переменном токе зависит от диапазона используемых частот. В [61] было отмечено, что импульсные методы нанесения пленок обладают преимуществами: они характеризуются повышенной скоростью осаждения пленок и сниженным количеством образующихся во время

напыления дефектов, в связи с чем в настоящее время они чаще применяются для формирования слоев ТОТЭ.

Напыление тонких пленок 8YSZ и GDC электролитов на несущую анодную подложку происходит путем распыления металлических мишеней–катодов состава Zr/Y (84/16 ат. %) и Ce/Gd (90/10 ат. %) соответственно, в атмосфере аргон–кислорода.

Формирование пленки электролита с помощью метода магнетронного напыления позволяет формировать плотные тонкие слои (0,5 – 5 мкм) на анодной подложке без необходимости в последующем высокотемпературном спекании и возможностью доведения образца до рабочего состояния в процессе выхода ТОТЭ на рабочий режим [61].

К недостаткам магнетронного напыления можно отнести относительно высокую стоимость оборудования, высокую энергоемкость процесса, низкую скорость роста пленки по сравнению с коллоидными методами, а также по сравнению с методом «холодного» аэрозольного напыления. Кроме того, данный метод крайне чувствителен к рельефу подложки и степени ее пористости.

### 1.5.4. Метод одноосного прессования

Одноосное прессование – это технология формовки керамик. Использование одноосного прессования позволяет получать компакты с гладкой ровной поверхностью и высокой плотностью [62]. Схематично процесс прессования представлен на рисунке 7.

При изготовлении ТОТЭ метод одноосного прессования обычно используется для изготовления поддерживающего слоя, потому что он прост, доступен, производителен и экономически эффективен.

Зачастую данный метод применяется для изготовления единичных модельных образцов ТОТЭ диаметром 20–30 мм [64–66]. Например, в работе Kong и соавторов [64] методом одноосного прессования был изготовлен элемент, состоящий из Ni–8YSZ анодной подложки, Ni–8YSZ функционального анодного слоя и электролита. Каждый слой проходил процедуру предварительного прессования, помимо керамических порошков использовались порообразователи для анодных структур и иногда органические связующие. Затем все три слоя спрессовывались между собой в компакт диаметром 20 мм. После прессования этот компакт проходил процедуру спекания при температуре 1500 °C.

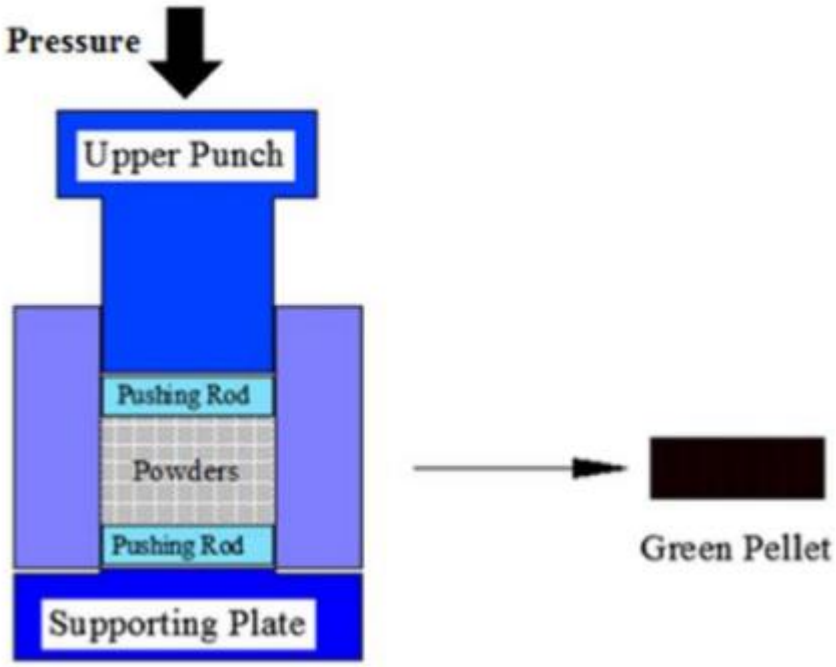



Рисунок 1.8 – Схема процесса одноосного прессования для получения компактов (green pellet) [63].

Ряд работ посвящен изучению влияния содержания органических добавок (в том числе связующих компонентов) на свойства компактов, изготовленных данным методом. В работе [65] Rahman и соавторы добавляют в NiO–SDC полиэтиленгликоль (ПЭГ) в качестве связующего для того, чтобы избежать появления трещин в слое при прессовании анодного функционального слоя на электролитическую мембрану.

В работе [66] рассмотрена комбинация методов при получении поддерживающего анода с двухслойным электролитом, где Choi и соавторы изготовили методом сухого (без использования органических компонентов) одноосного прессования NiO–GDC анодную подложку, на которую с помощью спрей–метода нанесли слой 8YSZ. Второй слой GDC электролита был припрессован к готовому полуэлементу. Диаметр изготовленных элементов составлял 22 и 25 мм.

Таким образом, использование данного метода оправдано для изготовления лабораторных образцов с размеров, не превышающим несколько десятков мм.

### 1.6. Перспективные направления развития

Понижение рабочей температуры ТОТЭ до 600–800°С с сохранением высокой производительности ТЭ, является одним из основных направлений, которое активно развивается в настоящее время. Как уже отмечалось ранее, снижение рабочих температур позволит расширить круг материалов, используемых для изготовления ТОТЭ, приведет к

снижению скорости деградации как отдельных элементов, так и устройства в целом. В конечном итоге стоимость такого устройства может быть снижена, а его привлекательность для широко круга потребителей повышена. Однако снижение рабочей температуры влечет рад проблем, среди которых основными являются увеличение омического сопротивления и возрастающее поляризационное сопротивление.

Известным и широко используемым подходом для снижения омических потерь в ТОТЭ является снижение толщины слоя электролита. Именно поэтому наиболее перспективной видится конструкция ТОТЭ с несущим анодом и тонкопленочным электролитом. В этом направлении хорошо себя зарекомендовали различные тонкопленочные технологии, в частности метод магнетронного распыления, который позволяет наносить слои электролита толщиной единицы микрон. При этом осаждаемые покрытия имеют достаточную однородность по толщине, и являются газоплотными.

Проблема, связанная со снижением поляризационных потерь может быть решена за счет создания более эффективных катодных материалов и усовершенствования структуры катодного слоя, поскольку именно данный электрод вносит существенный вклад в снижение эффективности ТОТЭ при низких рабочих температурах [67, 68]. Это связано с резким снижением скорости реакции восстановления кислорода при снижении температуры. Известно, что каталитические свойства оксидов перовскитного типа к восстановлению кислорода тесно связаны с их ионной проводимостью, и, следовательно, увеличение содержания ионопроводящего компонента в материале катода приведет к улучшению его электрокаталитических свойств. Увеличение ионной проводимости катода обеспечит увеличение скорости поверхностного кислородного обмена, а также расширит активную зону реакции от трехфазной границы раздела газ/электрод/электролит до границы раздела газ/электрод, что улучшит производительность топливных элементов [69]. В связи с изложенным выше, очевидно, что использование традиционного катодного материала такого, как LSM недопустимо при пониженных рабочих температурах, ведь его ионная проводимость чрезвычайно мала ($\sigma i = 10^{-8} - 10^{-6}$ См/см [70,71]), а катодное поляризационное сопротивление возрастает примерно с 1 до 2000 В/см$^2$ при снижении температуры с 1000 до 500°С [68]. Именно поэтому есть необходимость в поиске и исследовании новых высокоэффективных катодных материалов.

В ТОТЭ с YSZ электролитом и барьерным слоем на основе оксида церия допированного Sm или Gd (SDC или GDC) в качестве катодов весьма успешно используются кобальт–содержащие оксиды, например, $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSFC) и $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ (LSC), которые проявляют прекрасные транспортные свойства и отличную каталитическую активность [72–74]. Однако стабильность и функциональность различных

слоев ТОТЭ может быть существенно ухудшена в результате возможной миграции катионов кобальта в таких Co–содержащих катодных составах [75]. Кроме того, эти соединения обладают высокими коэффициентами теплового расширения (КТР, (15–20)·$10^{-6}$ $K^{-1}$), неустойчивы к карбонизации и отравлению серой и хромом из–за присутствия в их составе стронция [76–78]. Последнего недостатка лишены системы на основе $LaNi_{1-x}Fe_xO_{3-d}$, (LNF), к которым в последнее время возрос интерес и которые рассматриваются как перспективные катодные материалы ТОТЭ [79–81]. Данные материалы проявляют высокую электропроводность ($\sigma_e$ = 200–700 См/см при 700°C в зависимости от пористости) и имеют КТР (12.5·$10^{-6}$ $K^{-1}$ в диапазоне температур 50–900°C) близкий к КТР YSZ электролита. Недостаточную электрохимическую активность LNF катодов (коэффициент диффузии кислорода $D^* = 4.3 \cdot 10^{-9}$ *см*$^2$*/с* и коэффициент поверхностного обмена кислорода $k = 8.6 \cdot 10^{-6}$ *см*$^2$*/с*), связанную с невысокой концентрацией кислородных вакансий, повышают за счет формирования композитных катодов путем добавления к LNF материалу материала электролита, например, EDB ($Bi_{1.6}Er_{0.4}O_3$), YDB ($Bi_{1.5}Y_{0.5}O_3$) или SDC ($Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$) [80,81]. Для предотвращения образования низкопроводящих фаз таких, как $La_2Zr_2O_7$ и $LaZrO_3$ в структуру ТОТЭ необходимо вводить барьерный слой на основе допированного оксида серия [82].

Таким образом, на основании проведенного обзора литературы и выделенного актуального направления исследований в области развития ТОТЭ в рамках данной дипломной работы решалась конкретная практическая задача, связанная с проведением сравнительных исследований эффективности функционирования ТОТЭ на несущем аноде и тонкопленочным двухслойным YSZ|GDC электролитом с композитным LSFC–SDC катодом и альтернативными композитными катодами на основе $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ (LNF).

## Глава 2. Образцы, методы, экспериментальное оборудование

В данной работе для отработки режимов нанесения композитных катодных слоев на основе LNF с целью дальнейшего исследования характеристик единичных ячеек ТЭ были использованы полуячейки ТОТЭ анод–поддерживающей конструкции (рис. 2.1).

Рисунок 2.1 – Внешний вид полуячеек ТОТЭ анод–поддерживающей конструкции с двухслойным YSZ|GDC электролитом.

Для изготовления полуячеек анодные диски диаметром 20 мм были вырезаны из коммерческих пластин NiO–YSZ (Kceracell Co., Корея), имеющих начальный размер 100×100 мм и толщину 700 мкм. Затем методом магнетронного распыления [83] на них был нанесен слой $ZrO_2$:$Y_2O_3$ (YSZ) электролита и $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ (GDC) барьерный слой. Толщины YSZ и GDC слоев составляли 5 и 2 мкм, соответственно. После осаждения двухслойного электролита осуществлялся отжиг полученной структуры при температуре 1200°C с 2–часовой выдержкой в воздушной атмосфере.

Катодные слои в этой работе были сформированы в виде двухслойной структуры с функциональным (ФКС) и коллекторным (ККС) катодными слоями. В качестве ФКС были исследованы три состава. Первым был состав LSFC–SDC (состав № 1), содержащий 60 мас.% $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ и 40 мас.% $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-\delta}$. Еще два состава для формирования ФКС были на основе LNF с добавлением компонента электролита SDC или YDB. LNF–SDC (состав № 2) содержал 50 мас.% $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ + 50 мас.% $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$. LNF–YDB (состав № 3) состоял из 50 мас.% $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ + 50 мас.% $Bi_{1.5}Y_{0.5}O_3$ . В качестве ККС использовался LNF–YDB–CuO композит, состоящий из смеси порошков $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ (LNF–ss) синтезированного керамическим методом (механическая активация), $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ (LNF–p) синтезированного модифицированным методом Печини, $Bi_{1.5}Y_{0.5}O_3$ (YDB) и CuO в соотношении 57:30:10:3 по массе, соответственно. Эти добавки в коллекторе способствуют снижению температуры его спекания и дополнительной активации функционального катодного слоя за счет диффузии легкоплавких Bi–

содержащих компонентов [81]. Твердые электролиты (SDC и YDB) и порошки катодов (LNF), которые используются для приготовления композитных катодов, были получены методом сжигания нитратов с органическим топливом (глицин и лимонная кислота) в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Для увеличения пористости коллектора с целью предотвращения трудностей с диффузией газа на катоде была использована смесь порошков LNF, полученных методом Печини и твердофазным методом. Композиты готовятся путем смешивания материалов в агатовой ступке с добавлением спирта в течение не менее часа. Удельная поверхность композитных материалов для функциональных слоев для составов № 2 и № 3, измеренная с помощью многоточечного метода BET на приборе МЕТА СОРБИ N 4.1, составила 9.62 ± 0.21 м2/г и 5.41 ± 0.16 м2/г, соответственно, для коллектора 4.85 ± 0.08 м2/г. На рисунке 2.2 приведены изображения микроструктуры исходных LNF, SDC и YDB порошков; параметры кристаллических решеток данных материалов представлены в Таблице 1. Кроме того, паста LSC (производства CERA–FC Co., Южная Корея) также использовалась для формирования ККС в ячейке с функциональным катодным слоем LSFC–SDC (ячейка № 4, Табл. 2).

По данным рентгенофазового анализа (РФА), порошок LNF–p имел структуру перовскита с гексагональной симметрией элементарной ячейки. Такую же структуру имел порошок LNF–ss, однако параметры его решетки были несколько меньше, чем у LNF–p (Таблица 1). Кроме того, он содержал следы второй фазы NiO (рис. 2.2). Порошки SDC и YDB были однофазными и имели структуру кубического флюорита (рис. 2.2; Таблица 1).

Порошки указанных составов были использованы в данной работе для приготовления шликеров. Для этого заранее был получен раствор, содержащий 5% по массе поливинилбутираля (ПВБ) в этиловом спирте. Затем, в яшмовой ступке смешивался катодный порошок с добавлением этанола и ПВБ связующего из расчёта 1 г электродного порошка + 0,2 г ПВБ–раствора (5%) + этанол, готовили шликер. Формирование функционального и коллекторного слоев электрода осуществлялось методом окрашивания путем многократного последовательного нанесения и сушки каждого отдельного слоя. После того как была набрана необходимая толщина ФКС осуществлялось его спекание.

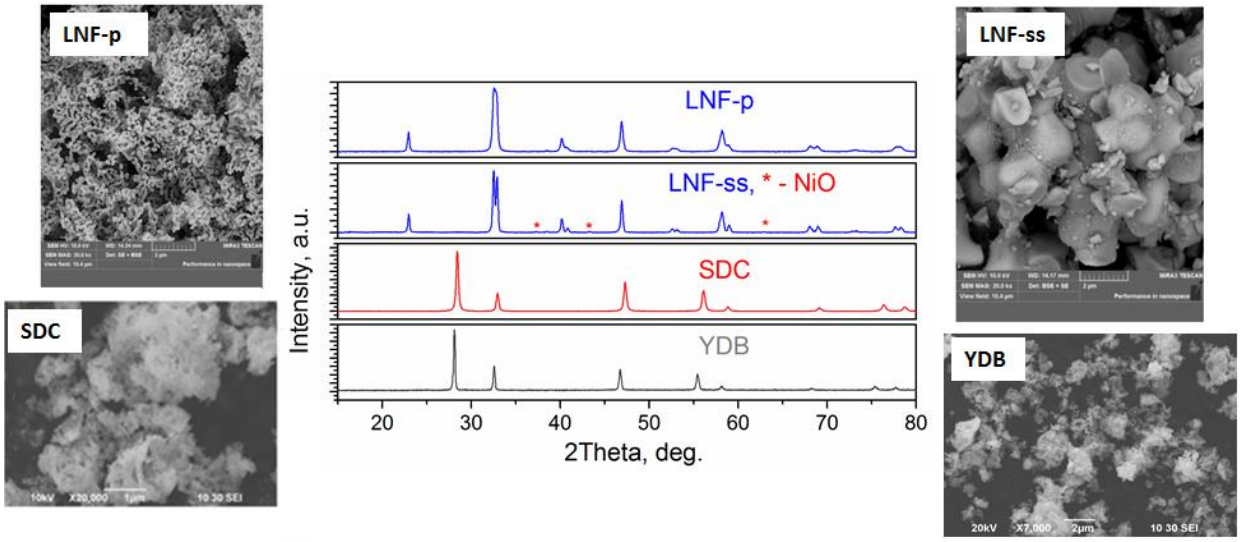



Рисунок 2.2 – Изображения микроструктуры и рентгенограммы исходных LNF, SDC и YDB синтезируемых порошков: LNF–p синтезирован методом Печини, LNF–ss синтезирован твердофазным методом.

Температура спекания функциональных составов № 1, 2 и 3 составляла 1000, 1000 и 800°C, соответственно, при 2–х часовой выдержке в атмосфере воздуха (Таблица 2). Затем аналогичным образом происходило формирование ККС. После набора требуемой толщины ККС он припекался при 900°C в случае его нанесения на ФКС составы № 1 и № 2 и 800°C в случае его нанесения на ФКС состава № 3 (Таблица 2). Толщины спеченных ФКС варьировали от 20 до 65 мкм, коллекторного слоя – от 20 до 40 мкм. Площадь катода составляла 1 см$^2$.

Таблица 1. – Параметры кристаллических решеток исходных порошков.

| Состав материала | Пространственная группа | Параметры решетки, Å | Удельная поверхность, м$^2$/г |
|---|---|---|---|
| LNF–ss | R3C | a=b=5.507; c=13.25 | 1.6 |
| LNF–p | R3C | a=b=5.522; c=13.302 | 5.5 |
| SDC | Fm–3m | 5.4342 | 12.2 |
| YDB | Fm–3m | 5.4967 | 1.85 |

Для проведения сравнительных испытаний, на базе описанных выше полуячеек, были также изготовлены единичные ТОТЭ с LSC катодом (ячейка № 4. Таблица 2). Формирование LSC катодного слоя осуществлялось методом трафаретной печати из LSC катодной пасты (Kceracell Co., Корея). Предварительного спекания LSC катода не производилось. Его спекание и активация происходили в процессе запуска ТОТЭ при

температуре 800°C в течение 1 ч. Ранее проведенные эксперименты показали, что спекание данного катода при температуре выше 1000°C не приводит к существенному улучшению характеристик ТОТЭ.

На рисунке 2.3 приведена фотография внешнего вида единичных ячеек ТОТЭ с несущим анодом, двухслойным YSZ/GDC электролитом и двухслойными катодными слоями, изготовленных и исследованных в данной работе.

Таблица 2. Характеристики исследуемых катодов.

| Ячейки | Функциональный катодный слой | | Коллекторный катодный слой | |
|---|---|---|---|---|
| | Материал | Температура спекания, °C | Материал | Температура спекания, °C |
| № *1* | LSFC–SDC | 1000 | LNF–YDB–CuO | 900 |
| № *2* | LNF–SDC | 1000 | | 900 |
| *№ 3* | LNF–YDB | 800 | | 800 |
| № *4* | LSFC–SDC | 1000 | LSC | 1000 |

Измерения электрохимических характеристик ТОТЭ проводились на стенде, подробно описанном в [84.]. На рисунке 2.4 приведена схема испытательного стенда и внешний вид ячейки ТОТЭ, установленной в стенд для проведения ее тестирования. Токосъем с электродов ТЭ осуществлялся с помощью Ag сетки (площадью 1 см$^2$) и Pt проводов, которые прижимались к катоду и аноду с помощью пружинного прижима.

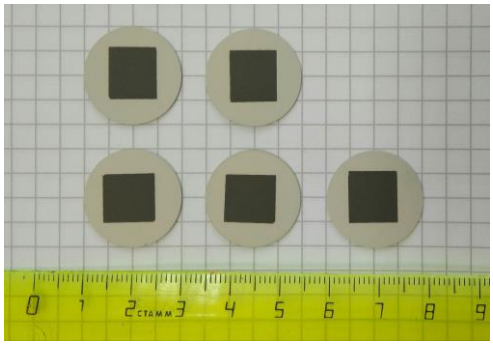



Рисунок 2.3 – Фотография внешнего вида единичных ячеек ТОТЭ с несущим анодом, двухслойным YSZ/GDC электролитом и двухслойными катодными слоями.

Измерения электрохимических характеристик ТОТЭ проводили путем регистрации вольтамперных кривых и спектров импеданса в диапазоне температур 700–800°C. Поляризационные и импедансные характеристики измеряли

потенциостатом/гальваностатом P–150S и импедансометром Z–500P (ООО «Элинс», Россия).

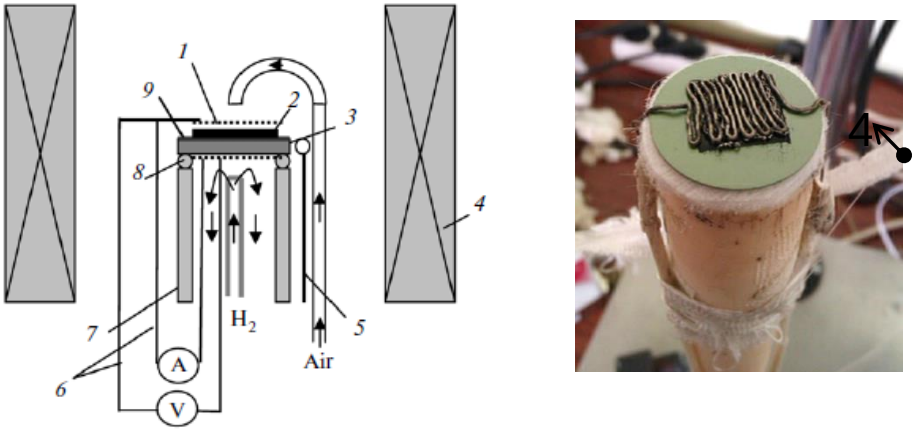



Рисунок 2.4.– Слева: схема установки единичной ячейки ТОТЭ в испытательный стенд для измерения электрохимических характеристик: 1 – Pt сетка; 2 – катод; 3 – анод; 4 – печь; 5 – термопара; 6 – Pt провода (анодный и катодный токосъемы); 7 – трубка из $Al_2O_3$ для установки ячейки ТОТЭ; 8 – уплотнение; 9 – электролит. Справа: фото ячейки ТОТЭ подготовленной для испытания электрохимических характеристик.

После размещения ячейки ТОТЭ в испытательный стенд происходил ее нагрев до 800°С со скоростью 300°С/час после чего начиналось измерение характеристик. Измерения проводились в среде сухого водорода и воздуха при расходах 120 мл/мин для водорода и 400 мл/мин для воздуха. Спектры импеданса регистрировали в диапазоне частот от 0,1 до $5 \cdot 10^5$ Гц и амплитуде переменного сигнала 5 мВ в условиях разомкнутой цепи.

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Quanta 200 3D использовали для исследования микроструктуры формируемых покрытий.

## Глава 3. Результаты

### 3.1. Микроструктура катодных слоев

Изображения микроструктуры двухслойных катодов, полученные после тестирования единичных топливных элементов, представлены на рисунках 3.1–3.4. Можно заметить, что микроструктура и размер частиц в этих слоях зависят не только от типа материала, но и от температуры спекания. Чем выше температура спекания, тем больше размер частиц и тем прочнее связь между частицами. Температура спекания всех порошков достаточна для обеспечения хорошей адгезии между слоями катода и электролитом. На рисунке 3.2 показано частичное отделение функционального слоя катода LSFC–SDC от электролита, тогда как на рис. 3.3.а видна продольная трещина в слое LNF–SDC. Первое, вероятно, вызвано разницей в коэффициенте теплового расширения катода LSFC и электролита YSZ/GDC, в то время как второе связано с многократным окрашиванием катодного слоя.

Функциональный слой катода LSFC–SDC состоит из частиц размером ~200 нм, слипшихся друг с другом и образующих крупные зерна размером ~2 мкм. Согласно рисунку 3.1.б, структура этого слоя очень похожа на структуру катодного коллекторного слоя и граница между слоями невидна.

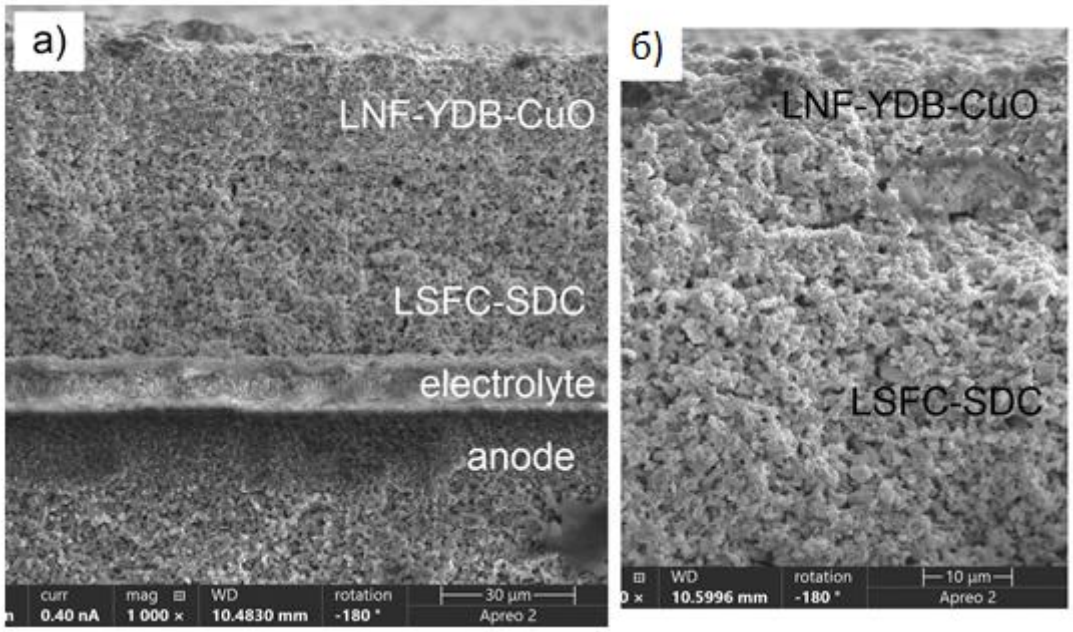



**Рисунок** 3.1 – Изображение слоев ТОТЭ под сканирующим электронным микроскопом в поперечном сечении (а), увеличенное изображение функционального слоя катода LSFC–SDC и коллекторного катодного слоя LNF–YDB–Cu (б).

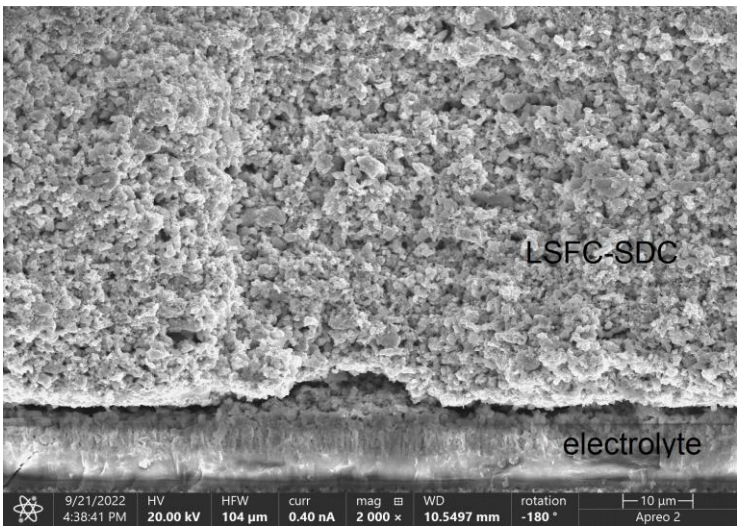



Рисунок 3.2 – Граница раздела между электролитом и функциональным катодным слоем LSFC–SDC.

Как показано на рис. 3.3.в, функциональный катодный слой LNF–SDC состоит из мелких зерен размером в сотни нанометров, но его структура отличается от структуры коллекторного катодного слоя LNF–YDB–CuO. Последний состоит из крупных частиц и пор большего размера. (Рис. 3.3б).

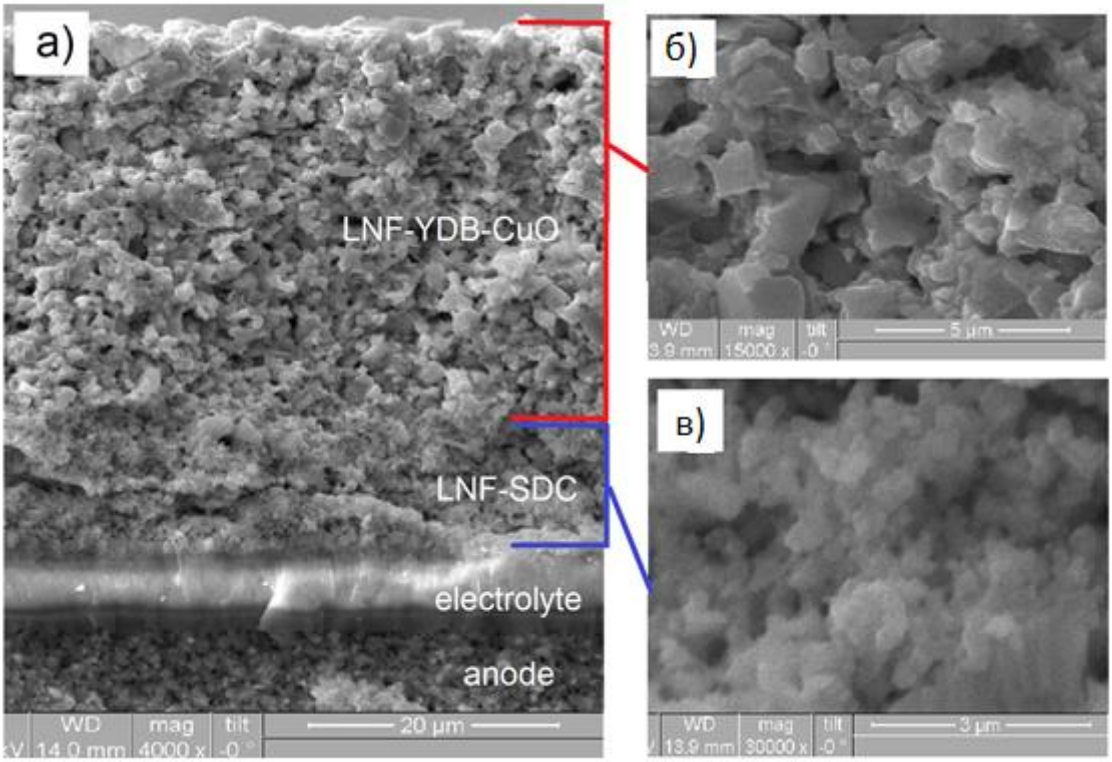



Рисунок 3.3 – Изображение ТОТЭ в поперечном сечении микроскопом с функциональным слоем катода LNF–SDC и слоем коллектора катода LNF–YDB–Cu (а), увеличение ККС (б), увеличение ФКС (в).

На рисунке 3.4 показана аналогичная структура ФКС LNF–YDB и ККС LNF–YDB–CuO, что объясняется их сходным составом и температурой спекания 800°C. Эти слои

состоят из частиц размером от 200 до 300 нм. Их структура имеет более мелкие зерна, чем структура, представленная на рис. 3.1 и 3.3 для коллекторного катодного слоя LNF–YDB–Cu, спеченного при 900°C. Микроструктура коллекторного катодного слоя LSC ячейки №4 (см. Таблицу 2) представлена на рис. 3.5. Средний размер частиц в структуре коллекторного катодного слоя с относительно высокой пористостью составляет 350 нм.

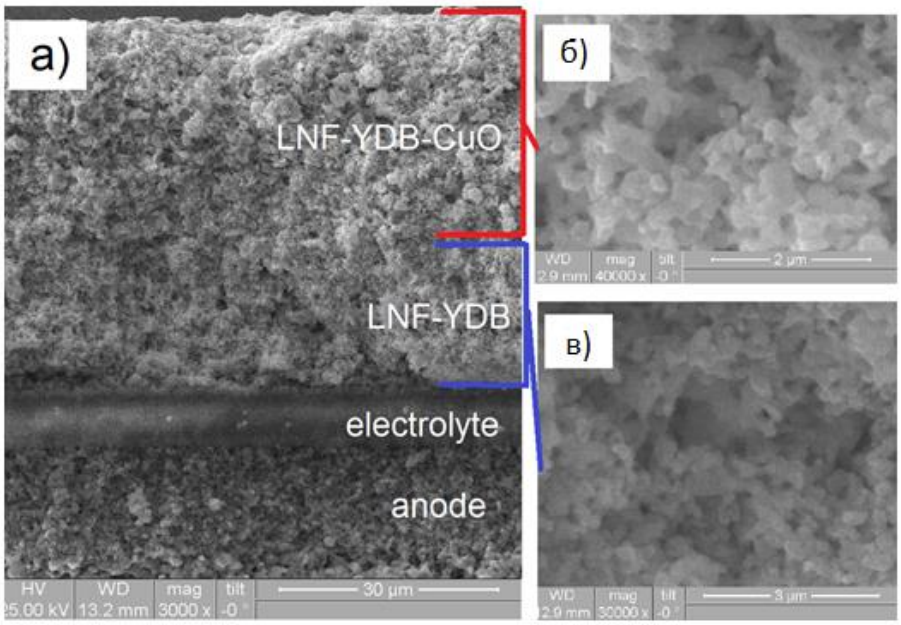



Рисунок 3.4 – Изображения ТОТЭ под микроскопом в поперечном сечении с функциональным катодным слоем LNF–YDB и коллекторным катодным слоем LNF–YDB–Cu(а), увеличение ККС(б), увеличение ФКС(в).

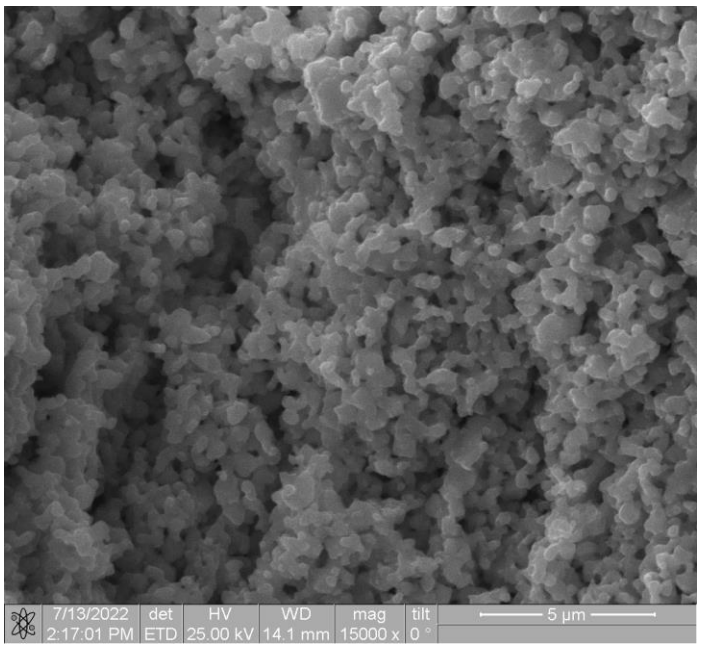



Рисунок 3.5– Микроструктура коллекторного катодного слоя LSC ячейки № 4 (см. таблицу 2).

Микроанализ двухслойных катодных структур показывает, что ФКС и ККС отличаются не только по своему составу, но и по размеру частиц и пор, а также дефектам (отслоения, продольные трещины).

### 3.2. Определение оптимальной толщины катодных слоев на основе LNF

Первоначально была проведена серия экспериментов для определения оптимальных соотношений между толщиной слоев функциональных и коллекторных композиций с точки зрения генерируемой мощности.

В Таблице 3 представлены результаты измерения мощностных характеристик ячеек ТОТЭ с катодными составами № 2 (LNF–SDC) и № 3 (LNF–YDB) с разными толщинами ФКС и ККС. В диапазоне исследуемых температур (700–800°C) лучшие характеристики были получены для ячеек с толщинами ФКС около 20 мкм. Толщины ККС при этом составили 30 – 40 мкм. На основании полученных результатов толщины 20 ± 5 мкм для ФКС и 35 ± 5 мкм для ККС были выбраны в качестве оптимальных.

Таблица 3. Результаты испытания ячеек ТОТЭ с композитными катодами на основе LNF.

| № состава ФКС | Толщины ФКС/ККС, мкм | Значения плотности мощности, мВт/см$^2$ | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 800°C | 750°C | 700°C |
| **состав № 2 LNF–SDC** | | | | |
| № 2–1 | 55/25 | 930 | 776 | 458 |
| № 2–2 | 30/30 | 867 | 640 | 478 |
| № 2–3 | 23/30 | 976 | 770 | 562 |
| **состав № 3 LNF–YDB** | | | | |
| № 3–1 | 40/20 | 270 | 180 | 123 |
| № 3–2 | 21/40 | 1150 | 890 | 638 |
| № 3–3 | 22/34 | 1051 | 830 | 633 |

### 3.3 Электрохимические характеристики единичных ячеек ТОТЭ

Для проведения сравнительных испытаний эффективности композитных катодов на основе LNF и LSCF–SDC катодом были изготовлены единичные ячейки ТОТЭ с оптимальными толщинами ФКС и ККС.

Вольтамперные характеристики (ВАХ) ячеек № 1–4 с катодными слоями, приведенными в таблице 4, были измерены для изучения влияния состава двухслойного катода на свойства ТОТЭ. ВАХ этих ТОТЭ представлены на рисунке 3.4 при температурах 800 и 700°C. За исключением топливного элемента с катодом LSFC–SDC/LNF–YDB–CuO, напряжение разомкнутой цепи всех других ТОТЭ колеблется от

1,065 до 1,1 В, что близко к его теоретическому значению и подтверждает газонепроницаемость электролита. Напряжение разомкнутой цепин ТОТЭ с катодом LSFC–SDC/LNF–YDB–CuO оставляет 1,04 и 0,95 мВ при 800 и 700°С соответственно. Это указывает на недостаточную газонепроницаемость электролита в начале и ее ухудшение в конце испытания. Были протестированы пять ячеек № 1 с различной толщиной ФКС и ККС, и все пять показывают напряжение разомкнутой цепи ниже теоретического. Напряжение разомкнутой цепи является высоким для ТОТЭ с функциональными катодными слоями LNF–SDC и LNF–YDB. Таким образом, можно сделать вывод, что функциональный слой катода LSFC–SDC несовместим с ККС на основе LNF по коэффициенту теплового расширения. Эта несовместимость вызывает механические напряжения в слое электролита и его растрескивание. Это подтверждается напряжением разомкнутой цепи 1,065 и 1,085 В при 800 и 700°С соответственно для ячейки № 4 с катодом LSFC–SDC/LSC.

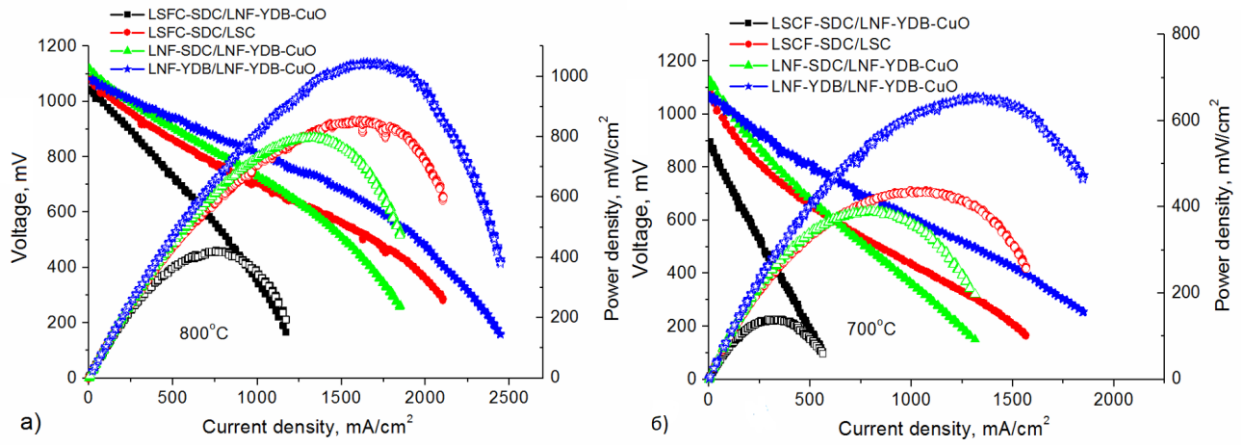



Рисунок 3.6 – Кривые зависимости тока от напряжения и мощности, полученные при 800°С (а) и 700°С (б) для ТОТЭ с различными катодами.

Кривые зависимости тока от напряжения при 800°С (рис. 3.6а) имеют характерный спад при высоких плотностях тока, что указывает на диффузионные потери. Последнее может быть вызвано относительно высокой толщиной анода – 0,7 мм. Согласно (рис. 3.6б), при 700°С диффузионные потери исчезают, но топливный элемент с катодом LSFC–SDC/LSC демонстрирует заметные потери при активации, которые отсутствуют в элементах с ФКС на основе LNF.

Как видно из рисунка 3.6, ТОТЭ с функциональным катодным слоем LNF–YDB демонстрирует более высокие свойства с точки зрения генерируемой мощности. Его максимальная плотность мощности составляет 1050 и 650 мВт/м$^2$ при 800 и 700°С соответственно. Вторую позицию занимает ТОТЭ с функциональным катодным слоем

LNF–SDC; его плотность мощности составляет 800 и 390 мВт/м$^2$ при 800 и 700°C соответственно. Что касается ТОТЭ с катодом LSFC–SDC/LNF–YDB–CuO, то его кривые демонстрируют самую низкую плотность мощности – 420 мВт/м$^2$ при 800°C и 140 мВт/м$^2$ при 700°C. Это объясняется низким напряжением разомкнутой цепи этого ТОТЭ и, вероятно, высоким омическим сопротивлением на границе раздела катод–электролит, вызванным частичным отсоединением катода (см. рис. 3.2). В случае функционального катодного слоя LSFC–SDC, коллекторного катодного слоя LNF–YDB–CuO катодом LSC обеспечивает увеличение максимальной плотности мощности ТОТЭ в 2 или 3 раза, то есть 854 и 437 мВт/м$^2$ при 800 и 700°C, соответсятвенно.

Плотность мощности ТОТЭ с функциональным катодным слоем LNF–YDB превышает значения, полученные в [85,86,87] для ТОТЭ на анодной основе с катодами на основе LNF.

На рис. 3.7 приведенные спектры импеданса, полученные при напряжении разомкнутой цепи, показывают, что при 800°C ТОТЭ с функциональным катодным слоем LNF–YDB обладает наименьшим омическим сопротивлением $R_\Omega$ и поляризационным сопротивлением $R_p$, равным 0,08 и 0,35 Ом·см$^2$ соответственно. Этот ТОТЭ также имеет самое низкое удельное сопротивление по площади (УС), рассчитанное из наклона линейного участка кривой зависимости напряжения от тока, которое составляет 0,24 Ом·см$^2$. При температуре 800°C ТОТЭ с катодами LNF–SDC/LNF–YDB–CuO и LSFC–SDC/LSC демонстрируют аналогичные значения, а именно $R_\Omega$ ~ 0.1–0.16 Ом·см$^2$ и $R_p$ ~ 0.66–0.69 Ом·см$^2$ и УС ~ 0,3–0,33. Что касается ТОТЭ с катодом LSFC–SDC/LNF–YDB–CuO, то его омическое сопротивление и УС являются самыми высокими при 800°C, т.е. $R_\Omega$ = 0,22 Ом·см$^2$, УС = 0,61 (см. таблицу 4).

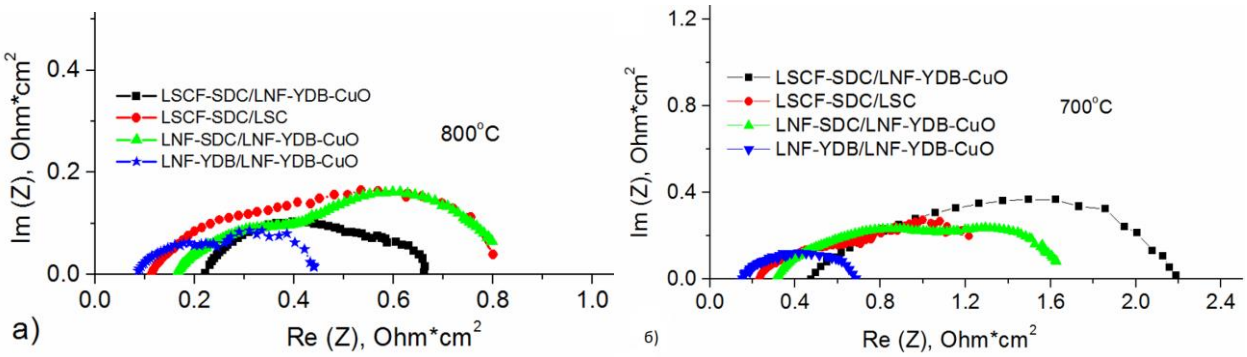



Рисунок 3.7 – Спектры импеданса, измеренные при 800°C (а) и 700°C (б) для ТОТЭ с различными катодами.

Поляризационное сопротивление $R_p$ не столь велико и не превышает аналогичных параметров для ТОТЭ с катодом LNF–YDB/LNF–YDB–CuO. При снижении рабочей

температуры до 700°C ТОТЭ с катодом LSFC–SDC/LNF–YDB–CuO обладает максимальными омическим (~0,47 Ом·см$^2$) и поляризационным (~1,7 Ом·см$^2$) сопротивлениями. Замена коллекторного катодного слоя LNF–YDB–CuO катодом LSC, контактирующим с функциональным катодным слоем LSFC–SDC, позволяет снизить $R_\Omega$ и $R_p$ до 0,23 и 1,17 Ом·см$^2$, соответственно. При температуре 700°C ТОТЭ с функциональным катодным слоем LNF–YDB имеет самые низкие значения $R_\Omega$ и $R_p$, а именно 0,14 и 0,53 Ом·см$^2$, соответственно.

Таблица 4 – Параметры ТОТЭ с различными катодами

| Катоды | Максимальная плотность мощности, мВт/см$^2$ | | $R_\Omega$, Ом·см$^2$ | | $R_p$, Ом·см$^2$ | | УС, Ом·см$^2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 800°C | 700°C | 800°C | 700°C | 800°C | 700°C | 800°C | 700°C |
| LSFC–SDC/ LNF–YDB–CuO | 420 | 140 | 0.22 | 0.47 | 0.44 | 1.71 | 0.61 | 0.82 |
| LSFC–SDC/LSC | 854 | 437 | 0.11 | 0.23 | 0.69 | 1.17 | 0.3 | 0.44 |
| LNF–SDC/ LNF–YDB–CuO | 800 | 390 | 0.16 | 0.30 | 0.66 | 1.35 | 0.33 | 0.42 |
| LNF–YDB/ LNF–YDB–CuO | 1050 | 650 | 0.08 | 0.14 | 0.35 | 0.53 | 0.24 | 0.26 |

### 3.4 Испытания на долговременную стабильность

Одним из показателей эффективности ТОТЭ является стабильность его работы во времени. Таким образом, была изучена стабильность работы ТОТЭ с различными катодами при температуре 700°C и напряжении 700 мВ. Спектры импеданса измеряются до и после испытания на стабильность. Общее время работы ТОТЭ составило 83 часа. Испытание на долговременную стабильность не проводится для ТОТЭ с катодом LSFC–SDC/LNF–YDB–CuO, поскольку в течение первых нескольких часов произошло резкое и очень существенное падение его характеристик. Вероятно, это связано с нарушением целостности электролита в топливном элементе. Стабильность работы ТОТЭ с катодами LSFC–SDC/LSC, LNF–SDC/LNF–YDB–CuO и LNF–YDB/LNF–YDB–CuO представлены на рис. 3.8.

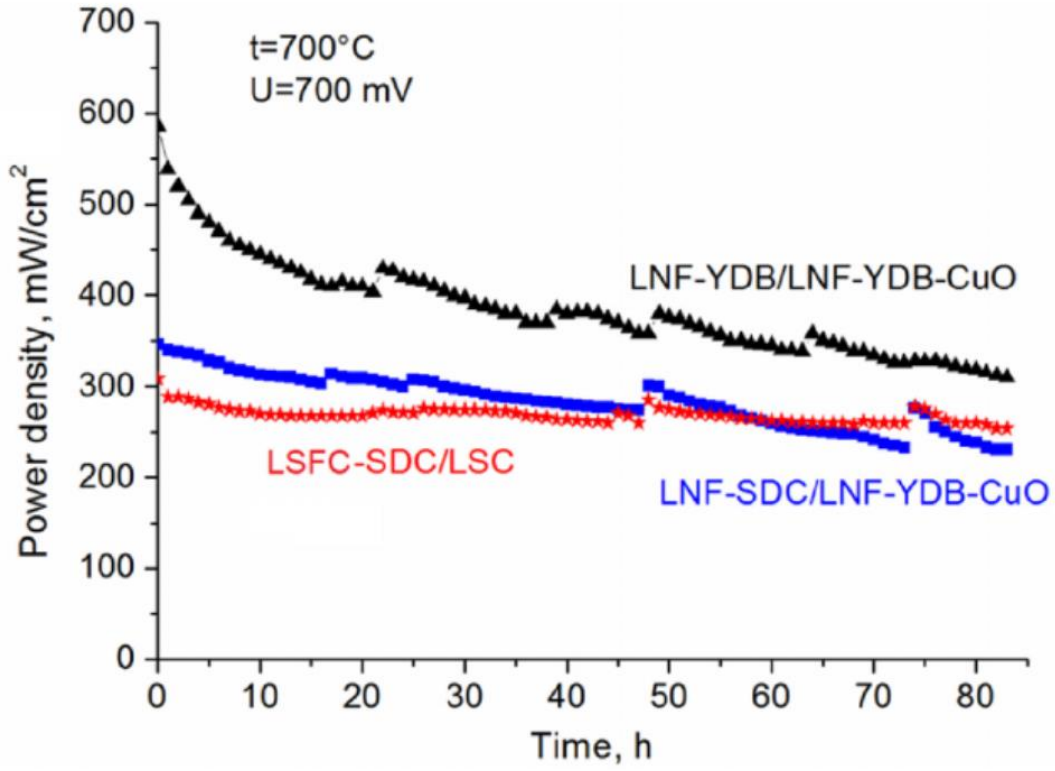



Рисунок 3.8 – Стабильность работы ТОТЭ с ФКС на основе LNF в течение 83 часов.

Видно, что на протяжении всех 83 ч для обоих ТОТЭ на основе LNF наблюдается постепенное снижение мощности. Для ТОТЭ с ФКС LNF–YDB в первые 20 ч происходит достаточно быстрое снижение мощности с 586 до 415 мВт/см$^2$, что, возможно, связано с протеканием переходных процессов в многослойной структуре ТЭ. Этот состав ФКС был спечен при температуре на 200°С меньшей, чем LNF–SDC. Следовательно, возможно, что в течение первых 20 часов работы продолжает происходить спекание частиц обоих слоев катода.

В течение следующих 63 часов скорость падения мощности составляет 27%. Спектры импеданса на рис. 3.9а показывают, что омическое сопротивление ТОТЭ составляет 0,14 Ом·см$^2$ в начале испытания на стабильность и остается неизменным после 83 часов работы. Что касается $R_F$, то в результате длительных испытаний оно увеличилось с 0,57 до 0,74 Ом*см$^2$. Снижение производительности ТОТЭ с ФКС LNF–SDC является линейным в течение всех 83 часов работы. Его удельная мощность снижается на 13% в течение первых 20 часов и на 23% в течение следующих 63 часов. На (рис. 3.9б) показано, что после включения питания как омическое, так и поляризационное сопротивления увеличиваются с 0,30 до 0,45 Ом·см$^2$ и с 1,35 до 1,53 Ом·см$^2$, соответственно.

Хотя начальная мощность ТОТЭ с катодом LSFC–SDC/LSC является самой низкой, данная ячейка показала наименьшую из всех степень деградации характеристик. В

течение первых 20 часов мощность снижается на 13%, тогда как в течение следующих 63 часов ее снижение составляет 5%. В отличие от других ТОТЭ, спектры импеданса этого ТОТЭ показывают небольшое изменение обоих сопротивлений после тестирования (рис. 3.9в).

Следует отметить, что, несмотря на заметное увеличение поляризационного сопротивления катода LNF–YDB/LNF–YDB–CuO его характеристики после длительного тестирования остаются самыми высокими среди всех катодов. Как указывалось ранее, разрушение катода, скорее всего, связано со спеканием частиц в ФКС и структурными изменениями, поскольку температура его формирования была равна температуре испытания на долговременную стабильность.

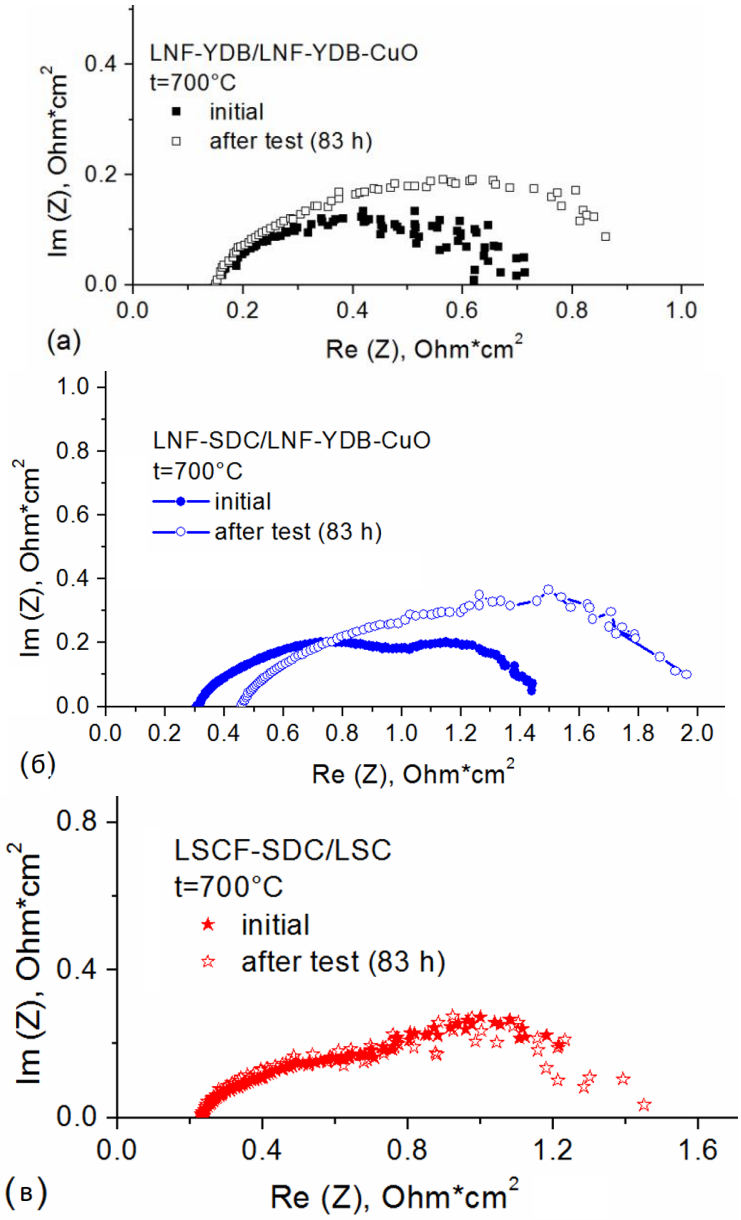



Рисунок 3.9 – Спектры импеданса ТОТЭ с LSFC на основе ФКС LNF до и после испытания на стабильность.

Однако изучение причин деградации катода на основе LNF требует дополнительных исследований, которые должны сопровождаться экспериментами по изучению температуры спекания слоев. Рост омического и поляризационного сопротивлений ТОТЭ может быть вызван не только изменениями в катоде (укрупнение частиц, диффузия элементов с образованием новых фаз), но и изменениями на аноде, электролите, а также на границах раздела электрод/электролит и электрод/токоприемник, что также требует дальнейших исследований. В [88], например, эксперимент с двухслойным катодом LNF–SDC/LNF–YDB–CuO в симметричных ячейках с поддерживающим электролитом показывает, что сопротивления $R_{\Omega}$ и $R_{p}$ увеличиваются в основном в течение первых 100 часов тестирования, т.е. не более чем на 15% в течение 600 часов. Полное разрушение для данного катода составляет 36%, контактирующего с тонкой пленкой электролита в ячейке, поддерживаемой анодом.

ТОТЭ с катодом LNF–YDB/LNF–YDB–CuO продемонстрировал высочайшие свойства, т.е. плотность мощности 1050 мВт/см$^2$ при 800°C благодаря низкому омическому (0,08 Ом·см$^2$) и поляризационному (0,35 Ом·см$^2$) сопротивлениям.

Мы увидели, что ФКС LSFC–SDC был несовместим с ККС LNF–YDB–CuO из–за большой разницы в их коэффициенте теплового расширения, что приводило к быстрому разрушению ТОТЭ. Тем не менее, замена ККС LNF–YDB–CuO катодом LSC, контактирующим с ФКС LSFC–SDC, улучшила свойства ТОТЭ более чем в 2 раза и улучшила стабильность его работы в течение длительного времени. Характеристики ТОТЭ с катодом LNF–YDB/LNF–YDB–CuO ухудшались со временем больше всего; его поляризационное сопротивление увеличилось с 0,53 до 0,74 Ом·см$^2$. Ухудшение свойств, скорее всего, было связано со спеканием частиц в ФКС, поскольку температура формирования его слоя составляла 800°C, что приближалось к температуре, при которой происходило испытание на временную стабильность (700°C). Тем не менее, активность катода и мощность ТОТЭ превысили аналогичные показатели у других после испытания на стабильность в течение 83 часов.

Регистрируемые характеристики (плотность мощности, омическое и поляризационное сопротивления) ТОТЭ с композитными катодами на основе LNF не только не уступают, но при пониженных температурах (700–750°C) даже несколько превосходят характеристики, полученные для ТОТЭ с однослойным LSC катодом. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что композитные катоды на основе LNF являются перспективными и представляют конкурентоспособную альтернативу LSC катоду.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований был отработан способ нанесения функциональных и контактного слоев катодов на основе LNF обеспечивающий формирование однородной по толщине пористой структуры. Показано, что оптимальным, с точки зрения генерируемой ячейками мощности, является соотношение толщин ФКС/ККС 20 ± 5 мкм/35 ± 5 мкм.

Подводя итог по результатам, можно сделать вывод, что композитные катоды на основе LNF являются перспективными и могут рассматриваться как альтернатива кобальт содержащим катодным составам, например таким, как LSFC. Будущие исследования LNF–электродов в топливных элементах с тонкой пленкой электролита должны быть посвящены выявлению и изучению причин их деградации и последующему улучшению их долговременной стабильности. Регистрируемые характеристики (плотность мощности, омическое и поляризационное сопротивления) ТОТЭ с композитными катодами на основе LNF не только не уступают, но при пониженных температурах (700–750°C) даже несколько превосходят характеристики, полученные для ТОТЭ с однослойным LSC катодом. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что композитные катоды на основе LNF являются перспективными и представляют конкурентоспособную альтернативу LSC и LSFC катодам.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. M.K. Hubbert Nuclear energy and the fossil fuel Drill Prod Pract, 19 (1956)
2. Martins F, Felgueiras C, Smitkova M, Caetano N. Analysis of fossil fuel energy consumption and environmental impacts in European countries. Energies 2019;12:964
3. Owusu PA, Asumadu–Sarkodie S. A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation. Cogent Eng 2016;3:1167990
4. Скорчеллетти, В. В. Теоретическая электрохимия / В. В. Скорчеллетти. – 4–е изд., испр. и доп. – Л.: Химия, 1974. – 567 с.
5. Лопатин, Б. А. Теоретические основы электрохимических методов анализа: учебное пособие / Б. А. Лопатин. – М.: Высшая школа, 1975. – 295 с.
6. Липилин, А. С. Догоним призрак [Электронный ресурс] / А. С. Липилин // Эксперт–Урал. Наука и технология. – 2009. – № 46 (400). – Режим доступа: http://www.acexpert.ru/archive/46–400/dogonim–prizrak.html
7. Кузьмин, О.С. Использование топливных элементов для энергоснабжения зданий / О.С. Кузьмин, Н. В. Шилкин // «АВОК». – 2004. – №2. – С. 52–62.
8. De Souza, S. N. Thin–film solid oxide fuel cell with high performance at low–temperature / S. N. De Souza, S. J. Visco, L. C. De Jonghe // Solid State Ionics. – 1997. – Vol. 98. – P. 57–61
9. Istomin S.Ya., Antipov E.V. Cathode materials based on perovskite–like transition metal oxides for intermediate temperature solid oxide fuel cells // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 82(7). P. 686–700.
10. Gao Z., Mogni L.V., Miller E.C., Pailsback J.G., Barnett S.A. A perspective on low–temperature solid oxide fuel cells // Energ. Environ. Sci. 2016. V. 9(5). P. 1602–1644.
11. Sornthummalee P, Sato K, Komatsu T, Orui H, Chiba R, and Arakawa M. Electrochemical Performance and Microstructure of The LNF–SDC Composite Cathode for SOFC. ECS Transactions 2007;3(38):21–8. DOI 10.1149/1.2806947.
12. KAO W–X, LIN T–N, LEE M–C. Fabrication and characterization of the anode–supported solid oxide fuel cell with Ni current collector layer. J Ceram Soc Japan 2015;123:217–21.
13. Pikalova E, Bogdanovich N, Ermakova L, Kolchugin A, Khrustov A, Farlenkov A. Methods to increase electrochemical activity of lanthanum nickelate–ferrite electrodes for intermediate and low temperature SOFCs. Int J Hydrogen Energy 2021;46(72):35923–37.

14. Коровин, Н. В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки: состояние развития и проблемы / Н. В. Коровин // Альтернативная энергетика и экология. – 2004. – № 10 (18). – С. 8–14..
15. Борисов, В. Н. Перспективы применения энергоустановок на топливных элементах в энергоснабжении / статья из книги В.П. Брусенцов (ред.). Твердооксидные топливные элементы: Сборник научно–технических статей.Снежинск: Издательство РФЯЦ – ВНИИТФ, 2003. – 376 с.
16. Липилин, А. С. Догоним призрак [Электронный ресурс] / А. С. Липилин // ЭкспертУрал. Наука и технология. – 2009. – № 46 (400).
17. De Souza, S. N. Thin–film solid oxide fuel cell with high performance at low–temperature / S. N. De Souza, S. J. Visco, L. C. De Jonghe // Solid State Ionics. – 1997. – Vol. 98. – P. 57–61.
18. Zhou Y, Ye X, Li J, Zhan Z, Wang S. Metal–Supported Solid Oxide Fuel Cells with a Simple Structure. J Electrochem Soc 2014;161:F332–6
19. Zhou J, Zhang L, Liu C, Pu J, Liu Q, Zhang C, et al. Aqueous tape casting technique for the fabrication of Sc0.1Ce0·01Zr0·89O2+Δ ceramic for electrolyte–supported solid oxide fuel cell. Int J Hydrogen Energy 2019;44:21110–4
20. Zhou YC, Yuan C, Liu YD, Zhan ZL, Wang SR. Metal supported solid oxide fuel cells with infiltrated nanoelectrodes. Mater Res Innov 2014;18:S4–122–S4–127
21. Haydn M, Ortner K, Franco T, Uhlenbruck S, Menzler NH, Stöver D, et al. Multi–layer thin–film electrolytes for metal supported solid oxide fuel cells. J Power Sources 2014;256:52–60
22. Лебедев М.В., Яштулов Н.А. «Топливные элементы – характеристика, физико–химические параметры, применение»2020:7
23. N. Mahato et al. / Progress in Materials Science 72 (2015) 141–337
24. Sun, C. Recent anode advances in solid oxide fuel cells / C. Sun, U. Stimming // Journal of Power Sources. – 2007. – Vol. 171. – P. 247–260.
25. Петров, А. Н. Формирование целевых свойств перспективных материалов. Теория и приложение: учебное пособие / А. Н. Петров. – Екатеринбург, 2008. – 118 с. 39. Sun, C. Recent anode advances in solid oxide fuel cells / C. Sun, U. Stimming // Journal of Power Sources. – 2007. – Vol. 171. – P. 247–260.
26. Zhu, W. Z. Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells / W.Z. Zhu, S.C. Deevi // Materials Science and Engineering. – 2003. – A 348. – P. 227–243.

27. Sun, C. Recent anode advances in solid oxide fuel cells / C. Sun, U. Stimming // Journal of Power Sources. – 2007. – Vol. 171. – P. 247–260.

28. Истомин, С. Я. Катодные материалы на основе перовскитоподобных оксидов переходных металлов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов / С.Я. Истомин, Е.В. Антипов // Успехи химии. – 2013. – Ч. 82 (7). – С. 686–700.

29. H. A. Taroco, J. A. F. Santos, R. Z. Domingues, T. Matencio. Ceramic Materials for Solid Oxide Fuel Cells. 2011.

30. Cho S, Fowler DE, Miller EC, Cronin JS, Poeppelmeier KR, Barnett SA. Fe–substituted SrTiO3−δ–Ce0.9Gd0.1O2 composite anodes for solid oxide fuel cells. Energy Environ Sci 2013;6:1850–7

31. McIntosh, S. Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells / S. McIntosh and R. J. Gorte // Chemical Reviews. – 2004. – Vol. 104 (10). – P. 4845–4865.

32. Zhou Y, Xin X, Li J, Ye X, Xia C, Wang S, et al. Performance and degradation of metal–supported solid oxide fuel cells with impregnated electrodes. Int J Hydrogen Energy 2014;39:2279–85

33. H. A. Taroco, J. A. F. Santos, R. Z. Domingues, T. Matencio. Ceramic Materials for Solid Oxide Fuel Cells. 2011

34. Cowin P.I., Petit C.T.G., Lan R., Irvine J.T.S., Tao S. Recent Progress in the Development of Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells. Advanced Energy Materials, vol. 1, no. 3, P. 314–332, 2011.

35. S.C Singhal. Advances in solid oxide fuel cell technology. Solid State Ionics, vol. 135, P. 305–313, 2000.

36. Zhou Y, Xin X, Li J, Ye X, Xia C, Wang S, et al. Performance and degradation of metal–supported solid oxide fuel cells with impregnated electrodes. Int J Hydrogen Energy 2014;39:2279–85

37. Zhao H, Mauvy F, Lalanne C, Bassat JM, Fourcade S, Grenier JC. New cathode materials for ITSOFC: Phase stability, oxygen exchange and cathode properties of $La^2$ $xNiO_4$ .Solid State Ionics 2008;179:2000–5.

38. Chen Y, Zhang Y, Xiao G, Yang Z, Han M, Chen F. Sulfur–Tolerant Hierarchically Porous Ceramic Anode–Supported Solid–Oxide Fuel Cells with Self–Precipitated Nanocatalyst. ChemElectroChem 2015;2:672–8

39. J. Bandrowski, C. R. Bickling, K. H. Yang, O. A. Hougen. Kinetics of the reduction of nickel oxide by hydrogen, Chemical Engineering Science, V. 17(5), pp. 379–390, 1962.
40. S.Carter, A.Selcuk, R.J.Chater, J.Kajda, J.A.Kilner, B.C.H.Steele. Solid State Ionics, vol. 53–56, Part 1, P. 597–605, 1992
41. N.M. Sammes and B.R. Roy. SOLID OXIDE FUEL CELLS: Cathodes, P. 25–33, 2018.
42. С. И. Бредихин, А. Э. Голодницкий, О. А. Дрожжин, С. Я. Истомин, В. П. Ковалевский, С. П. Филиппов. Стационарные энергетические установки с топливными элементами: материалы, технологии, рынки. НТФ "Энергопрогресс"Корпорации "ЕЭЭК 2017.
43. H. A. Taroco, J. A. F. Santos, R. Z. Domingues, T. Matencio. Ceramic Materials for Solid Oxide Fuel Cells. 2011.
44. Layered solid–electrolyte membranes based on zirconia: production technology / O.Yu. Zadorozhnaya, E.A. Agarkova, O.V. Tiunova, Yu.K. Nepochatov // Russian Journal of Electrochemistry. – 2020. – Vol. 56, № 2. – P. 124–131.
45. Kharton V.V., Marques F.M.B. Atkinson A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. Solid State Ionics, Vol. 174, iss. 1–4, P. 135, 2004.
46. Fergus J.W., Hui R., Li X., et.al. SOFC: materials properties and performance. Boca Raton: CRC Press, P. 314, 2009
47. Multilayred electrolyte–supported SOFC based on NEVZ–Ceramics membrane / I. Burmistrov, D. Agarkov, S.Bredikhin [et al.] // ECS Transactions. – 2013. – Vol. 57, № 1 – P. 917–923.
48. Preparation of membrane–electrode assemblies of solid oxide fuel cells by co sintering of electrodes / I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov, F.M. Tsybrov, S.I. Bredikhin // Russian Journal of Electrochemistry. – 2016. – Vol. 52, № 7. – P. 669–677.
49. Fabrication of membrane–electrode assemblies for solid–oxide fuel cells by joint sintering of electrodes at high temperature / I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov, E.V. Korovkin [et al.] // Russian Journal of Electrochemistry. – 2017. – Vol. 53, № 8. – P. 873–879.
50. Demin, A.K. Solid oxide fuel cells in Russia / A.K. Demin // Fuel Cell Technologies: State and Perspective. – Ed. By N. Sammes. – 2005. – P. 11–18.
51. Performance of anode–supported SOFCs fabricated with EPD techniques / K. Yamaji, H. Kishimoto, Yu. Xiong [et al.] // Solid State Ionics. – 2004. – Vol. 175, № 1–4. – P. 165–169.

52. Fabrication characteristics of an anode–supported thin–film electrolyte fabricated by the tape casting method for IT–SOFC / J.–H. Song, S.–I. Park, J.–H. , H.– S. Kim // Journal of Materials Processing Techonology. – 2008. – Vol. 198, № 1– 3. – P. 414–418
53. Bilayered anode supports for planar solid oxide fuel cells: fabrication and electrochemical performance / E.A. Agarkova, I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov [et al.] // Materials Letters. – 2021. – Vol. 283. – P. 128752.
54. Ceramic membranes based on scandium–stabilised ZrO2 obtained by tape casting technique / O.V. Tiunova, O.Yu. Zadorozhnaya, Yu.K. Nepochatov [et al.]// Russian Journal of Electrochemistry. – 2013. – Vol. 50, № 8. – P. 719– 724.
55. Roosen, A. Tape casting / A. Roosen // Ceramics Science and Technology. – Ed. Ralf Riedel, I–Wei Chen. – 2013
56. Layered solid–electrolyte membranes based on zirconia: production technology / O.Yu. Zadorozhnaya, E.A. Agarkova, O.V. Tiunova, Yu.K. Nepochatov // Russian Journal of Electrochemistry. – 2020. – Vol. 56, № 2. – P. 124–131.
57. Three–layered membranes for planar solid oxide fuel cells of the electrolyte supported design: characteristics and applications / E.A. Agarkova, D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov [et al.]// Russian Journal of Electrochemistry. – 2020. – Vol. 56, № 2. – P. 132–138.
58. Fabrication of high–quality electrode films for solid oxide fuel cell by screen printing: A review on important processing parameters / N.A. Baharuddin, N.F.A. Rahman, H.Abd. Rahman [et al.] // International Journal of Energy Research. – 2020. – Vol. 44, № 11. – P. 8296–8313.
59. Optimization on technical parameters for fabrication of SDC film by screen printing used as electrolyte in IT–SOFC / L. Zhao, X. Huang, R. Zhu [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2008. – Vol. 69, № 8. – P. 2019–2024.
60. Processing of YSZ, screen printing pastes and the characterization of the electrolyte layers for anode supported SOFC / P. Ried, C. Lorenz, A. Bronstrup [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – Vol. 28, № 9. – P. 1801–1808
61. Kelly, P. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications / P. Kelly, R.D. Arnell // Vacuum. – 2000. – Vol. 56, № 3. – P. 159– 172.
62. Kaiserm, A. Uniaxial hydraulic pressing as shaping technology for advanced ceramic products of larger size / A. Kaisern, R. Lutz // Interceram. – 2011. – P. 230–234
63. Mahmud, L.S. Challenges in fabricating planar solid oxide fuel cells: A review / L.S. Mahmud, A. Muchtar, M.R. Somalu // Renewable ans Sustainable Energy Reviews. – 2017. – Vol. 72. – P. 105–116.

64. Kong, J. Ni–YSZ gradient anodes for anode–supported SOFCs / J. Kong, K. Sun, D. Zhou [et al.] // Journal of Power Sources. – 2007. – Vol. 166, № 2. – P. 337– 342.
65. La0.6Sr0.4Co0.2Fe0.8O3–x–SDC carbonate composite cathodes for low–temperature solid oxide fuel cells / H.A. Rahman, A. Muchtar, N. Muhamad, H. Abdullah // Materials Chemistry and Physics. – 2013. – Vol. 141, № 2–3. – P. 752–757.
66. Choi, H. Fabrication and characterization of anode supported YSZ/GDC bilayer electrolyte SOFC using dry press process / H. Choi, G.Y. Cho, S.– W. Cha // International Journal of Precious Engineering and Manufacturing Green Technology. – 2014. – Vol. 1, № 1. – P. 95–99.
67. J. Fleig, Solid oxide fuel cell cathodes: polarization mechanisms and modeling of the electrochemical performance // Annual Review of Materials Research. 2003. V. 33. p. 361–382.
68. R. Doshi, V.L. Richards, J.D. Carter, X.P. Wang, M. Krumpelt, Development of solid–oxide fuel cells that operate at 500°C // Journal of The Electrochemical Society. 1999. V. 146 (4). p. 1273–1278.
69. Y. Li, Ra. Gemmen, X. Liu. Oxygen reduction and transportation mechanisms in solid oxide fuel cell cathodes // Journal of Power Sources. 2010. V. 195. p. 3345–3358.
70. W. Huang, S. Gopalan, P. Uday. Measurement of partial oxygen ion conductivity of Sr–doped lanthanum manganite // Journal of Power Sources. 2007. V. 173 (2). p. 887–890.
71. A. Endo, M. Ihara, H. Komiyama, Y. Koichi. Cathodic reaction mechanism for dense Sr–doped lanthanum manganite electrodes // Solid State Ionics. 1996. V. 86–88. p. 1191–1195.
72. Z. Gao, L.V. Mogni, E.C. Miller, J.G. Railsbacka, S.A. Barnett A perspective on low–temperature solid oxide fuel cells // Energ. Environ. Sci. 2016. V. 9 (5). P. 1602–1644.
73. Z. Gao, D. Kennouche, S.A. Barnett. Reduced–temperature firing of solid oxide fuel cells with zirconia/ceria bi–layer electrolytes // J. Power Sources 2014. V. 260. P. 259–263.
74. Y. Leng, S.H. Chan, Q. Liu. Development of LSCF–GDC composite cathodes for low–temperature solid oxide fuel cells with thin film GDC electrolyte // Int J Hydrogen Energy. 2008. V. 33. p. 3808–3817.
75. M.Z. Khan, R–H. Song, M.T. Mehran, S–B. Lee, T–H. Lim. Controlling cation migration and inter–diffusion across cathode/interlayer/electrolyte interfaces of solid oxide fuel cells: a review // Ceramics International. 2021. V. 47 (5). p. 5839–5869
76. Y. Tsuji, S. Sako, K. Nitta, K. Yamamoto, Y. Shao–horn, Y. Uchimoto, Y. Okirasa. Surface analysis of lanthanum strontium cobalt oxides under cathodic polarization at

high temperature through operando total–reflection X–ray absorption and X–ray fluorescence spectroscopy // Solid State Ionics. 2020. V. 357. 115502.

77. C.M. Harrison, P.R. Slater, R. Steinberger–Wilckens. A review of Solid Oxide Fuel Cell cathode materials with respect to their resistance to the effects of chromium poisoning // Solid State Ionics. 2020. V. 354. 115410.

78. K. Chen, S.P. Jiang. Surface segregation in solid oxide cell oxygen electrodes: phenomena, mitigation strategies and electrochemical properties // Electrochem. Energ. Rev. 2020 V. 3. p. 730–765.

79. H. Zhao, F. Mauvy, C. Lalanne, J.–M. Bassat, S. Fourcade, J.–C. Grenier. New cathode materials for ITSOFC: Phase stability, oxygen exchange and cathode properties of $La_2 - xNiO_4 + \delta$ // Solid State Ionics. 2008. V. 179. p. 2000–2005.

80. E. Pikalova, N. Bogdanovich, A. Kolchugin, K. Shubin, L. Ermakova, N. Eremeev, A. Farlenkov, A. Khrustov, E. Filonova, V. Sadykov. Development of composite LaNi0.6Fe0.4O3–d–based air electrodes for solid oxide fuel cells with a thin film bilayer electrolyte // Int J Hydrogen Energy 2021. V. 46. p. 16947–16964.

81. E. Pikalova, N. Bogdanovich, L. Ermakova, A. Kolchugin, A. Khrustov, A. Farlenkov. Methods to increase electrochemical activity of lanthanum nickelate–ferrite electrodes for intermediate and low temperature SOFCs // Int J Hydrogen Energy 2021. V. 46 (72). p.35923–35937.

82. R. Chiba, T. Komatsu, H. Orui, H. Taguchi, K. Nozawa, H. Arai. SOFC cathodes composed of LaNi0.6Fe0.4O3 and Pr–doped CeO2 // Electrochem. Solid–State Lett 2009. V. 12 (5). p. B69–B72.

83. A. Solovyev, I. Ionov, A. Lauk, S. Linnik, A. Shipilova, E. Smolyanskiy. Electrochemical Characterization of Intermediate–Temperature Solid Oxide Fuel Cells with PVD–Coated Electrolyte // J. Electrochem. En. Conv. Stor. 2018. V. 15 (4). 044501.

84. А.А. Соловьев, Н.С. Сочугов, А.В. Шипилова, К.Б. Ефимова, А.Е. Тумашевская. Среднетемпературные твердооксидные топливные элементы с тонкопленочным ZrO2:Y2O3 электролитом // Электрохимия. 2011. Т. 47.(4). с. 524–533.

85. Pikalova E, Bogdanovich N, Kolchugin A, Shubin K, Ermakova L, Eremeev N, Farlenkov A, Khrustov A, Filonova E, Sadykov V. Development of composite LaNi0.6Fe0.4O3–δ–based air electrodes for solid oxide fuel cells with a thin film bilayer electrolyte. Int J Hydrogen Energy 2021;46:16947–64.

86. Chen K, Dai H, He S, Bi L. LaNi0.6Fe0.4O3–δ as a promising cathode for stable proton–conducting solid oxide fuel cells. Fuel Cells 2018;18(4):561–5. doi: 10.1002/fuce.201700224

87. Molin S, Jasinski PZ. Improved performance of LaNi0.6Fe0.4O3 solid oxide fuel cell cathode by application of a thin interface cathode functional layer. Mater Lett 2017;189:252–5. doi: 10.1016/j.matlet.2016.11.101

88. Pikalova E, Bogdanovich N, Ermakova L, Kolchugin A, Khrustov A, Farlenkov A. Methods to increase electrochemical activity of lanthanum nickelate–ferrite electrodes for intermediate and low temperature SOFCs. Int J Hydrogen Energy 2021;46(72):35923–37. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.226

АНТИПЛАГИАТ
ОБНАРУЖЕНИЕ ЗАИМСТВОВАНИЙ

# Отчет о проверке на заимствования №1

**Автор:** Куцева Алекстандрина
**Проверяющий:**

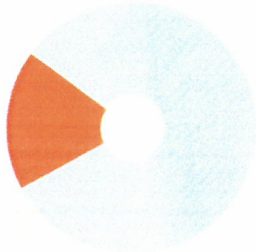
Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат» - http://users.antiplagiat.ru

## ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 2
Начало загрузки: 25.05.2023 10:31:36
Длительность загрузки: 00:00:02
Имя исходного файла: Диплом 1.pdf
Название документа: ВКР_Куцева А.К.
Размер текста: 77 кБ
Тип документа: Выпускная квалификационная работа
Символов в тексте: 79006
Слов в тексте: 9993
Число предложений: 846

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Начало проверки: 25.05.2023 10:31:39
Длительность проверки: 00:00:05
Корректировка от 05.06.2023 14:46:05
Комментарии: [Автосохраненная версия]
Модули поиска: Интернет Free



| СОВПАДЕНИЯ | САМОЦИТИРОВАНИЯ | ЦИТИРОВАНИЯ | ОРИГИНАЛЬНОСТЬ |
|---|---|---|---|
| 17,96% | 0% | 0% | 82,04% |

**Совпадения** — фрагменты проверяемого текста, полностью или частично сходные с найденными источниками, за исключением фрагментов, которые система отнесла к цитированию или самоцитированию. Показатель «Совпадения» - это доля фрагментов проверяемого текста, отнесенных к совпадениям, в общем объеме текста.

**Самоцитирования** — фрагменты проверяемого текста, совпадающие или почти совпадающие с фрагментом текста источника, автором или соавтором которого является автор проверяемого документа. Показатель «Самоцитирования» - это доля фрагментов текста, отнесенных к самоцитированию, в общем объеме текста.

**Цитирования** — фрагменты проверяемого текста, которые не являются авторскими, но которые система отнесла к корректно оформленным. К цитированиям относятся также шаблонные фразы; библиография; фрагменты текста, найденные модулем поиска «СПС Гарант: нормативно-правовая документация». Показатель «Цитирования» - это доля фрагментов проверяемого текста, отнесенных к цитированию, в общем объеме текста.

**Текстовое пересечение** — фрагмент текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника.

**Источник** — документ, проиндексированный в системе и содержащийся в модуле поиска, по которому проводится проверка.

**Оригинальный текст** — фрагменты проверяемого текста, не обнаруженные ни в одном источнике и не отмеченные ни одним из модулей поиска. Показатель «Оригинальность» - это доля фрагментов проверяемого текста, отнесенных к оригинальному тексту, в общем объеме текста.

«Совпадения», «Цитирования», «Самоцитирования», «Оригинальность» являются отдельными показателями, отображаются в процентах и в сумме дают 100%, что соответствует полному тексту проверяемого документа.

Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые совпадения проверяемого документа с проиндексированными в системе источниками. При этом система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности совпадений или цитирований, а также авторства текстовых фрагментов проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

| № | Доля в тексте | Источник | Актуален на | Модуль поиска |
|---|---|---|---|---|
| [01] | 10,23% | Полный текст диссертации<br>http://portal.tpu.ru | 21 Окт 2019 | Интернет Free |
| [02] | 9,85% | Структура и свойства тонких пленок ZrO2:Y2O3, формируемых методом магнетронного распыления<br>http://portal.tpu.ru | 06 Ноя 2018 | Интернет Free |
| [03] | 4,79% | Гамова А.А.<br>http://issp.ac.ru | 04 Мар 2020 | Интернет Free |

Еще источников: 2
Еще совпадений: 4,23%