

Научная статья

УДК 621.352.6

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-48-63

## ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Ю.А. Балинова<sup>1</sup>, А.А. Луговой<sup>1</sup>, В.В. Бутаков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

**Аннотация.** Твердооксидные топливные ячейки привлекают внимание разработчиков благодаря их высокой энергетической эффективности, экологичности и широкому разнообразию видов используемого топлива. Публикация посвящена современному состоянию вопроса в области разработки материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Рассмотрены керамические оксидные материалы, применяемые для анода, катода и электрода топливных ячеек. Показано, что интерес к ТОТЭ будет неуклонно расти, при этом особенно перспективными будут элементы малых размеров – вплоть до наноэлементов.

**Ключевые слова:** твердооксидные топливные элементы, проводимость, удельная мощность, оксид, катод, анод, электролит, структура

**Для цитирования:** Балинова Ю.А., Луговой А.А., Бутаков В.В. Перспективы использования тугоплавких оксидов для твердооксидных топливных элементов // Труды ВИАМ. 2024. № 8 (138). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-48-63.

Scientific article

## APPLICATION TRENDS OF HIGH TEMPERATURE REFRACTORY OXIDES FOR SOLID OXIDES FUEL CELLS

Yu.A. Balinova<sup>1</sup>, A.A. Lugovoy<sup>1</sup>, V.V. Butakov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

**Abstract.** Solid oxide fuel cells attract the attention of developers due to their high energy efficiency, environmental friendliness and a wide variety of types of fuel used. The publication is devoted to the current state of the issue in the field of materials development for solid oxide fuel cells (SOFC). Ceramic oxide materials used for the anode, cathode and electrode of fuel cells are considered. It is shown that interest in solid oxide fuel cells will steadily grow, while small-sized SOFC up to nanoelements will have a special perspective.

**Keywords:** solid oxide fuel cells, conductivity, power density, oxide, cathode, anode, electrolyte, structure

**For citation:** Balinova Yu.A., Lugovoy A.A., Butakov V.V. Application trends of high temperature refractory oxides for solid oxides fuel cells. *Trudy VIAM*, 2024, no. 8 (138), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-48-63.

## Введение

Современный рост глобального потребления электроэнергии идет параллельно с необходимостью снижения вредных выбросов в окружающую среду [1–25]. Твердооксидные топливные ячейки привлекают внимание разработчиков благодаря их высокой энергетической эффективности, незначительному экологическому воздействию и широкому разнообразию видов используемого топлива. Некоторые разработчики полагают, что технология твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) в ближайшее десятилетие может стать основой преобразований в области генерирования и использования электроэнергии из-за достижения значительно более высокого уровня эффективности выработки электроэнергии по сравнению с широко распространенными современными топливными ячейками для энергетических установок – например, газовыми турбинами и ячейками с жидкими электролитами [4, 5]. В отличие от газовой турбины, коэффициент полезного действия которой составляет 30–35 %, этот показатель для ТОТЭ к 2024 г. уже достиг уровня >70 %. Ожидается, что твердооксидные топливные ячейки будут особенно востребованы там, где требуется сочетание высокой мощности и малых габаритов, например в автомобилях и бытовых устройствах.

Твердые топливные элементы можно описать как электрохимические устройства с твердым электролитом, которые используют окисление топлива для преобразования химической энергии в электрическую при одновременном снижении количества окислителя [6, 7]. В качестве твердого электролита могут применяться в том числе и полимерные мембраны, однако оксидная керамика отличается наибольшей эффективностью преобразования химической энергии в электрическую. Причиной этому служит существенная разница в температурах эксплуатации: для полимерных мембран она составляет 90 °С, в то время как для современных промышленных ячеек 750–1000 °С. Благодаря высокой рабочей температуре значительно возрастает кинетика реакций и степень превращения химических реакций в ячейке [8].

Поскольку ТОТЭ это устройства, которые с высокой эффективностью преобразуют химическую энергию топлива в электрическую, то не возникает существенных проблем с экологией среды. Например, единственными продуктами преобразования углеводородного топлива в ТОТЭ являются  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  [22]. Отмечено также, что выделение  $\text{CO}$  и  $\text{NO}_x$  происходит в сотни раз меньше, чем по требованиям стандартов Евросоюза.

Эти устройства обладают рядом уникальных преимуществ перед другими топливными элементами – например, малой селективностью по отношению к топливу (что дает возможность выбора различных видов топлива для одного типа ячейки), долговечностью, высоким коэффициентом полезного действия и значительной активностью электродных процессов благодаря высокой рабочей температуре. Одновременно высокая рабочая температура сдерживает широкомасштабную коммерциализацию применения ТОТЭ из-за их высокой стоимости по причине беспрецедентных требований к материалам [2]. Кроме того, высокая температура эксплуатации приводит к ускорению деградационных процессов в энергетических установках и увеличению времени пуска [26].

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

## Состав и структура ТОТЭ

Типичная твердооксидная топливная ячейка состоит из катода, анода и электролита, образующих единый элемент. Эти элементы соединяются между собой, а затем – в более крупные пакеты для увеличения мощности. На рис. 1 приведены примеры схем современных ТОТЭ [1].

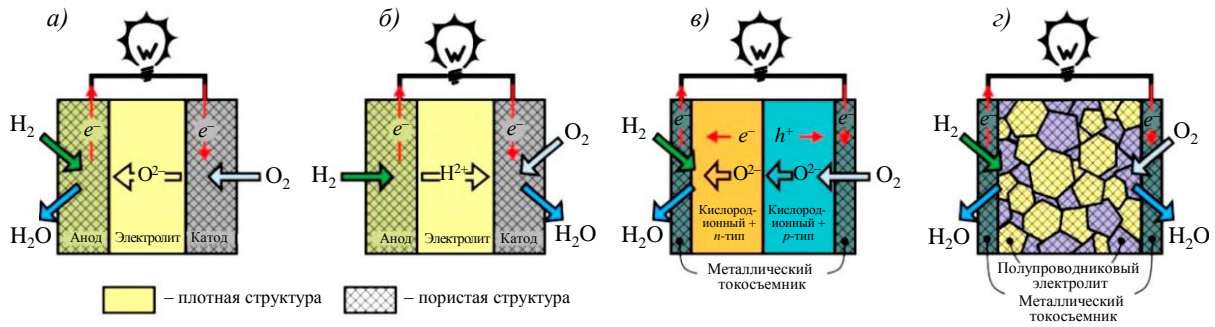


Рис. 1. Схематичное изображение структуры ТОТЭ: а – плотный керамический электролит с кислород-ионной проводимостью; б – плотный керамический электролит с протонной проводимостью; в – ячейка ТОТЭ с двухслойным полупроводниковым электролитом с кислород-ионным типом проводимости (*n* и *p*); г – ячейка ТОТЭ с монослойным электролитом, состоящим из частиц полупроводника и проводника, спеченных между собой; штриховкой обозначены пористые материалы электродов [1]

На рис. 2 представлена микроструктура ячейки ТОТЭ с однослойным электролитом [3]. Поверхность излома демонстрирует различия в микроструктуре электролита и электродов, в пористости газопроницаемых катода и анода, а также монолитность и однородность структуры при толщине электролита около 15–20 мкм.

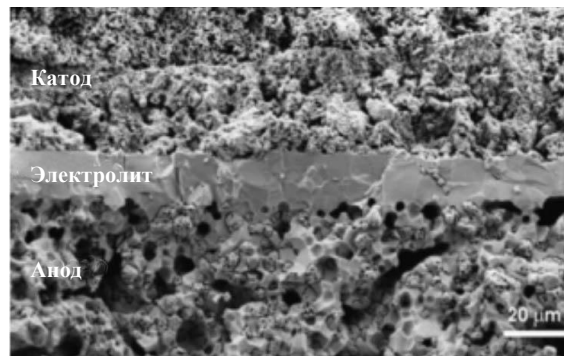


Рис. 2. Микроструктура (СЭМ) ячейки ТОТЭ [3]

Наиболее распространены трехслойные ячейки, состоящие из двух пористых электродов – анода и катода, которые разделены плотным керамическим электролитом. Они в свою очередь могут быть с протонной и кислород-ионной проводимостью. В последние годы ведутся интенсивные исследования в области создания многослойных электролитов для ТОТЭ, в состав которых входит слой с кислород-ионной или протонной проводимостью и полупроводниковый слой или два таких слоя [1, 3, 27]. Это дает возможность в несколько раз повысить удельную мощность ТОТЭ.

В настоящее время внимание разработчиков сосредоточено на получении ТОТЭ с наиболее низкими рабочими температурами, которых достигают в основном путем усовершенствования составных частей ячеек ТОТЭ. При этом создание двухслойных электролитов, усложнение состава монослойных электролитов, катодов и анодов также является важной задачей на пути к повышению удельной мощности и коммерциализации ТОТЭ, поскольку снижение температуры сопряжено с потерей выработки электроэнергии.

Известно, что основным компонентом промышленных твердых топливных ячеек на сегодняшний день является оксид циркония, так как ячейки на его основе хорошо изучены и применяются в разных областях деятельности [4, 6, 7, 13, 26]. Этот тип ячеек имеет кислород-ионный тип проводимости электролита; катод и анод, как правило, тоже имеют основу из оксида циркония, легированного другими элементами. В таких

ячейках твердый электролит, находясь между катодом и анодом, проводит только ионы  $O^{2-}$ . Это приводит к выделению электронов на аноде, которые затем проходят через элемент по внешней цепи. Из двух электродов окисление топлива происходит на аноде, а восстановление кислорода – на катоде. Твердооксидные топливные элементы на основе оксида циркония работают при высоких температурах 800–1200 °С, выделяя тепло в качестве побочного продукта. Напряжение разомкнутой цепи при этом зависит от химического потенциала ионов кислорода или водорода между катодом и анодом.

Выделяющееся тепло можно рекуперировать, возвращая его в цикл для обеспечения рабочей температуры ТОТЭ, что, по мнению авторов, должно удешевить ТОТЭ и поспособствовать их коммерческому освоению [1–6]. Однако мощность ячеек на основе оксида циркония все еще невелика, чтобы удовлетворить возрастающие требования потребителей.

### Электролит

Электролит служит своего рода изолятором для электронов и проводит только ионы. В результате электроны, накапливаясь на аноде, перетекают на катод, при этом возникает электрический ток. В качестве электролита в кислород-ионных ячейках используют оксиды, способные проводить ионы кислорода. Наиболее известным и часто используемым материалом для электролитов в оксидных топливных ячейках является диоксид циркония, частично стабилизированный оксидом иттрия (YSZ), для которого характерен кислород-ионный тип проводимости при температурах  $>750$  °С [1–3]. Для увеличения эффективности ячеек применяют диоксид циркония, частично стабилизированный другими элементами – например, скандием (ScSZ) [6, 7], который обладает более высокой проводимостью при более низкой температуре, чем YSZ.

Протонные электролиты проявляют более высокую проводимость по сравнению с кислород-ионными при более низких температурах в диапазоне 350–600 °С, поэтому представляют больший интерес для разработчиков. Но протонные ячейки пока не дают достаточной удельной мощности. Кроме того, они реакционноспособны по отношению к  $CO_2$ , что ограничивает их применение [3]. В последние годы возрастает количество публикаций, предметом которых являются исследования в области создания протонных электролитов для ТОТЭ высокой эффективности при максимально низкой рабочей температуре [1–30].

К электролитам с кислород-ионным типом проводимости относят оксиды, например цирконаты и цераты, причем цераты являются более предпочтительными по причине более высокой эффективности. Примером такой системы является оксид церия, допированный гадолинием или оксид церия-гадолиния (CGO). Несмотря на высокую стоимость гадолиния [6], данная система освоена в промышленности. Авторы работы [29] заявляют о том, что система CGO является одним из наиболее достойных преемников частично стабилизированного оксида циркония не только по свойствам, но и по стоимости.

Для создания современных протон-обменных мембран используют преимущественно сложные оксидные системы – в том числе сложносоставные цераты и цирконаты со щелочно- и редкоземельными катионами, от которых разработчики ожидают достижения еще больших значений мощности. Примером таких электролитов является соединение  $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_3$ . При этом катод и анод также состоят из сложных оксидов (например,  $La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ ) и часто включают в себя лантаноиды [6, 7]. При этом анод имеет напыление металла с низкой работой выхода электронов. Отмечено, что в настоящее время усилия разработчиков направлены на создание сложных перовскито-подобных структур системы  $ABO_x$ , содержащих лантан или лантаноиды. Примером может служить галлат лантана ( $LaGaO_3$ ), легированный Mg и Sr ( $(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y}Mg_y)O_3$ ). Изменяя стехиометрию по кислороду, радиус и количество ионов А и В, разработчики регулируют тип проводимости, электропроводность и удельную мощность.

К материалу электролитов предъявляют следующие требования [1–17]:

– степень кислород-ионной или протонной проводимости должна быть достаточно высокой и составлять 0,01–0,1 См/см при толщине электролита 1–100 мкм, поскольку, если в твердом электролите недостаточно несущей заряд среды, то в результате возникают значительные омические потери, которые приводят к нелинейности свойств проводимости;

– электронная проводимость твердого электролита должна быть минимальной, так как она приводит к большим потерям напряжения без выработки достаточного количества электроэнергии;

– должны быть высокая механическая прочность при высокой температуре, чтобы эффективно выдерживать нагрузку, создаваемую электродом, а также высокая термостойкость при длительном воздействии температуры;

– необходимы химическая, фазовая, размерная и морфологическая стабильность, а также низкая стоимость и простота технологии изготовления элементов для промышленного освоения;

– должны быть сопоставимые значения коэффициента теплового линейного расширения с материалом электродов при рабочей температуре.

Примеры электродных систем и их типов проводимости представлены в табл. 1 [3, 6, 27–30].

Таблица 1

Примеры перспективных составов и свойств электролитов

Состав электролита	Тип проводимости	Температура эксплуатации при максимальной удельной мощности, °С	Максимальная удельная мощность, мВт/см <sup>2</sup>	Электропроводность, См/см
YSZ	Кислород-ионная	800	1200	–
ScSZ	Кислород-ионная	850	630	–
GDC	Кислород-ионная	700–750	1070	~10 <sup>-2</sup>
BZY (BaZr <sub>0,8</sub> Y <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> )	Протонная	650	340	2,2·10 <sup>-3</sup>
BZSm (BaZr <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> )	Протонная	650	240	–
BZG (BaZr <sub>0,8</sub> Gd <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> )	Протонная	650	320	–
LaScO <sub>3</sub>	Протонная	600	–	4·10 <sup>-3</sup>
La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> ScO <sub>3-δ</sub>	Протонная	650	–	6·10 <sup>-3</sup>
BaCeY	Протонная	600	–	–
BaZr <sub>0,8</sub> X <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> (X: Y, Sm, Gd)	Протонная	650	–	–
CGO (Ce <sub>0,8</sub> Gd <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> , Ce <sub>0,9</sub> Gd <sub>0,1</sub> O <sub>2</sub> )	Кислород-ионная	600	–	–
Ce <sub>1-x</sub> (Gd <sub>0,5</sub> Pr <sub>0,5</sub> ) <sub>x</sub> O <sub>2</sub> , Ce <sub>0,84</sub> (Gd <sub>0,5</sub> Pr <sub>0,5</sub> ) <sub>0,16</sub> O <sub>2</sub>	Кислород-ионная	500	–	1,059·10 <sup>-2</sup>
SDC (Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,2</sub> O <sub>1,9</sub> )	Кислород-ионная	400–600	–	–
La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Co <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,8</sub> O <sub>3</sub>	Кислород-ионная	500–650	562	~0,1
La <sub>0,3</sub> Sr <sub>0,7</sub> Fe <sub>0,7</sub> Ti <sub>0,3</sub> O <sub>3-δ</sub> + GDC	Полупроводниковая	600	654	–
BaZrYYb (BaZr <sub>0,4</sub> Ce <sub>0,4</sub> Y <sub>0,1</sub> Yb <sub>0,1</sub> O <sub>3-6</sub> )	Протонная	600	–	–

Значения максимальной плотности тока зависят не только от электролита, но и от состава анода, катода и температуры. В табл. 1 представлены максимальные значения характеристик, найденные в научно-технических литературных источниках. Для ТОТЭ с протонным типом электролитов значения плотности тока можно найти в работе [3].

В настоящее время внимание разработчиков в значительной степени переключилось на создание двухсложных электролитов. Примером такого рода композиции является совмещение GDC с полупроводниковым слоем ZnO или  $\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{12-x}\text{Fe}_x\text{O}_{38-\delta}$  (LSFT) [6, 9, 28, 29]. Такое сочетание привело к увеличению ионной проводимости и эффективности ячейки в целом до  $802 \text{ мВт/см}^2$  при температуре  $520 \text{ }^\circ\text{C}$ , что позволяет снизить толщину электролита и, следовательно, величину омических потерь.

### Анод

На аноде происходит окисление топлива, в качестве которого могут применяться водород, природный газ и биогаз. Как следствие этого, анод должен быть газопроницаемым и иметь максимально развитую поверхность для протекания химической реакции окисления и риформинга. Анодные реакции протекают на тройной межфазной границе – например, проводника электронов, ионов кислорода и газа, поэтому материал анода должен обладать высокими электронной проводимостью и электро-каталитической активностью. Кроме того, анодный материал должен обладать высокими окислительной способностью и степенью электронной проводимости, хорошим коэффициентом стабильности, эффективной термической совместимостью с другими компонентами элемента и достаточной электрокаталитической активностью [1–30]. Анод должен иметь высокую пористость при достаточной прочности в случае, если анод несет нагрузку всей топливной ячейки. Как правило, анод изготавливают из металлокерамики, причем предпочтительной является керамика, содержащая церий. Из металлов применяют никель, кобальт, серебро.

Для изготовления анодов используют составы, содержащие церий, цирконий, лантан, допированные оксидами щелочно- и редкоземельных металлов. Приоритет отдают манганату лантана, оксиду церия-гадолиния, цератам и цирконатам с напылением. Примерами анодов могут служить соединения следующих составов:  $\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4}\text{O}_{2\pm\delta} + \text{Y}_{0,2}\text{Ti}_{0,18}\text{Zr}_{0,62}\text{O}_{1,9\pm\delta}$  (YZT),  $(\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$  (LSCM),  $\text{Ba}(\text{Ce}_{0,9}\text{Y}_{0,1})_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (GDC). Для промышленных ТОТЭ с кислород-ионной проводимостью в качестве основного материала анода применяют металлокерамический материал NiYSZ. Он обладает фазовой стабильностью, высокой электропроводностью и термическим расширением, сопоставимым с расширением материала электролита, при высоких температурах. Кроме того, термическое расширение этого типа металлокерамики сопоставимо с термическим расширением металла. Однако этот тип материала имеет высокую температуру эксплуатации, а исследователи стремятся к ее снижению при повышении эффективности. Это привело к значительной доле исследований по созданию новых типов керамических систем для анодов. Тем не менее, благодаря простоте состава и технологии изготовления, доступности сырья при достаточно хорошем уровне свойств, соединение NiYSZ все еще вне конкуренции. Перовскитоподобные соединения лантана в составе анодов пока не дают желаемого эффекта по мощности и имеют ряд особенностей, приводящих к снижению эффективности ТОТЭ. В последнее время внимание исследователей направлено на соединения церия для изготовления анодов, таких как оксид церия IV, допированный редкоземельными элементами – например, оксидами самария и гадолиния, т. е. материалами, по составу сходными с составом электролита. Поскольку в зависимости от условий одни и те же оксиды могут проявлять разный тип проводимости, то из соображения совместимости выбирают материал электродов аналогичный материалу электролита.

Перспективным материалом для электродов в составе ТОТЭ с протонным электролитом является манганат лантана, например  $(La_{0,75}Sr_{0,25})Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$  (LSCM). Данный состав проявляет высокую окислительно-восстановительную активность в качестве электрода, причем он стабилен и электропроводен как в окислительной, так и в восстановительной атмосфере. Таким образом, он может применяться для создания симметричных по составу топливных ячеек [6, 8, 14, 17].

Больше информации представлено для металлокерамических анодов, у которых значительно более высокие значения удельной мощности ( $>1000$  мВт/см<sup>2</sup>) и электропроводности (до 4000 См/см). Например, авторы статей [16, 19] приводят данные о композиционном материале для несущих электродов с улучшенными характеристиками, который содержит металлическую составляющую в виде двухкомпонентного сплава никеля с алюминием и керамическую оксидную составляющую. При этом в качестве двухкомпонентного сплава используют никель, плакированный алюминием, при содержании алюминия 3–15,5 % (по массе), а в качестве оксидной составляющей – оксид алюминия [19]. Металлы, в том числе благородные, распределяются в керамической матрице в виде наночастиц.

Таблица 2

Свойства анодных систем

Состав анода	Температура эксплуатации при максимальной мощности, °С	Максимальная удельная мощность, мВт/см <sup>2</sup>	Электропроводность, См/см
YSZ	800	–	~0,1
CGO ( $Ce_{0,6}Gd_{0,4}O_{2+\delta}$ )	600	–	~0,1
YTZ ( $Y_{0,2}Ti_{0,18}Zr_{0,62}O_{1,9+\delta}$ )	800	–	~0,1
LSCM ( $(La_{0,75}Sr_{0,25})Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ )	600–800	270	–
BCYN (перовскит $Ba(Ce_{0,9}Y_{0,1})_{0,8}Ni_{0,2}O_{3\delta}$ )	600–800	211	–
SCO/CFSCO ( $Sm_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9}/Co_{0,5}Fe_{0,5}-Sm_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9}$ )	800	1200	–
SCMO ( $Sr_2CoMoO_6$ )	800	1017	–
Ni-SDC ( $Ni-Sm_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9}$ )	800	–	4000
BLTM ( $Ba_{0,5}La_{0,5}Ti_{0,3}Mn_{0,7}O_3$ )	700	–	13,4
CS ( $Cu_{0,5}Sr_{0,5}$ )	600	725	–
LCS ( $La_{0,2}Cu_{0,4}Sr_{0,4}$ )	600	782	–

### Катод

Для ячеек с кислород-ионной проводимостью часто используют кислороддефицитные оксиды переходных металлов, например никеля или меди. Как и для других компонентов ТОТЭ, для катодов используют структуры перовскита типа  $ABO_3$ , где *A* – щелочно- или редкоземельный элемент или их смесь, например La, Sr, Ba; *B* – переходный металл с изменяемой степенью окисления, например Mn, Co, Fe.

На катоде происходит восстановление ионов кислорода на поверхности каталитически активного пористого тела [10]. Для этого катод должен иметь развитую поверхность реакции и проницаемость для ионов кислорода, поэтому катоды изготавливают в виде пористых тел и часто выполняют в виде волокнистых структур (рис. 3) [3].

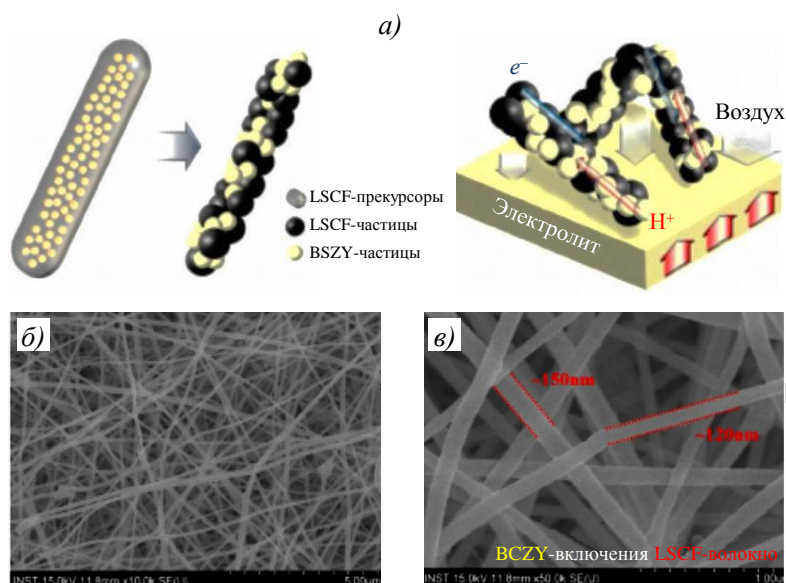


Рис. 3. Схема формирования волокнистой композиционной структуры катода системы LSCF–BCZY ( $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-x}-(\text{BaCe}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta})$ ) и электронные фотографии структуры катода

Основные требования к катоду:

- высокая электронная проводимость (предпочтительно  $>100 \text{ См}^{-1}$ ) в окислительной атмосфере;
- сопоставимые значения коэффициента теплового линейного расширения и химическая совместимость с электролитом;
- достаточная пористость, позволяющая газообразному кислороду легко диффундировать через катод к границе раздела «катод/электролит»;
- стабильность в окислительной атмосфере во время изготовления и эксплуатации;
- высокая каталитическая активность в реакции восстановления кислорода;
- низкая стоимость.

В работе [10] сообщается, что для высокотемпературных ТОТЭ для работы при температурах 800–1000 °С предпочтительным материалом катода является композит из легированного материала  $\text{LaSrMnO}_3$  (LSM) и стабилизированного иттрием диоксида циркония (YSZ). Другие оксиды, такие как стабилизированный скандием диоксид циркония, оксид церия, легированный или гадолинием (GDC), или самарием (SDC), и системы на основе галлата лантана (оксид лантана, стронция, галлия, магния – LSGM) обладают более высокой ионной проводимостью при более низких температурах и также являются предметом разработки и исследования в последние годы.

В работе [10] довольно подробно описан механизм протекания катодной реакции, а также структура и свойства перовскитоподобных соединений для катодов. Со ссылкой на первоисточник авторы сообщают, что принципиально существуют три возможных пути протекания реакции: по поверхности электрода, по объему и по поверхности электролита (рис. 4).

Поскольку все электрохимические реакции протекают на межфазной границе, то для повышения эффективности катодных процессов следует увеличивать поверхность реакции. Одним из наиболее эффективных компонентов электродов являются волокнистые структуры, на основе которых можно создавать более сложноорганизованные

иерархические кластеры, обладающие высокоразвитой поверхностью. Оксидные волокна обладают уникальной структурой, сочетающей наноструктуру самих волокон и межволоконных контактов с большой площадью поверхности самого волокна, а также с микро-, мезо- и макропористостью волокнистого материала.

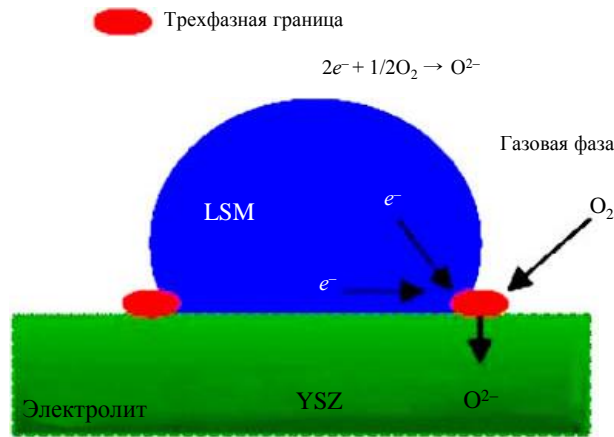


Рис. 4. Схематичное представление катодных трехфазных связей LSM –  $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3-\delta}$  [10]

Наноструктурированные материалы обладают заметно лучшими электрохимическими свойствами. Поскольку волокна тугоплавких оксидов получают золь-гель методом, то их структура формируется в виде наноразмерных кристаллитов с наибольшей энергетической эффективностью самого процесса. Это удешевляет материал электрода, что является крайне важным с точки зрения промышленного освоения изделия. При сочетании волокон со связующим методом Печини следует ожидать хороших результатов для увеличения мощности ячейки. Для катодов с одинаковым составом материалы, полученные золь-гель или гидротермальными методами, обычно имеют гораздо меньший размер зерен и большую площадь поверхности по сравнению с материалами, полученными по обычной твердофазной реакции, что приводит к улучшению характеристик элемента.

Если обобщить факторы, влияющие на свойства катодов, то существенным является создание структуры со свойствами одновременно ионной и электронной проводимости. При этом на ионную проводимость существенное влияние оказывают нестехиометрия состава по кислороду и наличие дефектов решетки. В работе [10] отмечено, что в перовскитных структурах значительное влияние на проводимость по ионному типу оказывает наличие Sr в качестве элемента *A* и Sc – элемента *B*. Нестехиометрия кислорода и наличие дефектов оказывают большое влияние на движение ионов и электронов на катоде, в то время как для увеличения электронной проводимости катода целесообразно в качестве элемента *B* использовать Fe, или Cr, или Co. Электронную проводимость значительно повышает введение в состав многовалентных ионов лантаноидов, например Pr или Sm.

Основное требование к материалу электродов – это идеальная совместимость с электролитом при химической и термической стабильности, высокая активность в окислительно-восстановительной реакции, обеспечивающая перенос  $H^+$ ,  $O^{2-}$  и  $e^-$  в условиях эксплуатации топливных элементов [3] на поверхности раздела «катод/электролит». Цераты и цирконаты – хорошие проводники по ионному и электронному типу, а для придания протонной проводимости их допируют другими элементами, например лантаноидами. Допирование позволяет снизить температурный интервал максимальной удельной мощности и значительно увеличить кинетику окислительно-восстановительной реакции.

В последние годы разработка катодных материалов ведется в направлении создания соединений на основе Fe, Co и Cu [12, 16, 18]. Примеры используемых соединений для материала катодов приведены в табл. 3 [1, 6–9, 12–16, 23].

Таблица 3

## Оксидные системы, применяемые для изготовления катодов ТОТЭ и их свойства

Состав катода	Температура эксплуатации, °С	Максимальная удельная мощность, мВт/см <sup>2</sup>	Электропроводность, См/см
(Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,08</sub> (ZrO <sub>2</sub> ) <sub>0,92</sub>	800	–	0,03
(Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,08</sub> (ZrO <sub>2</sub> ) <sub>0,92</sub>	800	–	0,13
Ce <sub>0,8</sub> Gd <sub>0,2</sub> O <sub>1,9</sub>	800	–	0,053
Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,2</sub> O <sub>1,9</sub>	800	–	0,095
La <sub>0,9</sub> Sr <sub>0,1</sub> Ga <sub>0,8</sub> Mg <sub>0,2</sub> O <sub>2,85</sub>	800	–	0,1
Кобальтат самария, допированный стронцием (Sm <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub> , SSC)	800–1100	–	10 <sup>3</sup>
Pr <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> Co <sub>0,9</sub> Cu <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub>	750	450	–
La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Co <sub>0,8</sub> Mn <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub>	500	–	1,4
Pr <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> MnO <sub>3</sub>	500	–	226
La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> FeO <sub>3</sub>	750	950	–
La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,98</sub> Cu <sub>0,02</sub> O <sub>3</sub>	750	1350–1750	–
Pr <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Co <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub>	300	–	1040

## Топливные элементы

В табл. 4 приведены варианты сочетания катодов, анодов и электролитов и показатели их работоспособности.

Таблица 4

## Свойства некоторых ТОТЭ [6, 10]

Катод	Электролит	Анод	Максимальная удельная мощность, мВт/см <sup>2</sup>	Рабочая температура, °С
Pr <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> Co <sub>0,9</sub> Cu <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub>	SDC	NiO/Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,2</sub> O <sub>1,9</sub>	481	750
LNF (LaNi <sub>0,6</sub> Fe <sub>0,4</sub> O <sub>3-δ</sub> )	10 % (мольн.) Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1 % (мольн.) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Y <sub>x</sub> ZrO <sub>2+x</sub> (SASZ)	NiO–SASZ	1560	800
La <sub>1,2</sub> Sr <sub>0,8</sub> Co <sub>0,8</sub> Ni <sub>0,2</sub> O <sub>4</sub>	GDC	NiO–GDC	350	600
Ag–Bi <sub>2</sub> V <sub>0,9</sub> –Cu <sub>0,1</sub> O <sub>5,35</sub>	GDC	NiO–GDC	231	500
LSCF–Ag в виде наночастиц	GDC	Ni–GDC	415	530
SSC–SDC*	GDC	Ni–SDC	375	600
LSCF (La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Co <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,8</sub> O <sub>3</sub> )	GDC	Ni–GDC	562	650
			422	600
			257	550
			139	500
GDC (ионный тип) + + La <sub>0,3</sub> Sr <sub>0,7</sub> Fe <sub>0,7</sub> Ti <sub>0,3</sub> O <sub>3-δ</sub> (LSTF–полупроводник)	–	–	654	600
SCF (La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Co <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,8</sub> O <sub>3</sub> )	LSGM	Sm <sub>0,2</sub> Ce <sub>0,8</sub> O <sub>1,9</sub> /Co <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> – Sm <sub>0,2</sub> Ce <sub>0,8</sub> O <sub>1,9</sub>	1200	800
Не указан	LDC (оксид церия, допированный лантаном)	Sr <sub>2</sub> CoMoO <sub>6</sub> (SCMO)	1017	800
	SCF (SrCo <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub> )		634	800
	LSGM		452	800

\* Кобальтат самария, допированный стронцием Sm<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>, и оксид церия, допированный самарием.

В работе [17] обобщены данные публикаций по материалам всех компонентов ТОТЭ для различных рабочих температур и представлены в виде схемы (рис. 5), включая несущие и барьерные слои, межкомпонентные соединения.

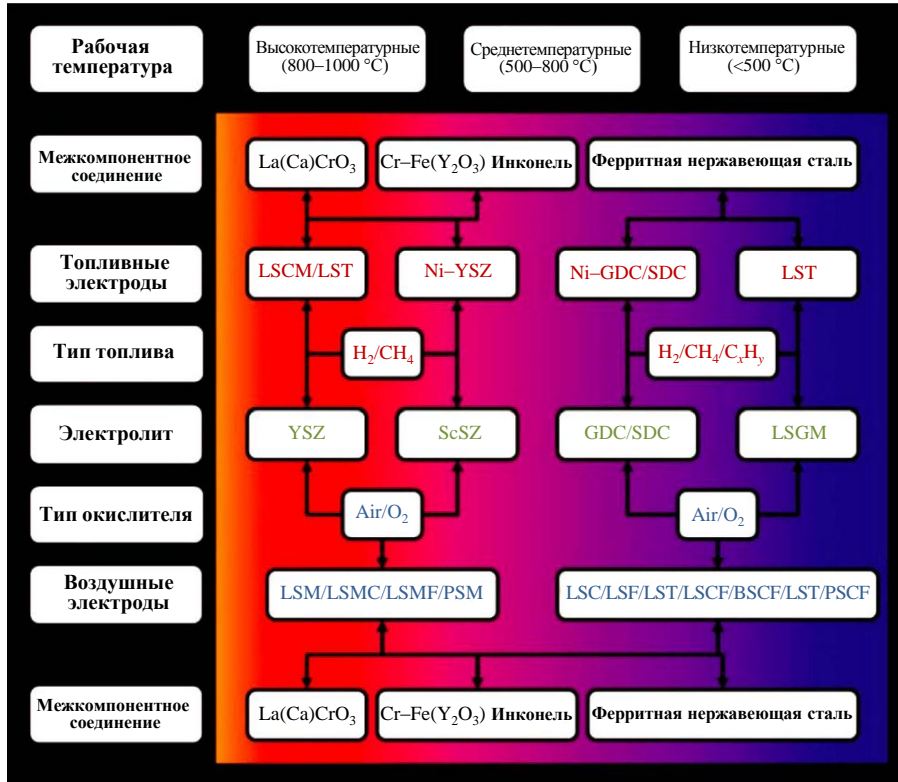


Рис. 5. Материалы для компонентов ТОТЭ [17]: Инконель – никель-хромовый жаропрочный сплав; LST – SrTiO<sub>3</sub>, допированный лантаном; LSMC – LaSrMnCoO<sub>5+δ</sub>; LSMF – La<sub>0,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>Mn<sub>0,7</sub>Fe<sub>0,3</sub>O<sub>3δ</sub>; LSC – La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>CoO<sub>3-δ</sub>; LSF – (La,Sr)FeO<sub>3-δ</sub>; BSCF – Ba<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>Co<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub>; PSCF – Pr<sub>0,3</sub>Sr<sub>0,7</sub>Co<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub>

### Способы получения компонентов ТОТЭ

Наибольшее количество научно-технических публикаций посвящено методам получения электролитов [1–16, 17, 23, 27]. Тонкослойные (тонкопленочные) электролиты получают методами осаждения, трафаретной печати, сухого прессования, магнетронным напылением, золь-гель осаждением тонких пленок, газофазным осаждением, спрей-пиролизом, электрофоретическим осаждением, гидротермальным методом и выращиванием в виде монокристаллов с последующей спецобработкой до нужной геометрической формы [17, 27]. Зарубежные разработчики отмечают, что метод литья керамической ленты позволяет легко изготавливать крупномасштабные промышленные изделия [8], а дальнейший процесс каландрирования лент позволяет осуществлять непрерывный процесс получения многослойных структур электролитов. Примером промышленного варианта двухслойного электролита является диоксид церия, допированный гадолинием в сочетании с соединением YS. Применение многослойных электролитов позволяет не только улучшить свойства самого электролитного компонента, но также сочетать несочетаемые электролиты с электродами с достижением максимальных свойств ячеек. Консолидация слоев электролита может достигаться искровым плазменным спеканием и магнитно-импульсным прессованием.

Катоды получают методом твердофазного синтеза, гидротермальным методом или методом Печини, с помощью золь-гель процесса, электроформованием волокон с последующим спеканием каркаса или без него. Так, в работах [6, 10–18] синтезированы нановолокна для катода состава LSCF методом электроформования для применения в

качестве катода в IT-SOFS (среднетемпературные твердооксидные топливные ячейки) с электролитом YSZ с рабочей температурой 750 °C. Дополнительное легирование 20 % (по массе) GDC позволило достичь удельной мощности до 1,07 Вт/см<sup>2</sup>. Катодная сетка из 3D-нановолокон, по мнению авторов, обладает преимуществами, такими как высокие перколяция [12] и пористость, непрерывное перемещение заряда по поверхности волокон, превосходная термическая стабильность при рабочей температуре.

Аноды наносят тем или иным способом на поверхность электролита и затем, как правило, спекают. Нанесение материала анода включает формирование подложки, нанесение каталитически активного материала и консолидацию анода с электродом. Пористый керамический материал либо пропитывают каталитически активным веществом (например, золей наночастиц металла), либо оксидообразующим прекурсором каталитически активной керамики (NiO-YSZ или другой) [13–17, 20–22, 26], либо наносят его магнетронным напылением (осаждением) [20, 21]. Магнетронное напыление, по мнению авторов работы [20], является основным методом нанесения всех слоев ТОТЭ.

Авторы работы [20] запатентовали способ получения несущих анодных подложек, имеющих трубчатую структуру. Изобретение относится к изготовлению анодных подложек, используемых в многоканальных ТОТЭ. Трубчатые подложки изготавливали FDM-способом 3D-печати из пасты на основе оксидного порошка с полимерным связующим для заготовки заданной формы, которую получили 3D-моделированием.

Перспективный способ для освоения в промышленном производстве – литье на движущуюся ленту [22]. Каталитически активное вещество наносили также магнетронным напылением.

В целом методы получения всех компонентов ТОТЭ представляют собой традиционное разнообразие методов получения керамических и металлокерамических материалов. Исключением можно назвать электроформование волокон, но с учетом интенсивного развития этого метода применительно к волокнистой керамике он постепенно становится традиционной технологией.

### Конструкции ТОТЭ

В конструкциях современных ТОТЭ выделяют трубчатый и планарный типы с тенденцией развития в направлении снижения рабочей температуры и увеличения эффективности, а не усовершенствования геометрической формы. В работе [24] сообщается, что ведутся разработки в области однослойных безэлектролитных ТОТЭ новой конструкции, которая обеспечит высокую энергоэффективность и будет способствовать коммерциализации топливных элементов. Специалисты Высшей школы экономики предсказывают переход к наноразмерным ТОТЭ, поскольку именно они будут питать перспективные микросхемы, чипы и различные устройства [25]. Одновременно иностранные бизнес-аналитики предсказывают существенный и нарастающий интерес к ТОТЭ на период 2024–2032 гг., прежде всего, по причине все возрастающих требований к экологически чистым и высокоэффективным решениям в энергетике [27].

### Заключения

Необходимо отметить, что деятельность специалистов в области создания ТОТЭ весьма широкая и разнообразная. Твердооксидные топливные элементы имеют постоянно расширяющийся диапазон применений – начиная от портативных источников тока и до энергоснабжения отдаленных полярных территорий. В последнее время в энергетической области стоит задача по увеличению полезного выхода энергии, а ТОТЭ обладают высокой эффективностью прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую, что позволяет существенно повысить коэффициент полезного действия. Многообразие химических соединений, которые могут применяться для создания ТОТЭ, позволяет широко варьировать свойства ячеек и подбирать под конкретную задачу состав компонентов. Разработка материалов для изготовления ТОТЭ различных

конструкций – одна из важных задач современного материаловедения [30]. Оксидная керамика является одним из наиболее перспективных материалов как для этого направления, так и для других видов современного оборудования [31–34].

Следует отметить, что к настоящему времени достигнуто значительное, практически двукратное снижение рабочей температуры ТОТЭ, однако по мощности и стоимости традиционные ячейки на основе частично стабилизированного оксида циркония пока превзойти не удалось.

#### Список источников

1. Kuterbekov K.A., Nikonov A.V., Bekmyrza K.Zh. et al. Classification of Solid Oxide Fuel Cells // *Nanomaterials*. 2022. No. 12. P. 1059. DOI: 10.3390/nano12071059.
2. Jaiswal N., Tanwar K., Suman R. et al. A brief review on ceria based solid electrolytes for solid oxide fuel cells // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 781. P. 984–1005. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.12.015.
3. Zhang W., Hu Y.H. Progress in proton-conducting oxides as electrolytes for low-temperature solid oxide fuel cells: From materials to devices // *Energy Science and Engineering*. 2021. DOI: 10.1002/ese3.886.
4. Dwivedi S. Solid oxide fuel cell: Materials for anode, cathode and electrolyte // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. Vol. 45. No. 44. P. 23988–24013. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.234.
5. Zavorotnaya U.M., Ponomarev I.I., Volkov Yu.A., Sinitsyn V.V. Development of high-performance hydrogen-air fuel cell with fluorine-free sulfonated co-polynaphthoyleneimide membrane // *Membranes*. 2023. Vol. 13. P. 485. DOI: 10.3390/membranes13050485.
6. Hussain S., Yangping L. Review of solid oxide fuel cell materials: cathode, anode, and electrolyte // *Energy Transitions*. 2020. Vol. 4. P. 113–126. DOI: 10.1007/s41825-020-00029-8.
7. Kim J., Kim J., Yoon K.J. et al. Solid oxide fuel cells with zirconia/ceria bilayer electrolytes via roll calendaring process // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 846. Art. 156318. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.156318.
8. Fan L., Zhu B., Su P.-Ch., He Ch. Nanomaterials and technologies for low temperature solid oxide fuel cells: Recent advances, challenges and opportunities // *Nano Energy*. 2018. Vol. 45. P. 148–176. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.12.044.
9. Li J., Lu Y., Mushtaq N. et al. Analyzing the composite heterostructure as an efficient electrolyte for low-temperature ceramic fuel cells // *Journal of Alloys and Compounds*. 2024. Vol. 980. Art. 173597. DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.173597.
10. Sun Ch., Hui R., Roller J. Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review // *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2010. Vol. 14. P. 1125–1144. DOI: 10.1007/s10008-009-0932-0.
11. Trofimenko N.E., Ullmann H. Oxygen stoichiometry and mixed ionic-electronic conductivity of  $\text{Sr}_{1-a}\text{Ce}_a\text{Fe}_{1-b}\text{Co}_b\text{O}_{3-x}$  perovskite-type oxides // *Journal of the European Ceramic Society*. 2000. Vol. 20. P. 1241–1250.
12. Zhi M., Lee S., Miller N. et al. An intermediate-temperature solid oxide fuel cell with electrospun nanofiber cathode // *Energy and Environmental Science*. 2012. No. 5. P. 7066–7071. DOI: 10.1039/C2EE02619H.
13. Агарков Д.А., Бредихин С.И. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) и энергоустановка на их основе // *Энергоэксперт*. 2021. № 3. С. 6–8.
14. Лысков Н.В., Котова А.И., Петухов Д.И. и др. Новый электрохимически активный и стабильный электрод на основе молибдата празеодима для симметричных ТОТЭ // *Электрохимия*. 2022. Т. 58. № 11. С. 746–755. DOI: 10.31857/S0424857022110093.
15. Композитный электродный материал для электрохимических устройств: пат 2523550 Рос. Федерация; заявл. 22.03.13; опубл. 20.07.14.
16. Галлямов А.Н., Казанцев А.Л., Сковородников П.В., Пойлов В.З. Обзор современных функциональных материалов, используемых в твердооксидных топливных элементах, работающих на водородном топливе // *Вестник ПНИПУ. Сер.: Химическая технология и биотехнология*. 2022. № 4. С. 38–61. DOI: 10.15593/2224-9400/2022.4.04.
17. Ломонова Е.Е., Кулебякин А.В., Табачкова Н.Ю. Твердые электролиты для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ): презентация материалов круглого стола «Техническая керамика. Планарные технологии для твердых электролитов» // АО «ЭКОН». URL: <https://econobninsk.ru/ru/o-nas/nauchnaya-deyatelnost/173-materialy-kruglogo-stola-tekhnicheskaya-keramika-planarnye-tehnologii-dlya-tvjordykh-elektrolitov> (дата обращения: 19.04.2024).

18. Колчина Л.М. Синтез и высокотемпературные свойства многокомпонентных купратов – перспективных катодных материалов для твердооксидных топливных элементов: дис. ... канд. хим. наук. М., 2017. 134 с.
19. Morales M., Segarra M. Materials Issues for Solid Oxide Fuel Cells Design // Handbook of Clean Energy Systems. John Wiley & Sons, Ltd., 2015. P. 1–17. DOI: 10.1002/9781118991978.hces190.
20. Способ получения анодных подложек с развитой микроструктурой, используемых в мультитканальных ТОТЭ: пат. 2777101 Рос. Федерация; заявл. 29.12.21; опубл. 01.08.22.
21. Соловьев А.А., Сочугов Н.С., Ионов И.В., Шипилова А.В., Ковальчук А.Н. Магнетронное формирование Ni–YSZ-анодов твердооксидных топливных элементов // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 7. С. 724–732. DOI: 10.7868/S0424857014070160.
22. Агаркова Е.А., Задорожная О.Ю., Бурмистров И.Н. и др. Изготовление и электрохимические характеристики ТОТЭ на основе несущих двухслойных анодных подложек, полученных методом литья на движущуюся ленту // Электрохимия. 2022. Т. 58. № 2. С. 76–84. DOI: 10.31857/S0424857022020037.
23. Симоненко Т.Л. Синтез и исследование твердых электролитов на основе  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$  и  $BaCe(Zr)O_3$ , легированных оксидами магния, иттрия и гадолиния: дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2018. 160 с.
24. Affandi N.S.M., Osman N. Short review on global trends in SOFC scenario and future perspective // Materials Today: Proceedings. 2022. Vol. 66 (10). P. 3981–3984. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.04.824.
25. Global Solid Oxide Fuel Cell Market Share, Size, Growth, Trends, Analysis, Forecast: By Type: Planar, Tubular; By Application: Portable, Stationary, Transport; By End User: Residential, Commercial and Industrial, Data Centres, Military and Defence; Regional Analysis; Competitive Landscape; Key Trends and Developments in the Market; 2024–2032. URL: <https://markwideresearch.com/solid-oxide-fuel-cell-market/> (дата обращения: 26.03.2024).
26. Batista R.M., Ferreira A.M.D.C., Muccillo E.N.S. Sintering and electrical conductivity of gadolinia-doped ceria // Ionics. 2016. Vol. 22. P. 1159–1166. DOI: 10.1007/s11581-016-1648-7.
27. Solovyev A.A., Rabotkin S.V., Shipilova A.V., Ionov I.V. Magnetron Sputtering of Gadolinium-doped Ceria Electrolyte for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells // International Journal of Electrochemical Science. 2019. Vol. 14. P. 575–584. DOI: 10.20964/2019.01.03.
28. Агарков Д.А. Изучение взаимосвязи микроструктуры и процессов переноса заряда в композиционных электродах ТОТЭ планарной геометрии: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Черноголовка, 2016. 171 с.
29. Agarkov D., Borik M., Komarov B. et al. Long-Term Conductivity Stability of Electrolytic Membranes of Scandia Stabilized Zirconia Co-Doped with Ytterbia // Membranes. 2023. Vol. 13. P. 586. DOI: 10.3390/membranes13060586.
30. Каблов Е.Н., Антипов В.В. Роль материалов нового поколения в обеспечении технологического суверенитета Российской Федерации // Вестник Российской академии наук. 2023. Т. 93. № 10. С. 907–916.
31. Соколов А.В., Дейнега Г.И., Кузьмина Н.А. Влияние добавки  $Sc_2O_3$  на температуру спекания и свойства оксидной керамики системы  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$  // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 64–69. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-64-69.
32. Доронин О.Н., Артеменко Н.И., Стехов П.А., Воронов В.А. Нанесение керамических слоев теплозащитных покрытий на основе систем  $Gd_2O_3$ – $ZrO_2$ – $HfO_2$  и  $Sm_2O_3$ – $Y_2O_3$ – $HfO_2$  // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 3 (68). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 26.03.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-108-119.
33. Лебедева Ю.Е., Щеголева Н.Е., Воронов В.А., Солнцев С.С. Керамические материалы на основе оксидов алюминия и циркония, полученные золь-гель методом // Труды ВИАМ. 2021. № 4 (98). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.03.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-61-73.
34. Бабашов В.Г., Максимов В.Г., Варрик Н.М., Самородова О.Н. Изучение структуры и свойств керамических композиционных материалов на основе муллита // Авиационные материалы и технологии. 2020. №1 (58). С. 54–63. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-54-63.

## References

1. Kuterbekov K.A., Nikonov A.V., Bekmyrza K.Zh. et al. Classification of Solid Oxide Fuel Cells *Nanomaterials*, 2022, no. 12, p. 1059. DOI: 10.3390/nano12071059.
2. Jaiswal N., Tanwar K., Suman R. et al. A brief review on ceria based solid electrolytes for solid oxide fuel cells *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 781, pp. 984–1005. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.12.015.
3. Zhang W., Hu Y.H. Progress in proton-conducting oxides as electrolytes for low-temperature solid oxide fuel cells: From materials to devices *Energy Science and Engineering*, 2021. DOI: 10.1002/ese3.886.
4. Dwivedi S. Solid oxide fuel cell: Materials for anode, cathode and electrolyte *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, no. 44, pp. 23988–24013. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.234.
5. Zavorotnaya U.M., Ponomarev I.I., Volkov Yu.A., Sinitsyn V.V. Development of high-performance hydrogen-air fuel cell with fluorine-free sulfonated co-polynaphthoyleneimide membrane *Membranes*, 2023, vol. 13, p. 485. DOI: 10.3390/membranes13050485.
6. Hussain S., Yangping L. Review of solid oxide fuel cell materials: cathode, anode, and electrolyte *Energy Transitions*, 2020, vol. 4, pp. 113–126. DOI: 10.1007/s41825-020-00029-8.
7. Kim J., Kim J., Yoon K.J. et al. Solid oxide fuel cells with zirconia/ceria bilayer electrolytes via roll calendaring process *Journal of Alloys and Compounds*. 2020, vol. 846, art. 156318. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.156318.
8. Fan L., Zhu B., Su P.-Ch., He Ch. Nanomaterials and technologies for low temperature solid oxide fuel cells: Recent advances, challenges and opportunities *Nano Energy*, 2018, vol. 45, pp. 148–176. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.12.044.
9. Li J., Lu Y., Mushtaq N. et al. Analyzing the composite heterostructure as an efficient electrolyte for low-temperature ceramic fuel cells *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, vol. 980, art. 173597. DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.173597.
10. Sun Ch., Hui R., Roller J. Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2010, vol. 14, pp. 1125–1144. DOI: 10.1007/s10008-009-0932-0.
11. Trofimenko N.E., Ullmann H. Oxygen stoichiometry and mixed ionic-electronic conductivity of  $\text{Sr}_{1-a}\text{Ce}_a\text{Fe}_{1-b}\text{Co}_b\text{O}_{3-x}$  perovskite-type oxides *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, vol. 20, pp. 1241–1250.
12. Zhi M., Lee S., Miller N. et al. An intermediate-temperature solid oxide fuel cell with electrospun nanofiber cathode *Energy and Environmental Science*, 2012, no. 5, pp. 7066–7071. DOI: 10.1039/C2EE02619H.
13. Agarkov D.A., Bredikhin S.I. Solid oxide fuel cells (SOFC) and power plants based on them *Energoekspert*, 2021, no. 3, pp. 6–8.
14. Lyskov N.V., Kotova A.I., Petukhov D.I. et al. A new electrochemically active and stable electrode based on praseodymium molybdate for symmetric SOFCs *Elektrokhimiya*, 2022, vol. 58, no. 11, pp. 746–755. DOI: 10.31857/S0424857022110093.
15. *Composite electrode material for electrochemical devices*: pat. 2523550 Rus. Federation; appl. 22.03.13; publ. 20.07.14.
16. Gallyamov A.N., Kazantsev A.L., Skovorodnikov P.V., Poilov V.Z. Review of modern functional materials used in solid oxide fuel cells operating on hydrogen fuel *Vestnik PNI PU. Ser.: Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya*, 2022, no. 4, pp. 38–61. DOI: 10.15593/224-9400/2022.4.04.
17. Lomonova E.E., Kulebyakin A.V., Tabachkova N.Yu. *Solid electrolytes for solid oxide fuel cells (SOFC)*. Available at: [https://econobninsk.ru/images/prezentatsii/ИОФ\\_РАН\\_МИСИС\\_Ломонова\\_Табачкова\\_Твёрдые\\_электролиты\\_для\\_ТОТЭ\\_Обнинск\\_09-09-2021.pdf](https://econobninsk.ru/images/prezentatsii/ИОФ_РАН_МИСИС_Ломонова_Табачкова_Твёрдые_электролиты_для_ТОТЭ_Обнинск_09-09-2021.pdf) (accessed: April 19, 2024).
18. Kolchina L.M. *Synthesis and high-temperature properties of multicomponent cuprates – promising cathode materials for solid oxide fuel cells*: thesis, Cand. Sc. (Chem.). Moscow, 2017, 134 p.
19. Morales M., Segarra M. Materials Issues for Solid Oxide Fuel Cells Design *Handbook of Clean Energy Systems*. John Wiley & Sons, Ltd., 2015, pp. 1–17. DOI: 10.1002/9781118991978.hces190.
20. *Method for producing anode substrates with a developed microstructure used in multichannel SOFCs*: pat. 2777101 Rus. Federation; appl. 29.12.21; publ. 01.08.22.

21. Soloviev A.A., Sochugov N.S., Ionov I.V., Shipilova A.V., Kovalchuk A.N. Magnetron formation of Ni–YSZ anodes of solid oxide fuel cells *Elektrokhimiya*, 2014, vol. 50, no. 7, pp. 724–732. DOI: 10.7868/S0424857014070160.
22. Agarkova E.A., Zadorozhnaya O.Yu., Burmistrov I.N. et al. Fabrication and electrochemical characteristics of SOFCs based on supporting two-layer anode substrates obtained by casting on a moving belt *Elektrokhimiya*, 2022, vol. 58, no. 2, pp. 76–84. DOI: 10.31857/S0424857022020037.
23. Simonenko T.L. *Synthesis and study of solid electrolytes based on ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> and BaCe(Zr)O<sub>3</sub> doped with magnesium, yttrium and gadolinium oxides*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). St. Petersburg, 2018, 160 p.
24. Affandi N.S.M., Osman N. Short review on global trends in SOFC scenario and future perspective *Materials Today: Proceedings*, 2022, vol. 66 (10), pp. 3981–3984. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.04.824.
25. Global Solid Oxide Fuel Cell Market Share, Size, Growth, Trends, Analysis, Forecast: By Type: Planar, Tubular; By Application: Portable, Stationary, Transport; By End User: Residential, Commercial and Industrial, Data Centres, Military and Defence; Regional Analysis; Competitive Landscape; Key Trends and Developments in the Market; 2024–2032. Available at: <https://markwideresearch.com/solid-oxide-fuel-cell-market/> (accessed: March 26, 2024).
26. Batista R.M., Ferreira A.M.D.C., Muccillo E.N.S. Sintering and electrical conductivity of gadolinia-doped ceria *Ionics*, 2016, vol. 22, pp. 1159–1166. DOI: 10.1007/s11581-016-1648-7.
27. Solovyev A.A., Rabotkin S.V., Shipilova A.V., Ionov I.V. Magnetron Sputtering of Gadolinium-doped Ceria Electrolyte for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, vol. 14, pp. 575–584. DOI: 10.20964/2019.01.03.
28. Agarkov D.A. *Study of the relationship between microstructure and charge transfer processes in composite electrodes of SOFCs of planar geometry*: Thesis, Cand. Sc. (Phys. & Math.). Chernogolovka, 2016, 171 p.
29. Agarkov D., Borik M., Komarov B. et al. Long-Term Conductivity Stability of Electrolytic Membranes of Scandia Stabilized Zirconia Co-Doped with Ytterbia *Membranes*, 2023, vol. 13, p. 586. DOI: 10.3390/membranes13060586.
30. Kablov E.N., Antipov V.V. The Role of New Generation Materials in Ensuring the Technological Sovereignty of the Russian Federation *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2023, vol. 93, no. 10, pp. 907–916.
31. Sokolov A.V., Deynega G.I., Kuzmina N.A. Influence of Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive on sintering temperature and properties of ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system oxide ceramics. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 64–69. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-64-69.
32. Doronin O.N., Artemenko N.I., Stekhov P.A., Voronov V.A. Deposition of ceramic layers of heat protection coatings based on the system Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–HfO<sub>2</sub> and Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–HfO<sub>2</sub>. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 3 (68), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: March 26, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-108-119.
33. Lebedeva Yu.E., Shchegoleva N.E., Voronov V.A., Solntsev S.S. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> ceramic materials obtained by sol-gel method. *Trudy VIAM*, 2021, no. 4 (98), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 26, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-61-73.
34. Babashov V.G., Maksimov V.G., Varrik N.M., Samorodova O.N. Studying of structure and properties of samples of ceramic composite materials on the basis of mullite. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 54–63. DOI: 10.8577/2071-9140-2020-0-1-54-63.

**Информация об авторах**

**Балинова Юлия Александровна**, начальник сектора, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)

**Луговой Алексей Алексеевич**, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)

**Бутаков Вячеслав Владимирович**, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)

**Information about the authors**

**Yulia A. Balinova**, Head of Sector, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)

**Alexey A. Lugovoy**, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)

**Vyacheslav V. Butakov**, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)

Статья поступила в редакцию 15.05.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 24.05.2024.

The article was submitted 15.05.2024; approved and accepted for publication after reviewing 24.05.2024.