

Химия и электрохимия промежуточных слоев на основе CeO_2 : увеличение срока службы твердооксидных топливных элементов и электролизеров

М.В.Ерпалов,^{a,b}  А.П.Тарутин,^{a,b}  Н.А.Данилов,^{a,b}  Д.А.Осинкин,^{a,b}  Д.А.Медведев^{a,b} 

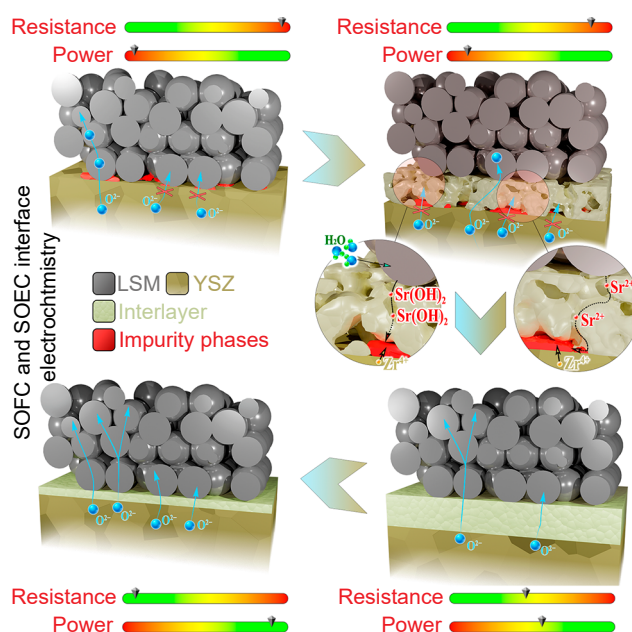
^a Институт высокотемпературной электрохимии, Уральское отделение Российской академии наук, Россия, 620066 Екатеринбург, ул. Академическая, 20

^b Институт водородной энергетики, Уральский федеральный Университет, Россия, 620078 Екатеринбург, ул. Мира, 28

Исследование и разработка твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и твердооксидных электролизеров (ТОЭ) в настоящее время имеют первостепенное значение с точки зрения реализации программ водородной энергетики и сокращения углеродной нагрузки, которые взяли на себя многие страны. Несмотря на то, что к настоящему времени получено много выдающихся результатов в области изготовления и электрохимической аттестации ТОТЭ и ТОЭ на основе перспективных кислород-ионных и протон-проводящих электролитов, традиционные электролиты из диоксида циркония по-прежнему широко используются не только в лабораторных условиях, но и в виде увеличенных прототипов и стеков, при опытной эксплуатации последних в течение 10 тыс. – 100 тыс. ч. Для обеспечения хорошей стабильности работы и микроструктурной целостности таких многослойных ячеек особое внимание следует уделять химической активности функциональных материалов по отношению к их взаимодействию друг с другом, особенно в долгосрочной перспективе. Анализ литературы показывает, что в ТОТЭ и ТОЭ на основе классических пар циркониевых электролитов и стронций-содержащих электродов протекают многие нежелательные процессы, в том числе сегрегация и взаимная диффузия элементов, образование низкопроводящих фаз, появление микроскопических дефектов и расслоение. Некоторые из этих процессов можно эффективно подавить, используя так называемые промежуточные слои, изготовленные из материалов на основе допированного диоксида церия. Благодаря своим многочисленным полезным функциям такие промежуточные слои имеют несколько синонимичных названий: блокирующие, барьерные, буферные или защитные слои. В настоящем обзоре представлены последние достижения в области фундаментальных и прикладных исследований цериевых промежуточных слоев, а также их влияния на химию и электрохимию твердооксидных элементов как на основе классических циркониевых электролитов, так и на основе перспективных кислород-ионных и протонпроводящих аналогов.

Библиография — 405 ссылок.

Ключевые слова: ТОТЭ, ТОЭ, YSZ, ScSZ, CeO_2 , промежуточные слои, преобразование энергии, граница раздела, взаимная диффузия.



Оглавление

1.

1. Введение

Твердоокисные топливные элементы (ТОТЭ) и твердоокисные электролизеры (ТОЭ) представляют собой перспективную основу для экологически чистого и эффективного преобразования энергии, так как позволяют решить важные задачи, поставленные в глобальных программах по водородной энергетике и снижению выбросов углерода.^{1–5} В частности, помимо традиционных ТОТЭ и ТОЭ, работающих на водородсодержащих соединениях (производство электроэнергии из H₂ или получение водорода путем электролиза воды), в таких устройствах могут быть реализованы процессы с участием углерода: совместный электролиз CO₂ и H₂O,^{6–8} прямой электролиз CO₂,^{9–11} работа на CH₄ и других химических соединениях,^{12–14} работа на CO и H₂,^{15–17} и т.д. Кроме того, эффективность ТОТЭ и ТОЭ может быть повышена путем создания гибридных энергосистем, что имеет огромное значение для удовлетворения различных потребностей человека.^{18–22}

В традиционных ТОТЭ и ТОЭ используются электролиты на основе диоксида циркония, среди которых наибольшее распространение получили диоксид циркония, стабилизированный иттрием (YSZ), и диоксид циркония, стабилизированный скандием (SSZ или ScSZ).^{23–25} Несмотря на отличные механические свойства, приемлемые величины ионной проводимости ScSZ, и особенно YSZ, могут быть достигнуты только при температурах, обычно превышающих 700°C. Поэтому рабочие температуры соответствующих ТОТЭ и ТОЭ довольно высокие. Однако в таких жестких условиях работоспособность твердоокисных устройств быстро снижается в силу разных причин,^{26–31} в том числе из-за укрупнения частиц электродов, обеднения функциональных материалов определенными элементами, химического взаимодействия между соседними слоями. Последнее представляет собой серьезную проблему из-за взаимной диффузии катионов, вызванной химической разнородностью материалов, находящихся в контакте друг с другом. Для решения этой проблемы обычно используются два рациональных подхода: 1) снижение рабочих температур путем замены материалов на основе ZrO₂ на более проводящие электролиты; 2) введение барьерного слоя (или промежуточного слоя) для предотвращения высокой химической активности. Если первый подход достаточно широко обсуждается в литературе,^{32–37} то второму в недавних обзорных статьях уделяется заметно меньшее внимание.

Для восполнения этого пробела в настоящем обзоре рассмотрены основы использования промежуточных слоев,

современное состояние исследований в этой области и направления дальнейших изысканий, связанных с ионикой твердого тела, высокотемпературной электрохимией и технологиями преобразования энергии.

2. Вопросы химической совместимости

2.1. Возможные механизмы химического взаимодействия в классических электрохимических ячейках на основе YSZ и LSM

Обсуждение химической совместимости целесообразно начать с рассмотрения классической пары функциональных материалов (YSZ и LSM, где LSM = La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ}). При повышенной температуре в этой паре возможно химическое взаимодействие. Оно может происходить с образованием соединений на основе La₂Zr₂O₇ (LZ) со структурой пирохлора и SrZrO₃ (SZ) со структурой перовскита, появление которых связано с определенным дефицитом катионов в исходных фазах как LSM, так и YSZ.^{38–40}

Одними из первых подробный анализ химической совместимости YSZ и LSM провели Roosmalen and Cordfunke⁴¹ в 1992 г. Авторы проанализировали, как фазовая структура смесей LSM и YSZ зависит от содержания стронция в LSM ($x = 0, 0.3, 0.4$ и 0.6) и иттрия в YSZ (т.е. (ZrO₂)_{1-y}(Y₂O₃)_y, где $y = 0.03$ или 0.08). Предварительно синтезированные порошки смешивали и обжигали при разных температурах (от -840 до 1480°C) и времен выдержки (от 110 до 596 ч), а затем обожженные смеси исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (scanning electron microscopy, SEM) или рентгенофазового анализа (X-ray diffraction, XRD). На основании полученных результатов установили фазовый состав смесей YSZ/LSM после обжига (рис. 1,а). Показано, что состав манганита оказывает большее влияние на фазовый состав обожженных смесей, чем состав YSZ:

1) При низком содержании стронция (когда химическая активность лантана в LSM высокая) при температурах 900°C и выше образовывалась фаза LZ;

2) При высоком содержании стронция в LSM происходило образование примеси SZ в результате следующей химической реакции



В этом случае фаза SZ образовывалась после обжига при температуре от 1000 до 1480°C, а при очень высоких температурах образовывалась также и фаза LZ.

М.В.Ерпалов (M.V.Erpalov). Кандидат технических наук, ведущий лабораторией электрохимических устройств и топливных элементов Института высокотемпературной электрохимии (ИВТЭ). E-mail: m.v.erpalov@urfu.ru

Область научных интересов: изготовление и аттестация SOFC/SOEC, разработка интерконнекторов, покрытий и стеклогерметиков для применения в SOFC/SOEC.

А.П.Тарутин (A.P.Tarutin). Аспирант, младший научный сотрудник лаборатории электрохимических устройств на твердоокисных протонных электролитах ИВТЭ

E-mail: artjomtarutin@yandex.ru

Область научных интересов: электродные материалы для твердоокисных электрохимических устройств на основе кислородно-ионных и протон-проводящих электролитов.

Н.А.Данилов (N.A.Danilov). Научный сотрудник лаборатории электрохимических устройств на твердых окисно-протонных электролитах ИВТЭ.

E-mail: nickdanilov7@gmail.com

Область научных интересов: получение и электрохимическое применение протон-проводящих электролитов.

Д.А.Осинкин (D.A.Osinkin). Доктор химических наук, ведущий лабораторией кинетики ИВТЭ.

E-mail: osinkinDA@mail.ru

Область научных интересов: водородная энергетика, топливные элементы, кинетика электродных реакций, электрохимический импеданс, распределение времен релаксации, изотопный обмен.

Д.А.Медведев (D.A.Medvedev). Доктор химических наук, ведущий лабораторией водородной энергетике Уральского федерального университета.

E-mail: dmitrymedv@mail.ru

Область научных интересов: получение, аттестация и применение протон-проводящих материалов в твердоокисных электрохимических ячейках.

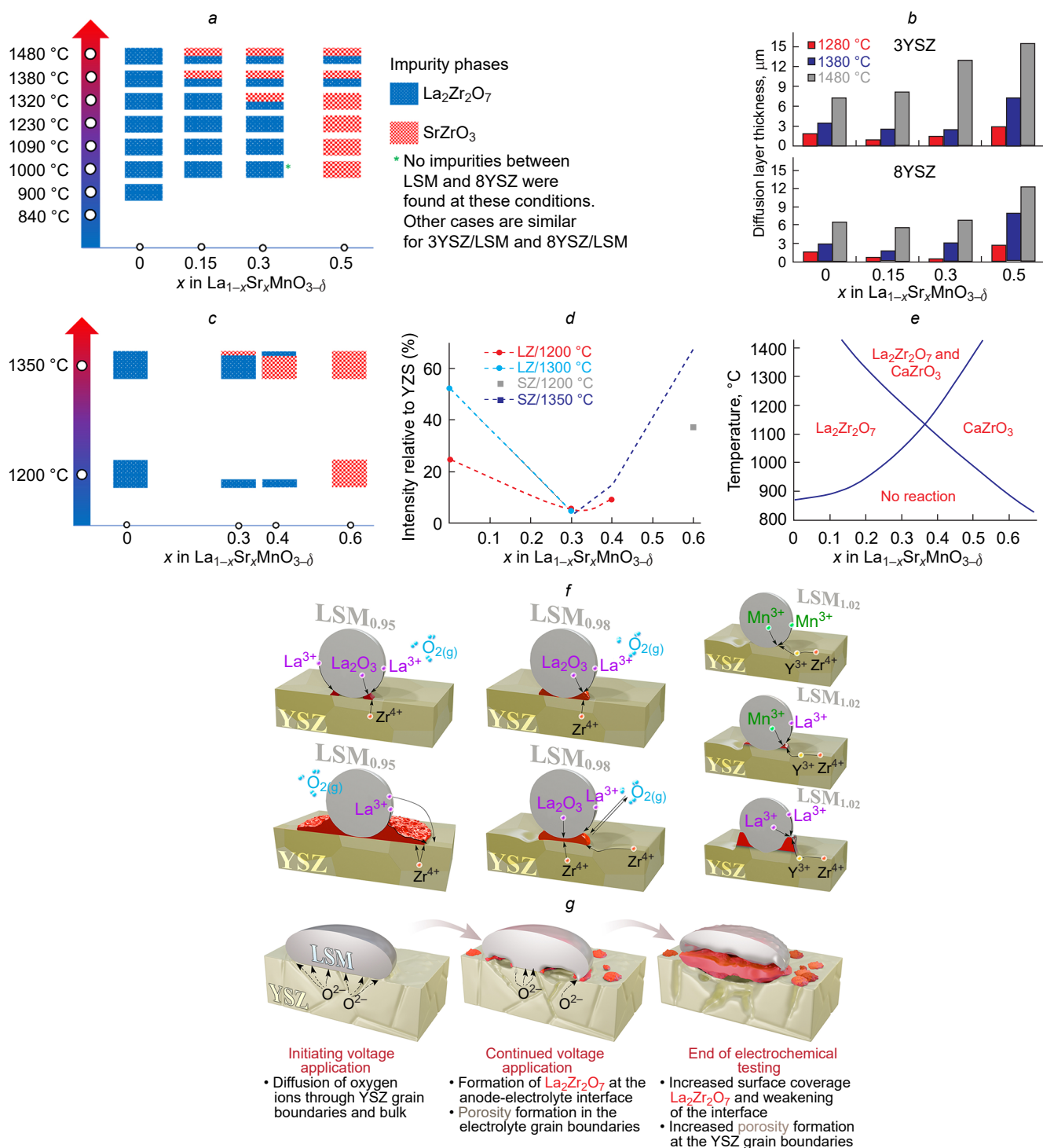


Рис. 1. Особенности взаимодействия между YSZ и LSM: образование примесных фаз, обнаружено после обжига смесей 3YSZ/LSM и 8YSZ/LSM (a);⁴¹ толщина диффузионного слоя между фазами YSZ и LSM после совместного обжига при различных температурах в течение 596 ч (b);⁴¹ результаты качественного XRD-анализа порошкообразных смесей (YSZ/LSM), обожженных на воздухе при 1200 или 1350 °C в течение 120 ч (c);³⁸ относительная интенсивность примесных фаз в зависимости от состава LSM и режимов обжига (d);³⁸ расчетная фазовая диаграмма LSM и ZrO_2 (e);⁴¹ механизм зарождения и роста примесной фазы LZ в зависимости от дефектности $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ (f);⁵¹ иллюстрация химических и морфологических изменений на границе раздела YSZ/LSM в режиме электролиза (g).⁵²

Что касается состава YSZ, было установлено, что 8YSZ более химически стабилен, чем 3YSZ, так как толщина диффузионного слоя (diffusion layer thickness, DFL) между гранулами LSM и YSZ в первом случае была в целом меньше (рис. 1, b).

Анализируя DFL как функцию температуры и времени выдержки, авторы определили кинетические параметры взаимодействия. Согласно полученным результатам, для формирования слоя LZ толщиной 1 мкм между 8YSZ и LSM (при $x = 0$) требуется около 82 тыс. ч работы при 1000 °C. Для формирования 1 мкм слоя SZ между 8YSZ и

LSM с $x = 0.5$ требуется около 37 тыс. ч работы при той же температуре.

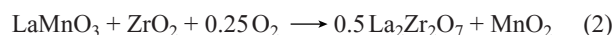
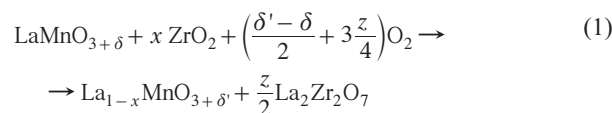
Результаты работы⁴¹ были впоследствии подтверждены данными Wiik *et al.*³⁸ в 1999 г. Авторы приготовили аналогичные смеси LSM и YSZ и провели фазовый анализ после обжига в зависимости от содержания стронция в манганите ($x = 0, 0.3, 0.4$ и 0.6). Предварительно синтезированные порошки смешивали в весовом отношении 1 : 1, измельчали в шаровой мельнице в течение 24 ч, прессовали и, наконец, спекали при 1200 или 1350°C при различных временах изотермической выдержки (от 1 до 120 ч) с последующим XRD анализом. Как показано на рис. 1, c, d, наименьшее количество примесных фаз обнаружено при среднем соотношении содержания La/Sr, что указывает на ключевую роль активности, которую проявляют в фазах LSM катионы в позиции А. На основании этих результатов авторы пришли к выводу, что LSM с содержанием стронция 30 мол.% является оптимальным вариантом для рассматриваемых пар, что согласуется с предшествующими исследованиями (рис. 1, e),⁴¹ включившими термодинамические расчеты для оценки устойчивости фаз LSM и YSZ. Вторым важным выводом данной работы состоит в том, что после обжига с YSZ в фазах LSM появляется дефицит катионов в позиции А. Это позволяет предложить эффективный способ снижения активности лантана и стронция в LSM для подавления взаимодействия между LSM и YSZ.

Эффект дефицита А-катионов в LSM экспериментально подтвердили Stochniol *et al.*⁴² Они приготовили две серии манганитов, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.95-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ и 0.4) и оценили их химическую активность с электролитом YSZ при ~1200°C в течение 400 ч. Полученные ими результаты свидетельствовали об отсутствии заметного химического взаимодействия между YSZ и $\text{La}_{0.95-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ с $0.2 \leq x \leq 0.4$, в то время как строго стехиометрические манганиты с $x = 0.2$ и 0.4 после их длительного обжига с YSZ вызвали появление примесных фаз. В дальнейшем многочисленные сообщения подтвердили реакционно-способность пары LSM и YSZ.^{43–50}

Одна из ключевых работ прошлого века была выполнена Mitterdorfer and Gauckler.⁵¹ Для изучения границы раздела между 9.5YSZ и $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ ($y = 0.95, 0.92$ и 1.02) они использовали ряд взаимодополняющих методов (просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения, электрохимическую импедансную спектроскопию и атомно-силовую микроскопию). Было обнаружено, что химия дефектов LSM существенно влияет на механизм зарождения и роста фазы LZ (рис. 1, f). В частности, в случае дефицита Mn ($y = 0.95$), когда химическая активность катионов в позиции А в LSM достаточно высока, вблизи трехфазной границы (Triple Phase Boundary, TPB) при относительно низких температурах и временах изотермической выдержки начинал формироваться слой LZ. Из-за повышенной активности лантана и присутствия следового количества La_2O_3 слой LZ появлялся сразу же и рос в плоскости от TPB, образуя плотный примесный слой, ограниченный объемной диффузией ионов циркония в LZ. В случае LSM с небольшим дефицитом катионов ($y = 0.98$) фаза LZ проявлялась на TPB в виде изолированных островков, рост которых в межфазной области был ограничен поверхностной диффузией ионов циркония. Наконец, в случае состава с избытком Mn ($y = 1.02$) зарождение и рост LZ на TPB замедлялся. Авторы объясняют этот факт ограниченной поверхностной диффузией ионов Zr^{4+} и Y^{3+} у TPB, где твердые растворы YSZ, допированные марганцем, первоначально

возникают без образования примесных фаз; при снижении химической активности марганца до Mn-стехиометрического или слабodefицитного состояния химическая активность ионов лантана становится достаточной для образования фазы LZ, которая, однако, формируется вблизи TPB и создает так называемое кольцо LZ, охватывающее всю область TPB. Следовательно, образование LZ можно эффективно подавлять путем снижения температуры спекания (до 1100°C) и использования LSM с избытком Mn (т.е., с дефицитом катионов в позиции А).

Нужно отметить, что взаимодействие YSZ и LSM в реальных условиях эксплуатации приводит не только к появлению примесных фаз, но и к расслоению.⁵² Например, в режиме ТОЭ (рис. 1, g) ионы кислорода поступают на анод через электролит YSZ посредством зернограничного транспорта. В области TPB ионы кислорода окисляются до атомарного или молекулярного кислорода. В условиях избытка кислорода начинают протекать ускоренные реакции, которые в упрощенном виде можно представить следующими уравнениями:



В результате этих реакций на границе зерен образуются поры, а на границе раздела накапливаются фазы на основе LZ и MnO_2 , впоследствии полностью ее закрывающие, вызывая снижение прочности границы раздела из-за механических напряжений. Экспериментально наблюдаемые омические и поляризационные потери в твердооксидных электролизерах^{52,53} происходят по ряду причин: увеличения пористости межзеренных границ электролита, появления низкопроводящих примесных фаз, несоответствия коэффициентов термического расширения (Thermal Expansion Coefficient, TEC) исходной и вновь образованной фаз.

В заключение этого раздела можно сформулировать несколько подходов к решению проблемы образования нежелательных примесных фаз между YSZ и $\text{La}_{(1-x)-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_{3-\delta}$:

- 1) Материаловедческие подходы основаны на снижении химической активности ионов La^{3+} . Это может быть достигнуто путем частичного замещения ионов La^{3+} ионами Sr^{2+} (в целесобразной степени, обычно до $y = 0.3$) и/или создания небольшого дефицита катионов в позиции А ($x \leq 0.1$);
- 2) Технологические подходы основаны на создании на поверхности электролита хорошо адгезированных с ней электродов, содержащих LSM, при максимально низких температурах спекания.

2.2. Химическая совместимость других сочетаний циркониевых электролитов и электродных материалов

Помимо классических примеров YSZ и LSM, похожие проблемы несовместимости при повышенных температурах возникают между электролитами на основе диоксида циркония и другими потенциальными электродными материалами.

Одно из первых исследований с использованием электродов, не содержащих марганец, было проведено Uchida *et al.*⁵⁴ В качестве электрода для электролита 8YSZ они использовали $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC). Для подавления образо-

вания фаз $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и SrZrO_3 , образующихся при более низких температурах спекания ($\sim 1000^\circ\text{C}$), чем в случае пары YSZ и LSM,⁵⁵ успешно использовали промежуточный слой SDC (SDC означает допированный самарием диоксид церия, $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$). Такая тактика позволила получить низкие величины поляризации электрода LSC (менее $0.25 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$ при 800°C и менее $0.10 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$ при 900°C), хотя сравнение с электрохимическими элементами без SDC не проводилось. Эффективное функционирование слоя SDC в подобных системах было подтверждено в последующих работах.^{56–58}

Simmer *et al.*^{59,60} использовали электродные материалы, содержащие $(\text{La,Sr})\text{FeO}_3$ (LSF), и обнаружили, что в обожженных при 1000°C смесях LSF/YSZ примесные фазы отсутствовали. Однако детальный анализ рентгенограмм показал значительную степень растворения ионов циркония в перовските LSF. Это привело к существенному снижению его электропроводности, что, как ожидается, должно вызвать снижение электрохимической активности LSF.⁵⁹ Затем авторы изготовили несколько единичных ТОТЭ с промежуточным слоем SDC и оптимизировали катод.⁶⁰ В результате в наилучшем варианте единичного ТОТЭ при температуре 750°C было достигнуто значение около $1 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$.

Одна из наиболее перспективных электродных систем для ТОТЭ/ТОЭ, $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF),^{61–64} также отличается низкой химической стойкостью к YSZ. Хотя BSCF-материалы не содержат лантанидов (приводящих к образованию $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), они включают два типа щелочноземельных элементов. Установлено, что кратковременная обработка YSZ и BSCF ($x = 0.5$, $y = 0.8$) при 900°C в течение 5 ч приводит к полному разрушению перовскитовой фазы BSCF и одновременному образованию примесей SrCoO_3 , SrZrO_3 , BaZrO_3 .⁶⁵ Поскольку химическая реакция между BSCF и диоксидом церия протекает при более высоких температурах совместного обжига, для подавления взаимной диффузии катионов между YSZ и BSCF можно также ввести промежуточный слой из диоксида церия. Так, были изготовлены и успешно испытаны ТОТЭ, содержащие GDC ($\text{GDC} = \text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ или $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$), с электродом BSCF и электролитом YSZ или ScSZ .^{66,67}

По аналогии с указанными работами, промежуточные цериевые слои вводили между электролитами на основе диоксида циркония и различными электродными составами: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$,⁶⁸ $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$,⁶⁹ $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$,⁷⁰ $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$,⁷¹ $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$,⁷² $\text{LaFe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$,⁷³ $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_{4\pm\delta}$,⁷⁴ и т.д.; стоит отметить, что здесь приведены первые работы, в которых перечисленные электроды и цериевые слои были использованы совместно в электрохимических ячейках на основе диоксида циркония.

2.3. Негативные свойства примесных фаз $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и SrZrO_3

Как следует из разделов 2.1 и 2.2, при высокотемпературном обжиге фаз, содержащих Zr и (La,Sr), на ТРВ или в межфазных областях могут образовываться примеси двух типов (LZ и SZ), отличающиеся более высокой термодинамической устойчивостью по сравнению с исходными соединениями. Как правило, эти примеси характеризуются недостаточным собственным разупорядочением, что обуславливает их низкую кислород-ионную проводимость

по сравнению с электролитами на основе диоксида циркония.

В ряде более ранних публикаций сообщается, что общая (кислород-ионная) проводимость $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ составляет около $2.0 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 1000°C ,⁷⁵ $3.8 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 1000°C ,⁷⁶ и $4.2 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 800°C ,⁷⁷ причем эти значения в 50–400 раз ниже, чем у электролитов YSZ. По тем же данным, ионная проводимость SrZrO_3 примерно в 200–500 раз ниже, чем у YSZ, однако фактические экспериментальные данные отсутствовали в этих работах.

Проведенный нами тщательный анализ опубликованных источников позволяет определить границы ионной проводимости LZ и SZ в широком диапазоне температур (рис. 2,а,б).^{77–84} Можно видеть, что их проводимость существенно различается, что можно объяснить разной плотностью керамики и наличием внесенных неконтролируемых примесей при приготовлении порошкообразных и керамических материалов. Тем не менее, значения ионной проводимости явно ниже, чем в случае керамики на основе диоксида циркония. Это является одной из основных причин, по которой образование таких примесных фаз при работе ТОТЭ/ТОЭ нежелательно. Так, появление фаз LZ и SZ в области ТРВ и границы раздела фаз приводит к значительному увеличению не только омического сопротивления из-за ограниченного транспорта кислорода, но и поляризационного сопротивления, поскольку последнее является откликом процессов реакции восстановления кислорода (Oxygen Reduction Reaction, ORR) или реакции выделения кислорода и также зависит от активности ионов кислорода в области ТРВ/границы раздела.

Принимая во внимание возможное влияние реакционного слоя LZ или SZ на электрохимические параметры (омическое сопротивление и рабочие характеристики ТОТЭ), можно рассмотреть упрощенную модель (рис. 2,с). Учитывая конкретные исходные (модельные) параметры, видно, что образование сплошной и плотной низкопроводящей фазы на границе раздела фаз электролит/электрод значительно ухудшает рабочие характеристики ТОТЭ (в несколько раз) за счет существенного увеличения омического сопротивления, даже если поляризационное сопротивление при этом остается неизменным. Напомним, что, согласно кинетическим расчетам, за 50–80 тыс.ч работы ТОТЭ может образоваться фаза LZ толщиной 1 мкм, если граница раздела фаз электролит/электрод не оптимизирована должным образом. Фактически процессы снижения эффективности могут быть более глубокими из-за влияния других факторов, включая подвод тока/напряжения (например, см. рис. 1,г или работы^{85,86}), укрупнение зерен электрода,^{87–90} поверхностную сегрегацию катионов^{91–94} или отравление.^{95–98} Эти вопросы выходят за рамки данного обзора и подробно не рассматриваются.

Наряду с транспортными особенностями материалов LZ и SZ, существуют и другие явления, отрицательно сказывающиеся на свойствах границы раздела электролит/электрод и электрохимических характеристиках ТОТЭ или ТОЭ. Одним из них является термомеханическое поведение вновь образующихся цирконатных фаз.

Хорошо известно, что значения ТЕС циркониевых электролитов и электродов LSM лежат в диапазонах $(9.5–11.0) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ (см. работы^{99,100}) и $(10–13) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ (см. работы^{100,101}) соответственно. В то же время, эти величины незначительно изменяются в широком диапазоне температур 25–1200 $^\circ\text{C}$. С другой стороны, величины ТЕС фаз LZ и SZ значительно отличаются от указанных для YSZ и

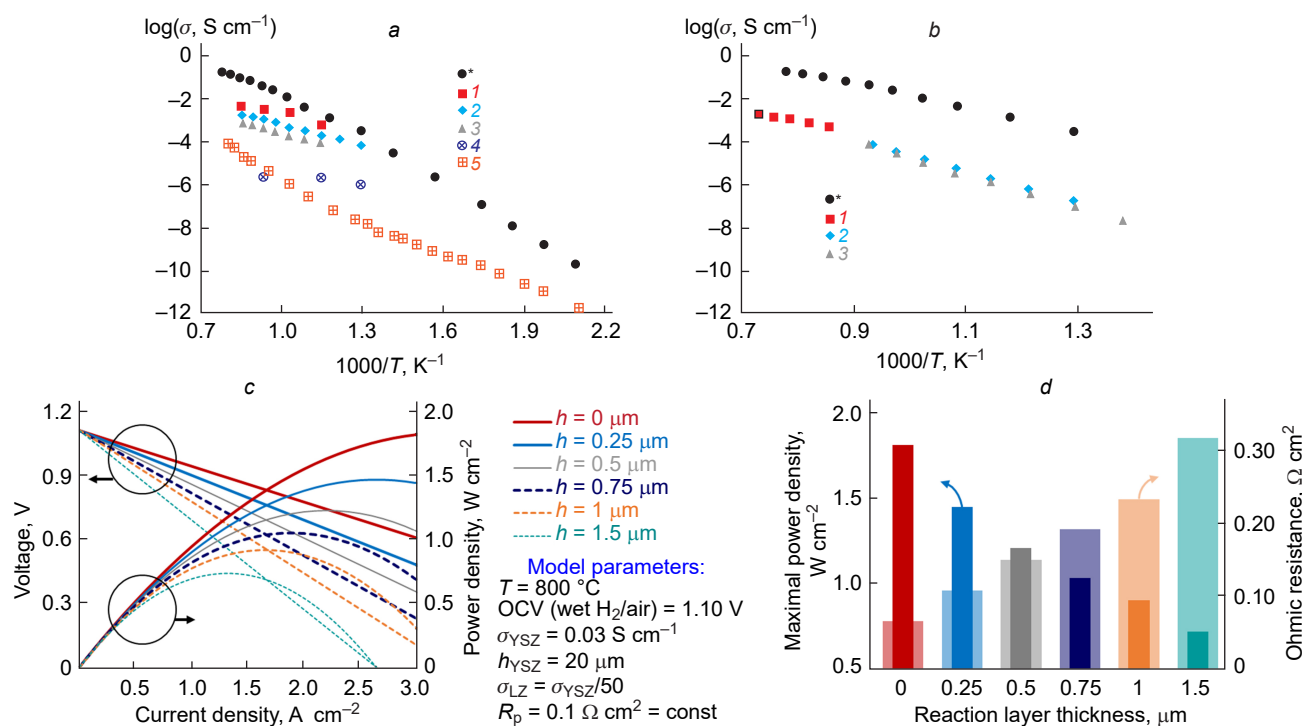


Рис. 2. Транспортные свойства примесных фаз $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и SrZrO_3 и их влияние на рабочие характеристики ТОТЭ: ионная проводимость чистого (недопированного) $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, исследованного в работах ⁷⁹ (1), ⁸⁰ (2), ⁷⁷ (3), ⁸¹ (4), ⁷⁸ (5) (a); ионная проводимость чистого (недопированного) SrZrO_3 , исследованного в работах ⁸² (1), ⁸³ (2), ⁸⁴ (3) (b); здесь символом * обозначена проводимость YSZ согласно работе ⁷⁸. Вольтамперные характеристики, удельная мощность модельного ТОТЭ в зависимости от толщины (h) реакционного слоя LZ (c). Максимальная удельная мощность и омическое сопротивление модельного ТОТЭ в зависимости от толщины (h) реакционного слоя LZ (d).

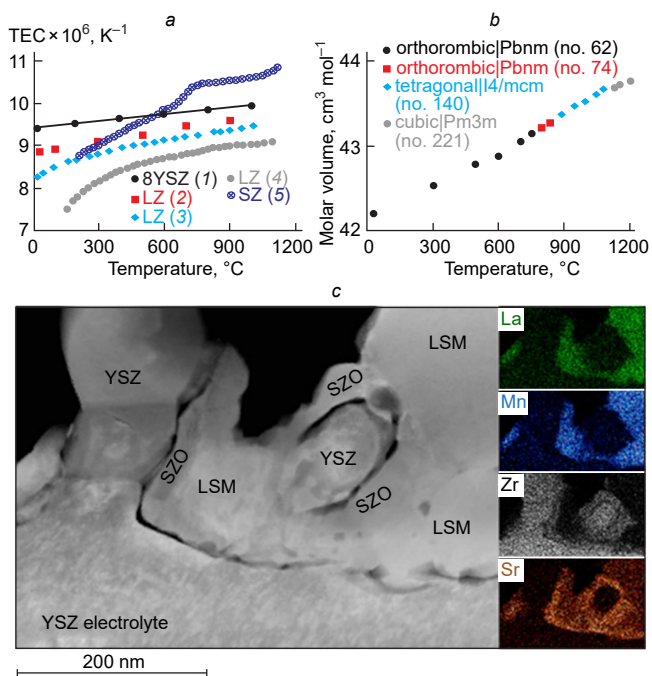


Рис. 3. Поведение материалов YSZ, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, SrZrO_3 при термическом расширении: температурные зависимости коэффициентов термического расширения по данным работ ¹⁰² (1), ¹⁰³ (2), ¹⁰⁴ (3), ¹⁰⁵ (4), ¹⁰⁷ (5) (a); температурная зависимость молярного объема SrZrO_3 (b); ¹⁰³ граница раздела YSZ/LSM после работы в электрохимическом элементе (c).¹⁰⁸

LSM (рис. 3,a,b).^{102–107} Например, LZ со структурой типа пиррохлора имеет более низкие и зависящие от температуры значения TEC: от $7 \cdot 10^{-6}$ до $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при низких температурах (до 300°C) и от $8 \cdot 10^{-6}$ до $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при более высоких (рис. 3,a). Величины TEC для SZ со структурой типа перовскита также являются функцией температуры, однако степень изменения TEC больше (от $8 \cdot 10^{-6}$ до $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в диапазоне 20–1200°C), что обусловлено серией фазовых переходов, связанных с изменением симметрии структуры перовскита (рис. 3,b). Из-за термомеханических напряжений, вызванных появлением новых фаз, граница раздела YSZ/LSM может разрушаться¹⁰⁸ за счет появления трещин, пор или расслоения (рис. 3,c). Ослабление межслойной адгезии и потеря межслойного контакта приводит к резкому росту омической составляющей сопротивления и необратимому ухудшению рабочих характеристик электрохимических устройств.

Помимо указанного вредного влияния примесных фаз, потеря механического и электрического контакта между слоями YSZ и LSM может происходить из-за несоответствия TEC, о чем сообщают многие исследователи; на рис. 4 представлены экспериментальные результаты некоторых работ.^{109–111}

2.4. Проблемы химической несовместимости с электролитами на основе LaGaO_3

Материалы на основе галлата лантана (LaGaO_3), допированного стронцием и магнием, т.е. $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg})\text{O}_3$ или $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ (далее обозначаются как LSGM), относятся к классу сложнородных электролитов с высокой

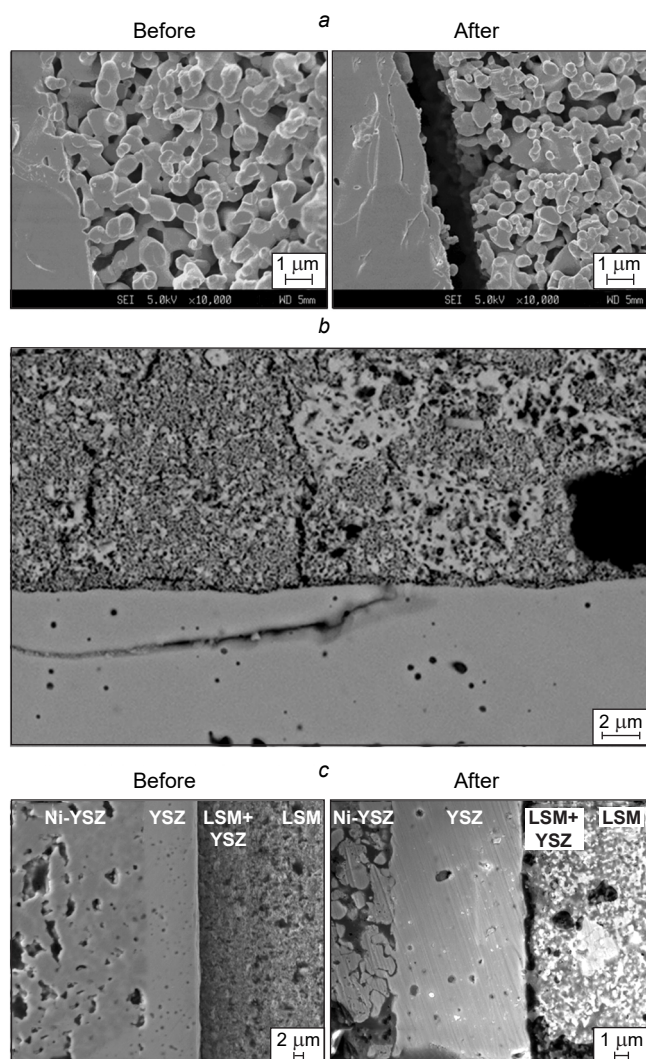


Рис. 4. Дефекты на границе раздела YSZ/LSM при функционировании ТОТЭ и ТОЭ: до и после анодной поляризации при $0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ и 800°C в течение 48 ч (a),¹⁰⁹ после электролиза при $1.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ и 800°C в течение ~300 ч (b),¹¹⁰ до и после работы ТОЭ (c).¹¹¹

кислородной проводимостью.^{112,113} Кислород-ионная проводимость LSGM сопоставима с проводимостью электролитов на основе диоксида церия. Однако, в отличие от до-

пированного CeO_2 , LSGM обладает кислород-ионной проводимостью в широком диапазоне парциальных давлений кислорода и не проявляет значимой электронной проводимости p- и n-типа в реальных экспериментальных условиях. Это позволяет рассматривать материалы LSGM в качестве перспективных для изготовления ячеек различного назначения. В отличие от большинства твердоокисдных электролитов, LSGM может быть использован в электрохимическом устройстве в качестве несущего слоя (в так называемых симметричных элементах^{114,115}), а также в качестве тонкопленочного электролита в сочетании с обычным несущим никель-керметным анодом.

Одна из первых работ, демонстрирующих применение LSGM в ТОТЭ с анодом на основе никеля, была опубликована Feng *et al.*¹¹⁶ в 1996 г. В ней исследованы два композитных анода — Ni– CeO_2 и Ni–LSGM — в контакте с электролитом LSGM. Температура спекания обоих анодов составляла 1130°C . Барьерных слоев между анодом и электролитом LSGM не было использовано. При испытании элементов с анодом Ni– CeO_2 было обнаружено высокое анодное перенапряжение, в несколько раз выше, чем на катоде $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$. Элемент с анодом Ni–LSGM отличался низкими рабочими характеристиками и быстрым ухудшением выходных характеристик ТОТЭ.

Позже было установлено, что оксид никеля может взаимодействовать с электролитами LSGM при пониженных температурах (1125°C) с образованием фазы LaNiO_3 .¹¹⁷ В атмосфере топливного газа (в частности, водорода) LaNiO_3 превращается в La_2O_3 и никель. Это приводит к образованию дефектов на границе раздела фаз никелькерметного анода и галлата с последующим блокированием ионного транспорта частицами La_2O_3 . Этот эффект возникает потому, что La_2O_3 является стехиометрическим оксидом, в котором отсутствует структурное или собственное разупорядочение. Также обнаружено, что при совместном спекании электролита LSGM с несущим Ni-анодом при высоких температурах никель диффундирует в электролит.¹¹⁸ Глубина диффузии в объем LSGM оценивается примерно в 5 мкм при температуре 1350°C . При температуре 1250°C диффузия никеля не обнаружена (рис. 5, a). Однако более поздние исследования показали, что диффузия никеля в LSGM может происходить и при еще более низких температурах (рис. 5, b).¹¹⁹ Таким образом, очевидно, что для эффективного применения анодов на основе Ni в контакте с электролитом LSGM в ТОТЭ нужно использовать промежуточные слои.

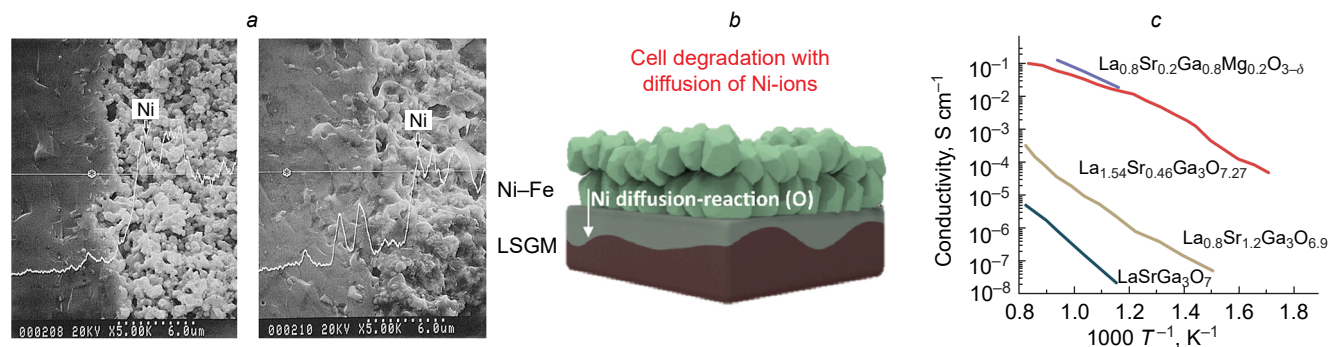


Рис. 5. Проблемы химической совместимости электролитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$: полученное методом SEM изображение поперечного сечения элемента LSGM/Ni-SDC и профиль распределения никеля при спекании электродов при 1250°C и 1350°C (a);¹¹⁸ схематичное изображение диффузии никеля с анода в электролит LSGM, созданное на основе элементного анализа (b);¹¹⁹ сравнение общих проводимостей материалов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ (см.¹⁵⁰) и $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (c).¹⁵¹

Совместимость электролита LSGM с традиционными материалами кислородных электродов на основе манганитов, кобальтитов и никелитов зависит в основном от температуры спекания электродов. Совместимость электролита LSGM с различными материалами электрода была продемонстрирована в ряде публикаций (табл. 1).^{120–143} Из этих данных видно, что при пониженных температурах (обычно ниже 1150°C) LSGM совместим с большинством современных кислородных электродов, в том числе с высокоактивными электродами на основе двойных кобальтитов. При высоких температурах электролит LSGM активно взаимодействует с кислородными электродами. В частности, было показано, что LSGM взаимодействует с $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ при 1300°C.¹⁴⁴ Имеется также несколько работ, в которых подтверждено взаимодействие LSGM с электродами при пониженных температурах, например, с $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ при температурах выше 900°C,¹⁴⁵ с $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ при 1000°C в течение 5 ч,¹⁴⁶ с $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ при 900°C в течение 10 ч ($x = 0, 0.5$)¹⁴⁷ и при 1200°C в течение 1 ч ($x = 0, 0.3$).¹⁴⁸

В целом, несовместимость LSGM с электродами при высоких температурах обусловлена не химическим взаимодействием между электролитом и электродами, а процессами диффузии, как правило, диффузии лантана. Это приводит к образованию различных безмагнелиевых фаз, таких как $\text{Sr}_3\text{La}_4\text{O}_9$, $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ и SrLaGaO_4 .¹¹³ Образование таких фаз может быть вызвано также испарением галлия при изготовлении плотных или газонепроницаемых электролитов.¹⁴⁹ Упомянутые безмагнелиевые фазы характеризуются стехиометрическим содержанием кислорода; это указывает на то,

Таблица 1. Материалы кислородных электродов и условия спекания, при которых подтверждена совместимость с электролитом LSGM без использования промежуточных слоев.

| Состав электрода | Температура, °C, (время, ч) спекания | Ссылки |
|--|---|--------|
| $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ | 900 (1/6) | 120 |
| $\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Co}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ | 1100 (12) | 121 |
| $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ | 950 (10) | 122 |
| $\text{PrBaCo}_{1.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ | 1000 (1) | 123 |
| $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ | 1150 (6) | 124 |
| $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ | 1000 (2) | 125 |
| $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ | 950 (10) | 126 |
| $\text{NdBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/5}\text{O}_{5-\delta}$ | 950 (10) | 127 |
| $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ – $\text{PrBaCoTaO}_{6-\delta}$ | 1000 (10) | 128 |
| $\text{Sr}_2\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{FeO}_{6-\delta}$ | 950 (10) | 129 |
| $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{Ni}_{0.85}\text{Cu}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{4+\delta}$ | 1000 (5) | 130 |
| $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ | 950 (4) | 131 |
| $\text{PrBa}(\text{Fe}_{0.8}\text{Sc}_{0.2})_2\text{O}_{5+\delta}$ | 900 (5) | 132 |
| $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ | 1000 (20) | 133 |
| $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeO}_{4+\delta}$ | 900 (2) | 134 |
| $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$ | 1100 (20) | 135 |
| $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ | 1000 (2) | 136 |
| $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ | 800 (2) | 137 |
| $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ | 1200 (24) | 138 |
| $\text{PrBaMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ | 1100 (4) | 139 |
| $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_{6-\delta}$ | 1000 (10) | 140 |
| $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{MnO}_{4+\delta}$ | 900 (2) | 141 |
| $(\text{Pr}_{0.4})_x\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ | 1200 (2) | 142 |
| $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ | 1000 (нет данных) | 143 |

что они обладают низкой кислород-ионной проводимостью. Например, проводимость $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ до семь порядков величины ниже, чем у LSGM (рис. 5,с).¹⁵⁰ Появление таких фаз приводит к резкому увеличению сопротивления границы раздела электрод/электролит и, следовательно, ухудшению рабочих характеристик твердооксидных электролизеров. Следует отметить, что существует несколько нестехиометрических безмагнелиевых фаз с проводимостью, меньшей или равной проводимости LSGM, например, $\text{La}_{1.54}\text{Sr}_{0.46}\text{Ga}_3\text{O}_{7.27}$ (см. рис. 5,с).¹⁵¹ Таким образом, при использовании никель-керамических анодов с электролитом LSGM необходимо применять промежуточные слои, аналогичные предложенным для электролитов на основе ZrO_2 . В случае материалов электрода, спекаемых при низких температурах, промежуточные слои не требуются.

3. Промежуточные слои на основе CeO_2

3.1. Краткие сведения о материалах на основе диоксида церия

Диоксид церия (CeO_2), допированный различными акцепторными примесями, относится к кислородпроводящим материалам со структурой флюорита, проводимость которых при 600–900°C превышает проводимость электролитов на основе диоксида циркония как минимум на порядок величины (рис. 6,а).^{152–154} Это свойство потенциально позволяет использовать оксиды на основе CeO_2 в качестве электролитов для низко- и среднетемпературных ТОТЭ.^{155–157} Однако в электрохимических элементах с таким электролитом возможно внутреннее короткое замыкание из-за возможности восстановления ионов Ce^{4+} в Ce^{3+} в среде топлива.^{158,159} Из-за этого снижается эффективность ТОТЭ при повышенных температурах и исключается использование цериевых электролитов в ТОЭ. Для уменьшения нежелательного электронного тока утечки через цериевые электролиты прибегают к различным материаловедческим и технологическим подходам. Тем не менее, эти подходы эффективны для лабораторных устройств и пока не нашли реального применения в крупномасштабных или коммерческих прототипах.

Несмотря на указанные недостатки, материалы на основе CeO_2 могут быть использованы в ТОТЭ и ТОЭ в качестве эффективных функциональных слоев благодаря их более высокой химической совместимости (по сравнению с электролитами на основе диоксида циркония) практически со всеми потенциальными материалами электродов, см. раздел 2.2. Это можно объяснить тем, что крупные катионы Ce^{4+} имеют менее кислотный характер, чем катионы Zr^{4+} , что обуславливает лучшую химическую совместимость Ce -содержащих оксидов с фазами, включающими основные катионы, такие как Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , крупные лантаниды.¹⁶⁰ Кроме того, допированные CeO_2 материалы со средними величинами $\text{TEC} (10–14) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (рис. 6,б),^{161–164} позволяют в разумной степени сгладить несоответствие TEC YSZ и материалов электрода (особенно не содержащих марганца). Последние обычно характеризуются TEC более $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; для более детального ознакомления с поведением различных материалов электрода при термическом расширении предлагаем читателям обратиться к свежим обзорным работам.^{165–173}

В следующих разделах рассматриваются различные аспекты применения функциональных слоев на основе CeO_2 в

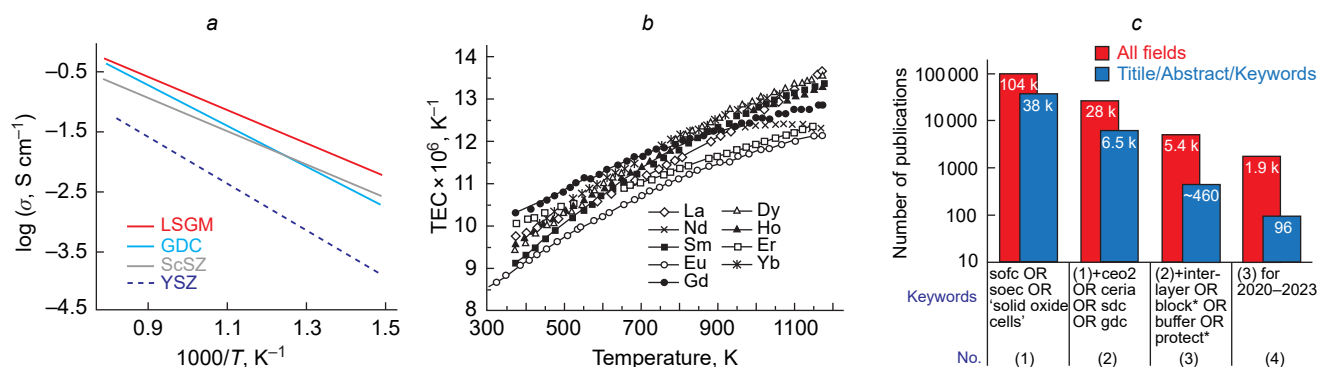


Рис. 6. Общие данные по материалам на основе CeO_2 : сравнение ионной проводимости различных кислородпроводящих электролитов (a);¹⁵² поведение керамики $\text{Ce}_{0.8}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ при термическом расширении (b);¹⁶¹ анализ данных базы Scopus по применению функциональных слоев диоксида церия в ТОТЭ/ТОЭ (c) (дата обращения: 20 июля 2023 г.).

твёрдооксидных электрохимических ячейках. В связи с различными функциональными возможностями таких слоев, в литературе они могут быть названы промежуточными, барьерными, блокирующими, защитными или буферными слоями; в настоящей работе все эти термины рассматриваются как синонимы. Как видно из рис. 6, c, слои на основе CeO_2 широко используются в исследованиях и разработках технологий ТОТЭ и ТОЭ.

3.2. Первые попытки использования двухслойных электролитов

Первые публикации по созданию двухслойной конфигурации электролита для ТОТЭ относятся к концу 90-х годов прошлого века.^{174–177} В этих работах в качестве основного рабочего электролита использовали допированный диоксид церия, а в качестве дополнительного слоя на границе раздела электролит/анод — допированный диоксид циркония. Для подавления электронной проводимости n-типа электролитов на основе CeO_2 , возникающей в восстановительных условиях, было предложено вводить YSZ или ScSZ, см. раздел 3.1. В результате дополнительный функциональный слой позволил в достаточной степени улучшить рабочие характеристики ТОТЭ, включая начальные значения напряжения разомкнутой цепи и даже удельную мощность, за счет блокирования внутреннего электронного тока в основном цериевом электролите.¹⁷⁸ Однако это улучшение наблюдалось при достаточно малой толщине блокирующего слоя из-за его более низкой ионной проводимости по сравнению с допированным CeO_2 . Кроме того, двухслойные элементы должны изготавливаться при как можно более низких температурах из-за сильной взаимной диффузии катионов в паре оксидов церия и циркония.¹⁷⁹ Новейшим направлением исследований в области разработки ТОТЭ с электролитами на основе CeO_2 в поисках путей преодоления указанных проблем является использование других блокирующих электролитов.^{158, 159, 180, 181}

3.3. Защитные слои из диоксида церия для электрохимических элементов на основе диоксида циркония

Uchida *et al.*^{54, 56} одними из первых предложили использовать буферный слой SDC в электрохимических ячейках LSC|SDC|YSZ|Pt. Ячейки изготавливали различными спо-

собами, изменяя температуру спекания при формировании слоя SDC (1100 и 1400°C) и электрода LSC (1050 и 1150°C). Электрохимическую аттестацию этих ячеек проводили в режиме кислородного насоса, используя в качестве газов, подаваемых на противоположные стороны электродов, чистый кислород и воздух. Ячейка, состоящая из слоя SDC, спеченного при 1400°C, характеризовалась самым высоким перенапряжением, более 200 мВ при 800°C и плотности тока $0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Однако в ячейке с SDC, спеченной при 1150°C, перенапряжение было в ~2 раза ниже (при более высоких величинах плотности тока), что объясняется улучшением химической совместимости YSZ и LSC. Эти результаты были подтверждены в ряде других аналогичных работ, например, см.^{58, 68, 182, 183}

Duan *et al.*⁶⁶ оценили влияние промежуточного слоя GDC на электрохимические характеристики ТОТЭ с конфигурацией Ni-YSZ|YSZ|BSCF. При этом электролит YSZ толщиной 15 мкм формировали на подложке NiO/YSZ методом пленочного литья и совместного обжига при 1400°C, а на электролит YSZ наносили слой GDC толщиной 1 мкм и спекали при различных температурах: 1100, 1200, 1300 и 1400°C, в течение 1 ч. Величины температуры спекания слоя GDC были выбраны не случайно. Авторы стремились выявить возможное взаимодействие между GDC и YSZ. Согласно результатам XRD анализа, встречная диффузия катионов имела место даже при 1200°C, хотя основные фазы оставались чистыми. Однако при более высокой температуре происходило полное растворение фазы GDC в слое YSZ с последующим образованием твердых растворов $(\text{Zr,Ce})\text{O}_2$. По-видимому, присутствие последних нежелательно из-за их более низкой ионной проводимости по сравнению с GDC и даже YSZ. Это предположение проверили в ходе анализа эффективности ТОТЭ. Так, в элементе без буферного слоя максимальная плотность мощности составила $440 \text{ мВт} \cdot \text{cm}^{-2}$ при 800°C, а при спекании слоя GDC при температурах 1100, 1200, 1300 и 1400°C эта величина достигала 830, 1150, 1450 и 1360 $\text{мВт} \cdot \text{cm}^{-2}$ соответственно. На основании этих экспериментальных результатов можно сделать несколько выводов. Во-первых, образование примесных фаз на границе раздела YSZ/BSCF более выражено, чем потенциальная реакционная способность YSZ и GDC, по меньшей мере, при краткосрочных испытаниях ТОТЭ. Во-вторых, установлено, что эффективность ТОТЭ снижается при очень высокой температуре спекания GDC — 1400°C. Однако в этих условиях наблюдалась сильная реак-

ционная способность YSZ и GDC. Поэтому авторы считают, что оптимальной температурой спекания является 1250°C.

Позднее Kim *et al.*¹⁸⁴ провели всесторонний анализ рабочих характеристик ТОТЭ, используя ту же опорную систему, Ni-YSZ|YSZ (20 мкм)|BSCF. Без буферного слоя была получена максимальная удельная мощность ячейки 810 мВт·см⁻² при 800°C в течение 2 ч работы, однако через 50 ч этот параметр снизился до 630 мВт·см⁻². По-видимому, резкое ухудшение мощности было вызвано несовместимостью функциональных материалов, поскольку смесь YSZ и BSCF полностью разлагалась в процессе совместного обжига при 800°C в течение 50 ч с образованием различных примесных фаз (таких как чистый диоксид циркония, цирконат стронция и цирконат бария). Оптимизированная конструкция ТОТЭ со слоем GDC толщиной 1 мкм характеризовалась высокой удельной мощностью: 1.2 Вт·см⁻² при 800°C, что подтверждает эффективность плотного промежуточного слоя GDC в отношении подавления образования примесных фаз.

Следует отметить, что в обсуждавшейся выше работе Duan *et al.*⁶⁶ был затронут важный вопрос о микроструктуре используемых промежуточных цериевых слоев и ее влиянии на химическую совместимость, хотя конкретные связи между этими свойствами установлены не были. Позднее, в 2010 г., Lu *et al.*¹⁸⁵ проанализировали электрохимические параметры ТОТЭ с конфигурацией Ni-YSZ|YSZ(8 мкм)|SDC(3 мкм)|LSCF|LSC (где LSCF = La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ}) в зависимости от пористости SDC. При этом авторы использовали две технологии получения тонких пленок: трафаретную печать для пористого состояния и лазерное осаждение для плотного состояния (рис. 7,а). Было установлено, что при прочих равных условиях микроструктурные свойства SDC влияют на рабочие характеристики ТОТЭ. Более конкретно, максимальная удельная мощность значительно увеличивается, если вместо пористого SDC используется плотный SDC: 400 против 260 мВт·см⁻² при 600°C и 1200 против 680 мВт·см⁻² при 700°C. Это улучшение объяснялось, главным образом, уменьшением омической составляющей сопротивления, тогда как поляризационное сопротивление практически не изменялось, за исключением очень низкой температуры испытаний. Результаты этой работы позволяют сделать очень важный вывод: пористые промежуточные слои вызывают высокие омические потери из-за отсутствия непрерывного контакта на границе раздела диоксид циркония/диоксид церия. Это было подтверждено в более поздних исследованиях для различных конструкций ТОТЭ.^{186–190}

Другая проблема заключается в том, что пористые цериевые промежуточные слои обладают низкой способностью к подавлению взаимной диффузии катионов между функциональными слоями.^{191,192} В результате на соответствующей границе раздела часто образуются низкопроводящие примесные фазы (рис. 7,б). Этот нежелательный эффект обусловлен двумя независимыми химическими особенностями.

Во-первых, диффузия различных катионов (в том числе Sr²⁺ из Sr-содержащих электродов и Zr⁴⁺ из циркониевых электролитов) по межзерненным границам материалов на основе CeO₂ происходит на несколько порядков быстрее, чем в основном объеме (зернах).^{193–196} В результате в промежуточных слоях с высокой плотностью межзерненных границ SrZrO₃ может образовываться как на границах раздела, так и в объеме, что хорошо видно на рис. 7,с.¹⁹⁷ С другой стороны, в плотных промежуточных слоях с низкой плотностью

межзерненных границ или в отсутствии таких границ образование SrZrO₃ не наблюдается.

Во-вторых, диффузия стронция через газовую фазу возможна даже при отсутствии прямого контакта между электролитами на основе диоксида циркония и стронцийсодержащими электродами.^{198–202} Этот процесс, как предполагают, наблюдается во влажной атмосфере, где происходит образование высоколетучего соединения Sr(OH)₂ с последующей его диффузией из электрода на границу раздела промежуточный слой/электролит через газовую фазу в порах и каналах промежуточного слоя или по межзерненным границам промежуточного слоя (рис. 7,д).

3.4. Защитные слои диоксида церия для электрохимических ячеек на основе галлатов

Как показано в разделе 2.4, при использовании никель-керамических анодов в контакте с электролитами на основе LSGM необходимо наличие барьерного слоя. Применение барьерных слоев на основе диоксида циркония для улучшения совместимости никель-керамических анодов с LSGM оказалось неэффективным. Например, при использовании барьерного слоя ScSZ между несущим никелевым керметом и электролитом LSGM зафиксировано образование в буферном слое при температуре спекания 1450°C фазы LZ, являющейся продуктом взаимодействия ScSZ и LSGM. Это приводит к значительному увеличению омического сопротивления такой ячейки (рис. 8,а).²⁰³

Как правило, для предотвращения взаимодействия и диффузии на границе раздела никель/LSGM используют промежуточные слои на основе диоксида церия, допированного лантаном, самарием или гадолинием. Кроме того, промежуточные слои на основе допированного диоксида церия способствуют повышению рабочих характеристик ТОТЭ за счет снижения поляризационного сопротивления керметных электродов. Это связано с тем, что сложные оксиды CeO₂-La₂O₃ (LDC), CeO₂-Sm₂O₃ (SDC) и CeO₂-Gd₂O₃ (GDC) в восстановительной атмосфере частично теряют кислород и становятся смешанными ионно-электронными проводниками. Pikalova *et al.*¹⁶⁴ показали, что проводимость этих оксидов во атмосфере влажного водорода примерно на порядок выше, чем в воздухе (рис. 8,б). Появление смешанной проводимости приводит к расширению зоны электрохимической реакции от ТРВ к поверхности защитного слоя (рис. 8,с),²⁰⁴ что и является причиной наблюдаемого улучшения характеристик электрода. Как показано на рис. 8,б, природа допирующего катиона слабо влияет на проводимость допированного диоксида церия как в окислительной, так и в восстановительной атмосфере. Поэтому с точки зрения нежелательного увеличения омического сопротивления электрохимической ячейки, учитывая малую толщину барьерного слоя, не имеет значения, какой допирующий катион используется в барьерном слое диоксида церия. Однако с точки зрения предотвращения процессов взаимодействия и диффузии выбор допирующего катиона для барьерного слоя вносит существенные различия.

Как показано в работе Huang *et al.*,²⁰⁵ лантан в составе фазы LSGM характеризуется высокой подвижностью и скоростью диффузии. По этой причине, а также из-за химического градиента лантана, барьерный слой SDC оказался неэффективным. Напротив, барьерный слой LDC (Ce_{0.6}La_{0.4}O_{2-δ}) продемонстрировал высокую эффективность, в первую очередь благодаря меньшему химическому градиенту лантана между LSGM и LDC. Позднее эти ре-

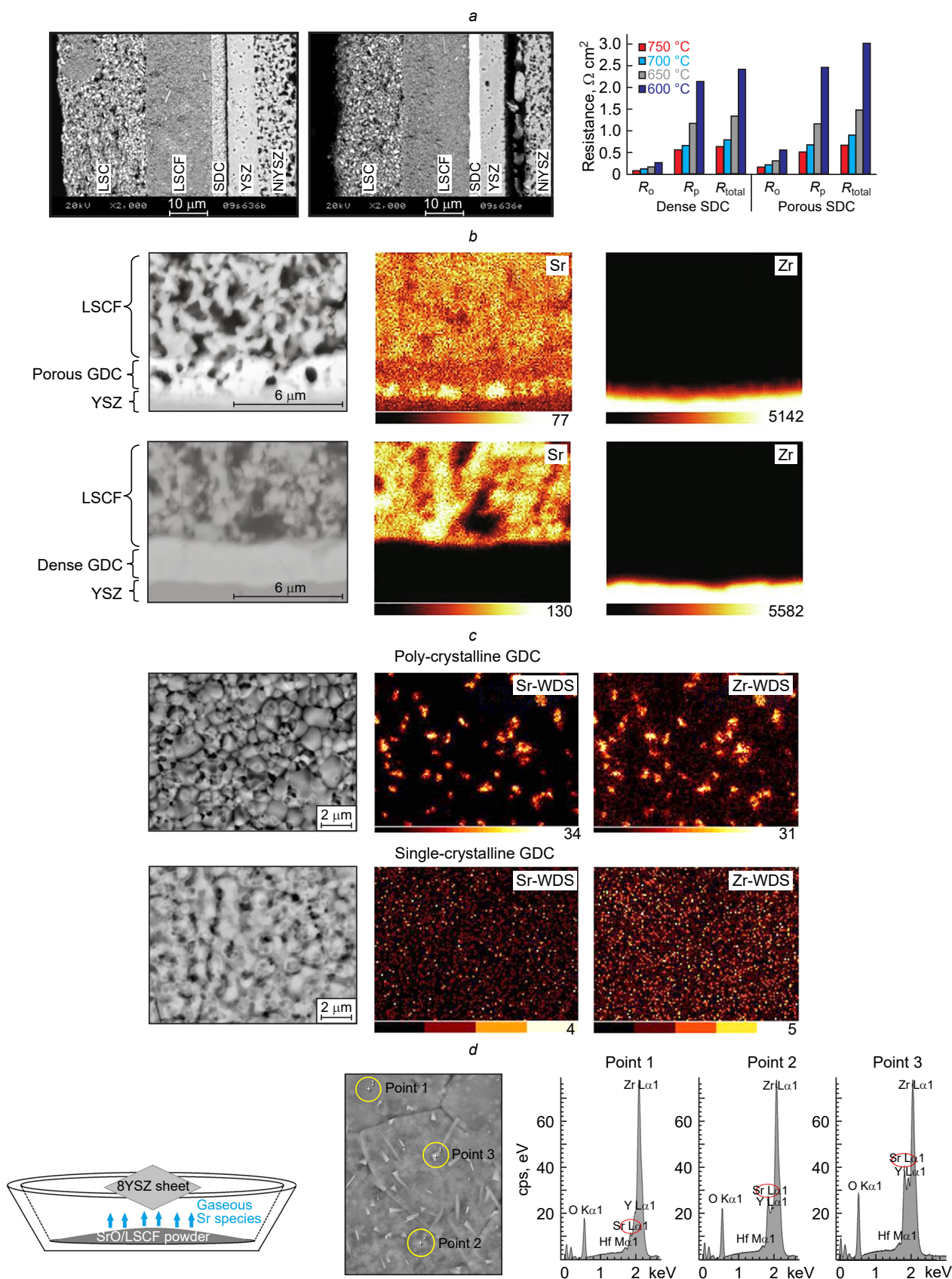


Рис. 7. Цериевые промежуточные слои и их влияние на свойства твердооксидных электрохимических ячеек: SEM-изображения поперечного сечения двух ТОТЭ с нанесенным трафаретной печатью SDC (левое фото) и нанесенным лазерным напылением SDC (правое фото) и их электрохимические параметры (a);¹⁸⁵ SEM-изображения поперечного сечения и карты распределения элементов для двух ТОТЭ, испытанных при 1.3 В и 750°C в течение 50 ч как функция состояния слоя GDC (b);¹⁹² микроструктура и карты распределения элементов в поли- и монокристаллическом слое GDC после 300 ч работы элемента LSCF|GDC|YSZ|Pt в режиме напряжения разомкнутой цепи (c);¹⁹⁷ экспериментальная установка для изучения диффузии Sr-содержащей газовой фазы и экспериментальные данные для поверхности YSZ, обработанной при 1000°C в течение 200 ч (d).¹⁹⁸

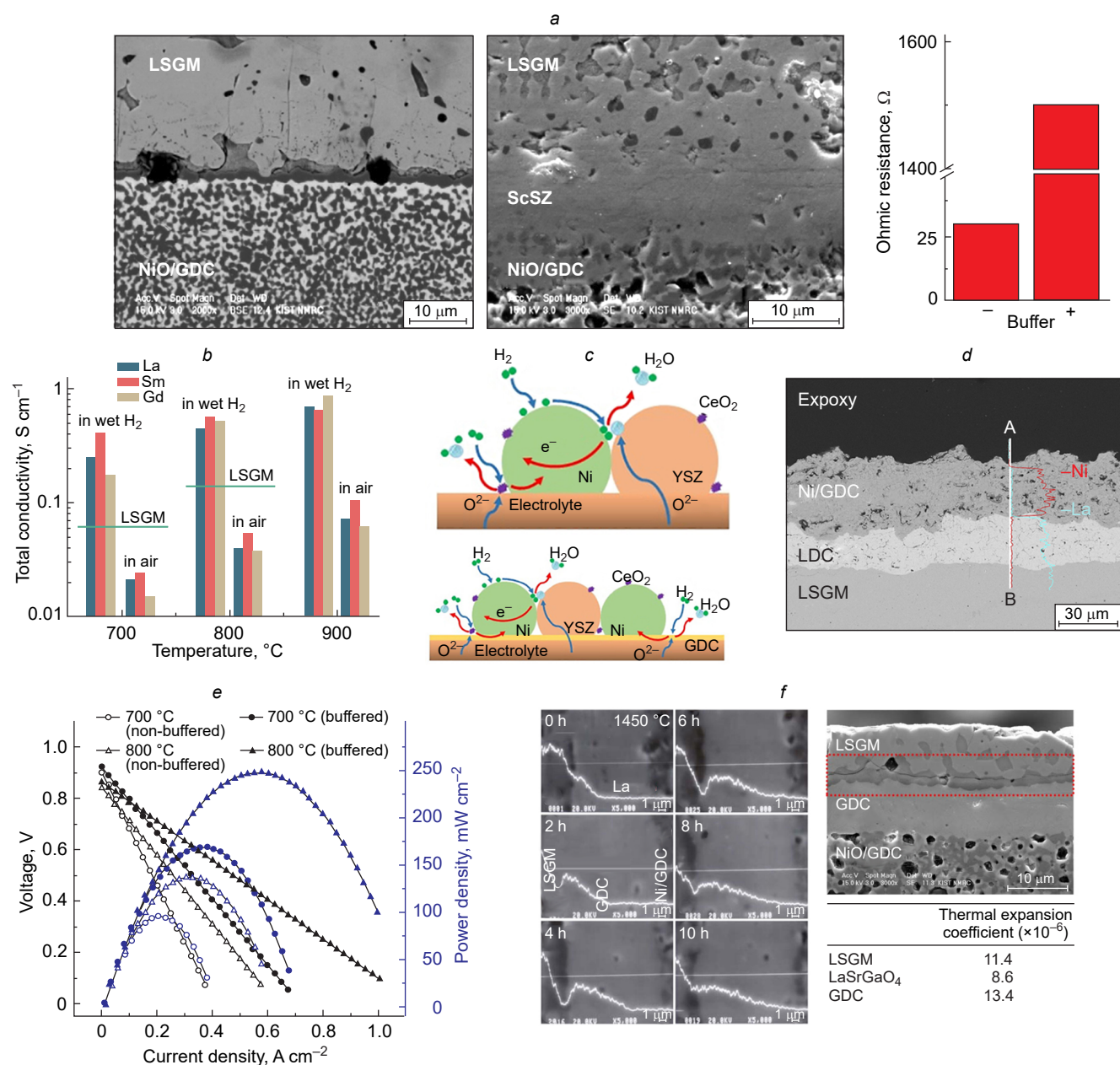


Рис. 8. Химические, микроструктурные и электрохимические особенности ТОТЭ на основе LSGM: полученное методом SEM изображение поперечного сечения элементов LSGM/NiO-GDC и LSGM/ScSZ/NiO-GDC с несущим анодом и омическое сопротивление этих элементов с барьерным слоем ScSZ и без него (a);²⁰³ зависимость общей проводимости $\text{Ce}_{0.8}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, используемого в качестве буферных слоев (Ln = La, Sm, Gd), от температуры (b);¹⁶⁴ схематичное изображение расширения области электродной реакции на поверхности барьерного слоя (c);²⁰⁴ полученное методом обратного рассеяния электронов (back-scattered electron, BSE) изображение и соответствующая линейная карта EDS в направлении АВ на поперечном сечении LSGM/LDC/Ni-GDC после испытания на стабильность при 650°C в течение 400 ч (d);²⁰⁸ зависимость напряжения и удельной мощности от плотности тока для элементов с барьерным слоем и без него (e);²¹⁰ профили концентрации La в буферном слое GDC с разным поперечным сечением элемента NiO-GDC/GDC/LSGM, подвергнутому совместному обжигу при 1450°C с различной продолжительностью (f).²¹¹

зультаты были опровергнуты Eba *et al.*²⁰⁶ Так, авторы обжигали смесь LSGM и LDC (мас. 1/1) при 1100°C в течение 10 ч. После такой обработки в смеси были обнаружены примесные фазы $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ и LaSrGaO_4 . Более детальные исследования совместности электролита LSGM и LDC провели Kumar *et al.*²⁰⁷ Они установили, что образование примесных фаз в основном зависит от соотношения катионов в LSGM и LDC. Только в одной смеси, состоящей из $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$, примесные фазы не были обнаружены. Согласно результатам Wang *et al.*,²⁰⁸ в смеси LSGM/LDC после обжига при 1400°C в течение 10 ч

примесные фазы также не были обнаружены. Кроме того, не зафиксировано никакой диффузии никеля из анода в барьерный слой LDC после 400 ч работы ТОТЭ при 650°C (рис. 8,d).

Xu *et al.*²⁰⁹ подтвердили, что образование примесных фаз в смеси SDC/LSGM зависит от соотношения компонентов. После отжига при 1400°C в течение 10 ч в смеси SDC/LSGM с долей SDC 80 и 90 мас.% примесных фаз не обнаружено. Образование фазы $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ было зафиксировано при содержании SDC 55 мас.%. Кроме того, поведение электролита LSGM в контакте с барьерным слоем SDC ис-

следовали Morales *et al.*²¹⁰ Они наблюдали образование фаз LaSrGa₃O₇ и LaSrGaO₄ при температуре обжига 1400°C в течение 5 ч. Несмотря на это, в ТОТЭ с промежуточным слоем SDC получены в два раза большие значения удельной мощности, чем в аналогичном элементе без SDC (рис. 8,е). Диффузию лантана через промежуточный слой GDC продемонстрировали Lee *et al.*²¹¹ Авторы обнаружили, что глубина диффузионного слоя увеличивается со временем. При температуре 1450°C лантан диффундировал практически через весь барьерный слой за ~10 ч (рис. 8,ф). Авторы также наблюдали растрескивание на границе раздела LSGM/GDC, которое можно объяснить несоответствием ТЕС исходной и примесной фаз (см. рис. 8,г).

В табл. 2 приведены данные о совместимости электролитов LSGM и допированных оксидов церия. Очевидно, что результаты часто неоднозначны и даже противоречивы. Наверняка можно утверждать, что все барьерные слои на основе диоксида церия эффективно препятствуют взаимодействию никель-керамического анода с электролитом LSGM.

Большинство исследователей склоняются к мнению, что наиболее перспективным с точки зрения предотвращения диффузии лантана составом является Ce_{0,6}La_{0,4}O_{2-δ}. Причем эффективность барьерного слоя по предупреждению образования примесных фаз, по-видимому, зависит от концентрации всех катионов в LSGM и допированном оксиде церия.

Как показано в разделе 2.4, при пониженных температурах спекания электролиты на основе LSGM хорошо совместимы с большинством сложнооксидных материалов электрода. Однако в некоторых случаях LSGM может взаимодействовать с такими электродами даже при низких температурах. Например, dos Santos-Gómez *et al.*¹³⁸ сообщают, что LSGM может вступать в реакцию с Sr₂NiMoO_{6-δ} даже при 1000°C с образованием фаз LaSrGaO₄ и LaSrGa₃O₇. Поэтому в некоторых случаях, особенно если электроды содержат никель, для обеспечения достаточной химической совместимости в парах электролит/электрод необходимо применять барьерные слои.

Таблица 2. Совместимость электролитов LSGM и допированных оксидов церия.

| Электролит/барьерный слой | Условия спекания | Комментарии | Ссылки |
|--|--------------------------------|---|--------|
| La _{0,9} Sr _{0,1} Ga _{0,8} Mg _{0,2} O _{3-δ} /Ce _{0,55} La _{0,45} O _{2-δ} | 1400°C, 3 ч | Примесных фаз нет | 212 |
| La _{0,9} Sr _{0,1} Ga _{0,8} Mg _{0,2} O _{3-δ} /Ce _{0,6} La _{0,4} O _{2-δ} | 1400°C, 4 ч | Обнаружена диффузия никеля | 213 |
| La _{0,9} Sr _{0,1} Ga _{0,8} Mg _{0,2} O _{3-δ} /Ce _{0,6} La _{0,4} O _{2-δ} | 1350°C, 5 ч | Следы никеля в электролите | 214 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Ga _{0,83} Mg _{0,17} O _{3-δ} /Ce _{0,8} Sm _{0,2} O _{2-δ} | 1450°C, 10 ч | Примесь LaSrGa ₃ O ₇ | 205 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Ga _{0,83} Mg _{0,17} O _{3-δ} /Ce _{0,65} La _{0,35} O _{2-δ} | 1350°C, 5 ч | Примесь LaSrGaO ₄ | 205 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Ga _{0,83} Mg _{0,17} O _{3-δ} /Ce _{0,6} La _{0,4} O _{2-δ} | 1350°C, 5 ч | Примесных фаз нет | 205 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Ga _{0,83} Mg _{0,17} O _{3-δ} /Ce _{0,6} La _{0,4} O _{2-δ} | 1350°C, 5 ч | Примеси LaSrGaO ₄ и LaSrGa ₃ O ₇ | 207 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Ga _{0,85} Mg _{0,15} O _{3-δ} /Ce _{0,6} La _{0,4} O _{2-δ} | 1350°C, 5 ч | Примеси LaSrGaO ₄ и LaSrGa ₃ O ₇ | 207 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Ga _{0,9} Mg _{0,1} O _{3-δ} /Ce _{0,6} La _{0,4} O _{2-δ} | 1350°C, 5 ч | Примеси LaSrGaO ₄ и LaSrGa ₃ O ₇ | 207 |
| La _{0,85} Sr _{0,15} Ga _{0,85} Mg _{0,15} O _{3-δ} /Ce _{0,6} La _{0,4} O _{2-δ} | 1350°C, 5 ч | Примеси LaSrGaO ₄ и LaSrGa ₃ O ₇ | 207 |
| La _{0,9} Sr _{0,1} Ga _{0,8} Mg _{0,2} O _{3-δ} /Ce _{0,6} La _{0,4} O _{2-δ} | 1350°C, 5 ч | Примесных фаз нет | 207 |
| La _{0,9} Sr _{0,1} Ga _{0,85} Mg _{0,15} O _{3-δ} /Ce _{0,6} La _{0,4} O _{2-δ} | 1350°C, 5 ч | Примесь LaSrGa ₃ O ₇ | 207 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Ga _{0,83} Mg _{0,17} O _{3-δ} /Ce _{0,5} La _{0,5} O _{2-δ} | 1350°C, 5 ч | Примесь LaSrGaO ₄ | 207 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Ga _{0,85} Mg _{0,15} O _{3-δ} /Ce _{0,5} La _{0,5} O _{2-δ} | 1350°C, 5 ч | Примесь LaSrGaO ₄ | 207 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Ga _{0,9} Mg _{0,1} O _{3-δ} /Ce _{0,5} La _{0,5} O _{2-δ} | 1350°C, 5 ч | Примеси LaSrGaO ₄ и LaSrGa ₃ O ₇ | 207 |
| La _{0,85} Sr _{0,15} Ga _{0,85} Mg _{0,15} O _{3-δ} /Ce _{0,5} La _{0,5} O _{2-δ} | 1350°C, 5 ч | Примесь LaSrGaO ₄ | 207 |
| La _{0,9} Sr _{0,1} Ga _{0,8} Mg _{0,2} O _{3-δ} /Ce _{0,5} La _{0,5} O _{2-δ} | 1350°C, 5 ч | Примесь LaSrGaO ₄ | 207 |
| La _{0,9} Sr _{0,1} Ga _{0,85} Mg _{0,15} O _{3-δ} /Ce _{0,5} La _{0,5} O _{2-δ} | 1350°C, 5 ч | Примесь LaSrGaO ₄ | 207 |
| La _{0,9} Sr _{0,1} Ga _{0,8} Mg _{0,2} O _{3-δ} /Ce _{0,6} La _{0,4} O _{2-δ} | 1400°C, 4 ч | Следы никеля в LDC и LSGM | 215 |
| La _{0,9} Sr _{0,1} Ga _{0,8} Mg _{0,2} O _{3-δ} /Ce _{0,8} Sm _{0,2} O _{2-δ} | 1400°C, 5 ч | Следы лантана и никеля в SDC, а также примеси LaSrGaO ₄ и LaSrGa ₃ O ₇ | 210 |
| LSGM (состав не уточняется)/Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{2-δ} | 1450°C, 2–10 ч | Примесь LaSrGa ₃ O ₇ , диффузия лантана в GDC | 211 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Ga _{0,83} Mg _{0,17} O _{3-δ} /Ce _{0,6} La _{0,4} O _{2-δ} | 1300°C, 1 ч + 1350°C, 0,5 ч | Спустя 30 дней испытаний диффузии никеля не обнаружено | 216 |
| La _{0,9} Sr _{0,1} Ga _{0,8} Mg _{0,2} O _{3-δ} /Ce _{0,85} Sm _{0,15} O _{2-δ} (мас. 1/9) | 1400°C, 10 ч | Примесных фаз нет | 209 |
| La _{0,9} Sr _{0,1} Ga _{0,8} Mg _{0,2} O _{3-δ} /Ce _{0,85} Sm _{0,15} O _{2-δ} (мас. 1/4) | 1400°C, 10 ч | Примесных фаз нет | 209 |
| La _{0,9} Sr _{0,1} Ga _{0,8} Mg _{0,2} O _{3-δ} /Ce _{0,85} Sm _{0,15} O _{2-δ} (мас. 1/1) | 1400°C, 10 ч | Примесь LaSrGa ₃ O ₇ | 209 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Ga _{0,8} Mg _{0,2} O _{3-δ} /Ce _{0,6} La _{0,4} O _{2-δ} | 1100°C, 10 ч | Примесь LaSrGaO ₄ | 206 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Ga _{0,8} Mg _{0,2} O _{3-δ} /Ce _{0,5} La _{0,5} O _{2-δ} | 1100°C, 10 ч | Примесь LaSrGaO ₄ | 206 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Ga _{0,8} Mg _{0,2} O _{3-δ} /Ce _{0,6} La _{0,4} O _{2-δ} | 1100°C, 10 ч | Примеси LaSrGaO ₄ и LaSrGa ₃ O ₇ | 206 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Ga _{0,8} Mg _{0,2} O _{3-δ} /Ce _{0,7} La _{0,3} O _{2-δ} | 1100°C, 10 ч | Примесь LaSrGa ₃ O ₇ | 206 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Ga _{0,8} Mg _{0,2} O _{3-δ} /Ce _{0,8} La _{0,2} O _{2-δ} | 1100°C, 10 ч | Примесь LaSrGa ₃ O ₇ | 206 |
| La _{0,9} Sr _{0,1} Ga _{0,8} Mg _{0,2} O _{3-δ} /Ce _{0,6} La _{0,4} O _{2-δ} | 1200°C, 2 ч | Диффузия никеля в слой LDC | 119 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} Ga _{0,8} Mg _{0,2} O _{3-δ} /Ce _{0,8} Sm _{0,2} O _{2-δ} | 1350°C, 4 ч | Примесь LaSrGa ₃ O ₇ | 217 |
| | 1400°C, 4 ч | Примесь LaSrGa ₃ O ₇ | 217 |
| | 1450°C, 4 ч | Примесь LaSrGa ₃ O ₇ | 217 |

Таблица 3. Примеры использования барьерных слоев на основе диоксида церия в электрохимических ячейках с несущим электролитом LSGM.

| Электролит/барьерный слой/электрод | Условия спекания барьерного слоя/электрода | Ссылки |
|--|--|--------|
| $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}/\text{SrTi}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ | 1350°C, 4 ч/1150°C, 3 ч | 218 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}/\text{GDC}/\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ | 1300°C, 3 ч/1100°C, 3 ч | 219 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}/\text{Sr}_2\text{TiFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{6-\delta}$ | 1300°C, 1 ч/950°C, 2 ч | 220 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}/\text{SDC}/(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{1-x}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ | 1300°C, 1 ч/950°C, 5 ч | 221 |
| $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}/\text{GDC}/\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ | 1200°C, 2 ч/1100°C, 1 ч | 222 |
| $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ | 1300°C, 1 ч/1250°C, 2 ч | 133 |
| $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}/\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ | 1300°C, 1 ч/1100°C | 223 |
| $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}/\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ | 1100°C, 1 ч/1100°C, 1 ч | 224 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}/\text{SDC}/\text{A}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ (A = Ca, Sr, Ba) | 1300°C, 1 ч/1150°C, 1 ч | 225 |
| $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}/\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ | 1350°C, 4 ч/1100°C, 2 ч | 226 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}/\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_{3-\delta}$ | Нет данных/950°C, 4 ч | 227 |
| $\text{LSGM}/\text{SDC}/\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ | 1300°C, 1 ч/1100°C, 2 ч | 228 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ | Нет данных/нет данных | 229 |
| $\text{LSGM}/\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}/\text{SrMo}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ | 1300°C, 1 ч/1100°C, 1 ч | 230 |
| $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}/\text{SrMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ | 1300°C, 1 ч/1100°C, 1 ч | 231 |
| $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}/\text{SrMo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$ | 1300°C, 1 ч/1050°C, 1 ч | 232 |
| $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}/\text{LDC}/\text{GDC} - \text{SrMoO}_3$ | 1200°C, 2 ч/1200°C, 2 ч | 233 |
| $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}/\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{MoO}_{6-\delta}$ | 1300°C, 1 ч/1300°C, 2 ч | 234 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}/\text{GdBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ | 1300°C, 1 ч/950°C, 5 ч | 235 |
| $\text{LSGM}/\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}/\text{LaSr}_2\text{Fe}_2\text{CrO}_{9-\delta}$ | 1400°C, 4 ч/1200°C, 3 ч | 236 |

Процесс изготовления промежуточных слоев на несущих электролитах LSGM проще, чем на несущих керметных электродах. Это объясняется тем, что промежуточный слой формируют на плотном спеченном электролите LSGM, а не на пористой никель-керамической подложке. Кроме этого, после спекания защитного слоя не требуется нанесение электролита и последующее спекание при высокой температуре, благодаря чему снижается вероятность диффузии катионов из контактирующих слоев. В табл. 3 приведены некоторые данные по изготовленным электрохимическим элементам с электролитами LSGM на подложке и барьерными слоями на основе диоксида церия.

3.5. Защитные слои из диоксида церия для протонно-керамических электрохимических ячеек

Протон-проводящие оксидные материалы (Proton-Conducting Oxide Materials, PCOM) представляют собой перспективный класс электролитов для различных вариантов применения в электрохимии, включая ТОТЭ, ТОЭ, насосы и датчики.^{237,238–240} Их ионная проводимость обусловлена способностью кислородных вакансий поглощать воду посредством диссоциативной адсорбции, в результате чего образуются протоны с большей подвижностью, чем обычные кислородные вакансии, являющиеся носителями заряда в кислород-проводящих электролитах. Благодаря этому приемлемая ионная проводимость PCOM может быть достигнута при низких температурах (450–650°C),^{241–243} что обеспечивает очень высокие рабочие характеристики ТОТЭ. Несмотря на активные исследования в этой области, до сих пор не было изготовлено и подвергнуто длительным испытаниям ни одного крупномасштабного ТОТЭ/ТОЭ на основе PCOM. Причиной этого является ряд нерешенных проблем, связанных с различными материаловедческими и технологическими аспектами.^{244,245} Помимо прочего, предметом постоянных поисков и дискуссий является рациональный выбор материалов электрода.^{246–251}

В то время как проблемы термомеханической совместности пар PCOM/электрод подробно обсуждались в недавних работах,^{169,249,237,239,252} проблема химической совместности является узким местом, в частности, из-за упомянутого выше отсутствия длительных экспериментов.

Вообще, при повышенных температурах возможна взаимная диффузия катионов между протонпроводящими материалами и электродными системами. В табл. 4 перечислены возможные фазы, которые потенциально могут образоваться на соответствующей границе раздела. Помимо примесных фаз, образующихся при встречной диффузии катионов различных функциональных материалов, на границе раздела электролит/электрод могут осажаться примесные частицы CeO_2 и ZrO_2 из-за наличия химического градиента бария между функциональными материалами и его диффузии из электролита в электрод с последующим частичным растворением в структуре перовскита.^{254,256,257} Наконец, следует отметить, что в ряде работ^{255,258} сообщается о встречной диффузии катионов между перовскитными

Таблица 4. Возможные примесные фазы, образующиеся в области границы раздела между допированными электролитами $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$ и электродами.

| Электрод | Примесная фаза(фазы) | Ссылки |
|---|---|--------|
| Ln-содержащие фазы, в том числе, LaMo_3 (M = Mn, Fe, Co), $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и их производные | $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ | 253 |
| Ca-содержащие электроды | CaZrO_3 | – |
| Sr-содержащие перовскиты, в том числе, LSC, LSF и BSCF и их производные | SrCoO_3 , SrZrO_3 | 254 |
| Va-содержащие перовскиты, в том числе, BSCF, $\text{LnBa}_2\text{CoO}_{5+\delta}$, $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и их производные | BaCoO_3 , BaFeO_3 , SrCoO_3 | 255 |

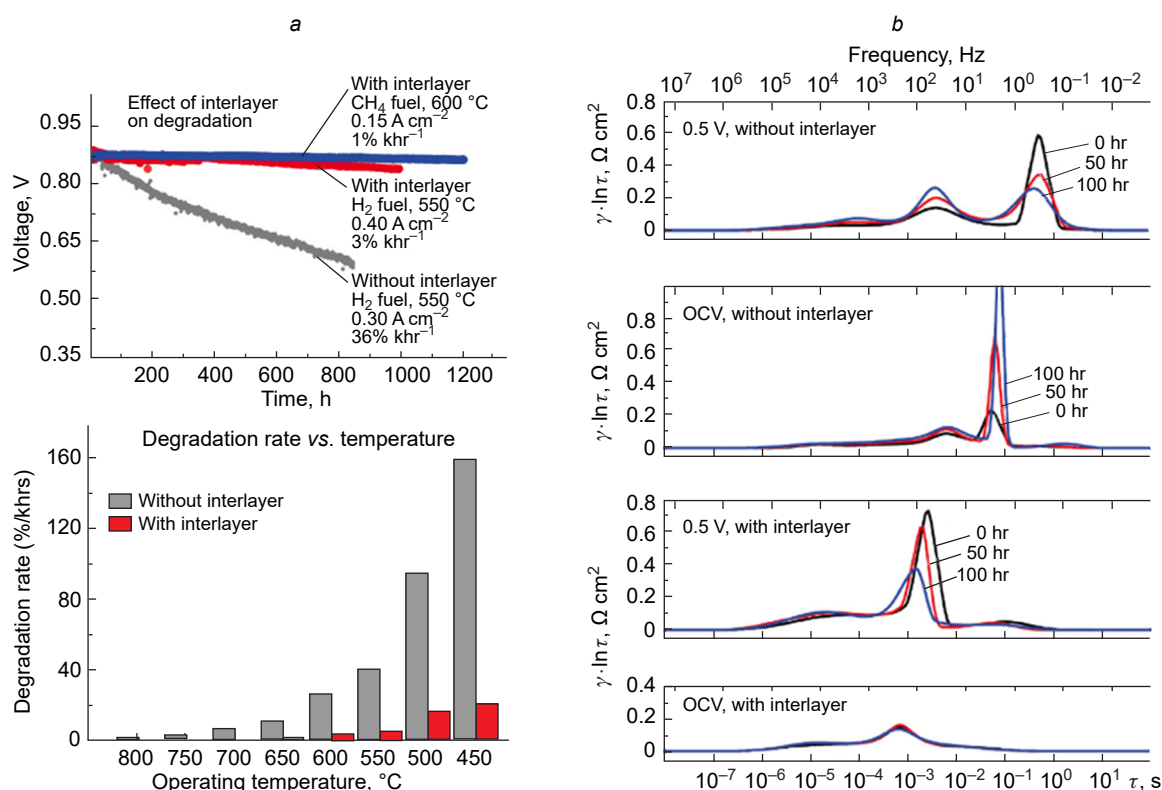


Рис. 9. Влияние промежуточного слоя на основе CeO₂ на рабочие характеристики протон-керамических стеков: долгосрочная стабильность и скорость деградации стека протонно-керамических топливных элементов в зависимости от температуры и типа топлива (a); распределение функций времени релаксации ($\gamma \cdot \ln \tau$) в зависимости от времени работы, используемого напряжения и наличия/отсутствия промежуточного слоя GDC (b).²⁶¹

ми парами Ba(Ce,Zr)O₃/Ba(Co,Fe)O₃ без образования примесных фаз. Это связано с высокой гибкостью перовскитных структур, благодаря чему возможно растворение определенной части катионов без признаков разложения. Все указанные проблемы химической совместимости могут быть частично устранены в случае изготовления электродов при пониженных температурах спекания (обычно ниже 1100°C). Однако примесные фазы, перечисленные в табл. 4, могут образовываться даже при длительной работе электрохимических элементов при пониженных температурах. Поэтому одним из возможных решений задачи повышения стабильности и целостности границ раздела электролит/электрод является использование барьерных слоев на основе CeO₂.

Анализ литературы показывает, что промежуточный слой CeO₂ лишь недавно был использован группой O'Naire.^{259–262} Из рис. 9,a видно, что введение слоя GDC между электролитом BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} и электродом BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ} позволило повысить долговременную стабильность созданного стека протонно-керамических топливных элементов (protonic ceramic fuel cell, PCFC, этот термин используется для обозначения TOTЭ с протонпроводящими электролитами). Кроме того, удалось существенно улучшить рабочие характеристики стека в части снижения поляризационного сопротивления (рис. 9,b). Предположительно, это связано с уменьшением вредоносного накопления избыточно заряженных адсорбатов на активной поверхности электрода в процессе его поляризации, хотя первопричина этого явления остается активной областью дальнейших исследований.

3.6. Ограничения защитных слоев на основе CeO₂

Использование промежуточных слоев допированного диоксида церия для электрохимических элементов на основе кислород-ионных или протонпроводящих электролитов является эффективным способом подавления возможных взаимодействий между разными функциональными материалами. Как показано в разделе 3.3, такие промежуточные слои предлагается делать плотными, что обеспечивает быстрый обмен ионами через границу раздела электролит/промежуточный слой благодаря хорошей адгезии, расширению электрохимически активных участков и меньшей вероятности образования примесной фазы. Однако уплотнение цериевых материалов является предметом активных исследований.^{263–267} В частности, для получения плотного цериевого керамического материала обычно применяют температуру спекания более 1400°C. Однако такие высокие температуры не подходят для изготовления многослойных электрохимических элементов из-за высокого сродства флюоритовых фаз ZrO₂ и CeO₂ и, соответственно, возможного растворения гостевых ионов в их собственных структурах (т.е. циркония в диоксиде церия и церия в диоксиде циркония). Отклонения от стехиометрии катионов строго заданных составов электролита и промежуточного слоя приводят к резкому снижению их кислород-ионной проводимости; и что более важно, этот эффект может быть эквивалентен образованию низкопроводящих примесных фаз. Поэтому для получения промежуточных слоев без дефектов и межзеренных границ требуются максимально низкие температуры спекания.

Tsoga *et al.*^{268,269} одними из первых провели комплексное исследование взаимодействия фаз YSZ и GDC и его влияния на электрохимические свойства. Авторы изучили процессы диффузии между циркониевыми и цериевыми материалами в виде гранул и тонких пленок; спекание проводили при температуре 1200–1500°C с различным временем изотермической выдержки. Полученные экспериментальные данные были проанализированы методом SEM+EDX. Установлено, что процесс взаимной диффузии в YSZ|GDC происходит уже при 1200°C и сопровождается образованием реакционной зоны (ионная проводимость которой примерно на 1–2 порядка ниже, чем у исходных фаз, рис. 10,а^{268–271}) и появлением микроструктурных дефектов (пор) в слое YSZ вблизи его контакта с GDC в соответствии с эффектом Киркендаля. Появление пор отнесли за счет более интенсивной диффузии ионов Gd^{3+} в фазе YSZ по сравнению с ионами Ce^{4+} . Однако связи между толщиной реакционного слоя и условиями спекания не наблюдалось.

Chou *et al.*²⁷² исследовали химизм границы раздела YSZ|GDC методами сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (scanning transmission electron microscopy, STEM) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (energy dispersive X-ray, EDX). Они обнаружили, что спекание слоя GDC с электролитом YSZ при 1300°C в течение 2 ч приводило к появлению широкого (~600 нм) реакционного слоя (рис. 10,б) вследствие интенсивной встречной диффузии катионов. Было установлено, что диффузия гадолиния в YSZ значительно сильнее, чем диффузия церия, что согласуется с предыдущими данными.

Wang *et al.*²⁷³ использовали метод масс-спектрометрии вторичных ионов (secondary ion mass spectrometry, SIMS) для исследования профилей распределения всех присутствующих в фазах GDC и YSZ катионов по глубине. Согласно полученным результатам (рис. 10,с), между слоем GDC и YSZ, спеченными при температуре 1300°C в течение 5 ч, образовался реакционный слой толщиной ~2.5 мкм. Анализ

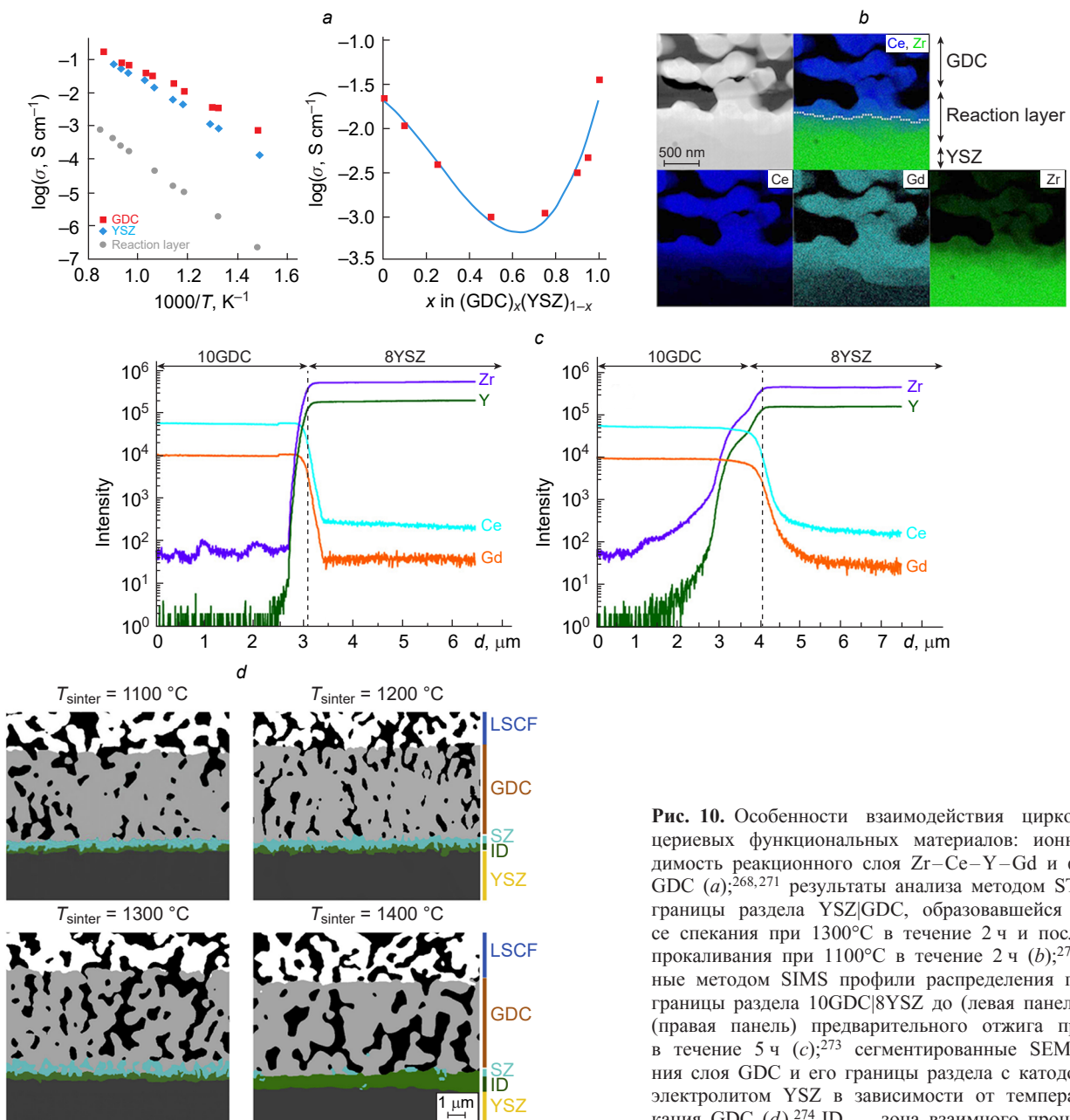


Рис. 10. Особенности взаимодействия циркониевых и цериевых функциональных материалов: ионная проводимость реакционного слоя Zr–Ce–Y–Gd и фаз YSZ и GDC (а);^{268,271} результаты анализа методом STEM+EDX границы раздела YSZ|GDC, образовавшейся в процессе спекания при 1300°C в течение 2 ч и последующего прокаливания при 1100°C в течение 2 ч (б);²⁷² полученные методом SIMS профили распределения по глубине границы раздела 10GDC|8YSZ до (левая панель) и после (правая панель) предварительного отжига при 1300°C в течение 5 ч (с);²⁷³ сегментированные SEM-изображения слоя GDC и его границы раздела с катодом LSCF и электролитом YSZ в зависимости от температуры спекания GDC (д).²⁷⁴ ID — зона взаимного проникновения.

профилей распределения по глубине показал, что ионы церия и гадолиния ограниченно диффундируют в YSZ, тогда как профили диффузии иттрия и, особенно, циркония в GDC были более глубокими, что, вероятно, связано с его значительной дефектностью.

Очевидно, что толщина реакционного слоя зависит от температуры спекания и времени изометрической выдержки. Если из предыдущих работ зависимость между этими параметрами оставалась неясной, то в исследовании Wankmüller *et al.*²⁷⁴ раскрыто больше подробностей. Для точного фазового анализа авторы использовали метод корреляционной томографии, что позволило получить интересные результаты. Как видно из рис. 10,d, слой взаимной диффузии формировался уже при 1100°C и расширялся с увеличением температуры спекания; кроме того, за счет диффузии стронция с электрода LSCF через поры и межзеренные границы GDC формировался также слой SZ. Однако если образование фазы SZ можно подавить при помощи более плотных промежуточных слоев (см. раздел 3.3), то подавить взаимную катионную диффузию технологически намного сложнее. Для решения этой проблемы пытались применить множество физических и химических методов: атомное лазерное осаждение,²⁷⁵ физическое осаждение из паровой фазы,²⁷⁶ импульсное осаждение из паровой фазы,²⁷⁷ магнетронное напыление,²⁷⁸ радиочастотное напыление,²⁷⁹ пиролиз распыляемого вещества,²⁸⁰ осаждение аэрозолей,²⁸¹ метод инфильтрации,²⁸² мокрое травление и осаждение тонких пленок,²⁸³ химическое осаждение из растворов и электростатическое напыление,²⁸⁴ электроосаждение,²⁸⁵ инфильтрацию при струйной печати,²⁸⁶ инфильтрацию пористых каркасов,¹⁸⁸ простое уплотнение с использованием прекурсоров,²⁸⁷ уплотнение при помощи спекающих добавок,²⁸⁸ нанесение методом центрифугирования,²⁸⁹ и др. Несмотря на разнообразие методов и множество обнадеживающих результатов в отношении получения плотных промежуточных слоев, значительное внимание следует уделять простоте, надежности, воспроизводимости, масштабируемости предлагаемых методов и стоимости прекурсоров/оборудования/процессов.

3.7. Варианты применения различных композиций слоев на основе CeO₂

Из предыдущих разделов понятно, что для решения проблем химической совместимости в различных ТОТЭ широко используются промежуточные слои SDC и GDC. Однако также возможны и другие эффективные варианты состава промежуточных слоев.

Somekawa *et al.*²⁹⁰ наряду с традиционным GDC исследовали композиции YDC (Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-δ}) и LDC (Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}). С химической точки зрения YDC и LDC действительно более целесообразны, чем GDC, поскольку характеризуются более равномерным профилем распределения химического потенциала иттрия в системе YSZ|YDC|LSM или лантана в системе LSM|LDC|YSZ(ScSZ). Авторы приготовили три образца: YSZ|GDC, YSZ|YDC и YSZ|LDC и спекали их при температуре 1500°C в течение 10 ч. Затем для выявления наиболее перспективной композиции провели анализ методом SEM/EDX. Результаты эксперимента показали, что LDC не подходит при аттестации двухслойных пар (без LSM) из-за преимущественной локализации лантана на границе раздела, что является предпосылкой формирования низкопроводящей фазы LZ. Сравнивая остальные пары, авторы обнаружили, что диффузия церия в электролит YSZ

менее выражена в YSZ|YDC, чем в YSZ|GDC. Кроме того, были изготовлены два ТОТЭ с такими промежуточными слоями; результаты их испытания при 800°C показали, что величины омического падения напряжения и перенапряжения были ниже в случае промежуточного слоя YDC (122 и 73 мВ против 168 и 129 мВ для GDC, соответственно). В следующей работе Somekawa *et al.*²⁹¹ показали, что состав Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-δ} является наиболее оптимальным вариантом системы Ce_{1-x}Y_xO_{2-δ} (0.05 ≤ x ≤ 0.25) с точки зрения минимизации диффузии церия в электролит YSZ и увеличения ионной проводимости.

Sumi *et al.*²⁹² провели комплексное исследование, направленное на сравнение промежуточных слоев GDC и LDC. Замена GDC на LDC имела двойственную природу. С одной стороны, ионная проводимость спеченной смеси YSZ|LDC оказалась выше, чем у смеси YSZ|GDC. С другой стороны, на соответствующей границе раздела наблюдалось образование La₂Zr₂O₇ с гораздо более низкой проводимостью, чем у Gd₂Zr₂O₇, что также имело место в экспериментах со смесью YSZ|GDC. В результате удельная мощность единичных ТОТЭ с электролитом YSZ и электродом La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} для этих промежуточных слоев оказалась сопоставимой (250 ± 10 мВт · см⁻² при 600°C и 700 ± 30 мВт · см⁻² при 700°C).

Tb-допированный CeO₂ (Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_{2-δ}, TDC) был предложен в качестве буферного смешанного ионно-электронного проводника (Mixed Ionic Electronic Conductor, MIEC) для системы YSZ|Nd₂NiO_{4+δ}.²⁹³ Для подтверждения успешности функционирования TDC были изготовлены три элемента YSZ|Nd₂NiO_{4+δ} с платиновыми противоэлектродами: без буферного слоя, с GDC и с TDC. Поляризационное сопротивление этих элементов при 850°C составило 2.63, 1.02 и 0.27 Ом · см⁻² соответственно, что подтверждает значительное улучшение процесса ORR за счет дополнительного пути диффузии кислорода и кислородного обмена через развитый буферный слой. К сожалению, нельзя сделать однозначного вывода о влиянии ионов тербия на химизм межфазного взаимодействия, поскольку буферный слой был создан при низкой температуре спекания (900°C).

Flura *et al.*²⁹⁴ предложили другой вариант MIEC, Ce_{0.7}Pr_{0.3}O_{2-δ} (PDC), для электрохимических ячеек, состоящих из 3YSZ и La₂NiO_{4+δ} (LN). Прежде всего, авторы провели сравнение симметричных элементов, Pt|3YSZ|Pt, без промежуточного слоя, с обычным промежуточным слоем GDC и с PDC. Анализ методом спектроскопии электрохимического импеданса (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) показал, что общее сопротивление этих элементов при 800°C составило 0.55, 0.40 и 0.32 Ом · см⁻², соответственно, что хорошо согласуется с результатами ранее упомянутой работы. Затем провели сравнительный анализ симметричных ячеек на основе LN|3YSZ|LN, промежуточные слои GDC и PDC которых спекали при 1300°C в течение 3 ч. Для этих элементов общее поляризационное сопротивление в первом случае также было выше, чем во втором (0.88 против 0.64 Ом · см⁻² при 600°C). Тип промежуточного слоя также влиял на форму спектра импеданса. Если для элемента на основе GDC получены спектры, которые можно описать элементом Гершера, то в спектре элемента PDC такой элемент отсутствовал. Детальный анализ электрохимических данных позволил авторам сделать вывод о том, что промежуточный слой PDC является более приемлемым, чем GDC. Это можно объяснить тем, что во всех случаях могут образовываться фазы на основе пирохлора: Gd₂Zr₂O₇ (GZ) в случае GDC и (Ce,Pr)₂Zr₂O₇ (PZ) в

случае PDC. Однако из-за переходной степени окисления празеодима смешанная ионно-электронная проводимость PZ значительно выше, чем GZ, и не вносит дополнительной омической составляющей сопротивления в электродных процессах.

Недавно Wang *et al.*²⁹⁵ предложили другой Pr-содержащий барьерный слой состава $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (PGDC). Существует несколько причин, по которым совместное допирование может быть более успешным, чем монодопирование, реализуемое в GDC или PDC. Во-первых, PGDC обладает более высокой ионной и электронной проводимостью, чем GDC,^{296–298} что благоприятствует ORR. Во-вторых, высокая концентрация празеодима в диоксиде церия, как в PDC, приводит к нежелательным эффектам химического расширения при температурах выше 400–600°C.^{299–302} Поэтому выбор оптимального содержания празеодима является действенным способом создания перспективных барьерных слоев. Авторы изготовили два единичных ТОТЭ с конфигурацией Ni-YSZ|YSZ|A|LSCF-A, где композицию A (A = GDC или PGDC) использовали как в качестве барьерного слоя, так и в качестве части электродов. Барьерный слой, в свою очередь, изготовили методом трафаретной печати с последующим спеканием при 1200°C в течение 2 ч. Было подтверждено, что максимальная удельная мощность для слоя PGDC выше (690 против 500 мВт·см⁻² при 750°C) за счет снижения поляризационного сопротивления (0.300 против 0.368 Ом·см² при той же температуре). Более высокие рабочие характеристики производного PGDC, $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, были экспериментально подтверждены не только в ячейках на основе YSZ, но и на основе SDC.³⁰³

Yang *et al.*³⁰⁴ исследовали новый буферный слой, $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.075}\text{Nd}_{0.075}\text{O}_{2-\delta}$ (SMDC), в сравнении с традиционными (GDC и SDC), проводя электрохимическую аттестацию единичных ТОТЭ с симметричной конфигурацией PSF|BL|YSZ|BL|PSF, где PSF — $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$, BL — буферный слой. В данном случае на электролит YSZ (до формирования электрода) методом центрифугирования наносили один из трех BL. Сначала симметричные элементы тестировали в неразделенном газовом пространстве, когда оба электрода находятся в контакте с одной и той же атмосферой (воздухом или водородом). Наилучшие электрохимические характеристики на воздухе показала ячейка на основе SMDC: общее поляризационное сопротивление составило 1.45, 0.46 и 0.19 Ом·см² при температуре 700, 750 и 800°C соответственно; эти показатели были ниже, чем у ячеек на основе GDC (2.73, 0.62 и 0.27 Ом·см²) и SDC (2.57, 0.57, 0.21 Ом·см²) соответственно. Электрохимические характеристики ячейки на основе SMDC в водороде несколько уступали таковым для ячейки на основе SDC: 1.11 против 1.00 Ом·см² при 700°C и 0.34 против 0.33 Ом·см² при 800°C. При тестировании тех же ячеек в режиме разделенного газового пространства (т.е. в режиме топливного элемента) наибольшая удельная мощность также была достигнута для SMDC: 72, 132, 212 и 318 мВт·см⁻² при 650, 700, 750 и 800°C соответственно. Несмотря на то, что в различных электрохимических структурах показатели SMDC оказались лучшие, чем у GDC или SDC, четкого объяснения этим данным в работе не было представлено.

Wu *et al.*³⁰⁵ использовали два типа буферных слоев (SDC и GDC) и провели углубленное сравнение их электрохимических свойств в симметричных и единичных топливных ячейках. Анализ симметричных ячеек с конфигурацией LSC-SDC|BL|YSZ|BL|LSC-SDC методом EIS показал, что

поляризационное сопротивление при BL = SDC ниже, чем при BL = GDC: 0.27 против 0.48 Ом·см² при 600°C, 0.06 против 0.10 Ом·см² при 700°C и 0.02 против 0.03 Ом·см² при 800°C. Измерения электрохимических параметров топливных элементов Ni-YSZ|YSZ|BL|LSC-SDC также показали более высокую удельную мощность с буферным слоем SDC: 280 против 230 мВт·см⁻² при 600°C и 990 против 820 мВт·см⁻² при 700°C. Авторы объясняют эти результаты большей электронной проводимостью SDC (по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, молярная концентрация ионов Ce^{3+} в SDC составляет ~35% против ~27% в GDC). Такое объяснение представляется дискуссионным, поскольку и SDC, и GDC в окислительных условиях являются исключительно кислород-ионными проводниками.

Важные результаты недавно были получены Yu *et al.*³⁰⁶ Авторы использовали ультратонкий (250 нм) промежуточный слой SMDC в твердооксидной ячейке Ni-ScSZ|ScSZ (3 мкм)|SMDC|PBSCF-GDC (где PBSCF = $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$), которая была испытана как в режиме топливного элемента, так и в режиме электролизера. Этот слой наносили на электролит ScSZ методом центрифугирования из специального желатинового раствора. Применение оптимизированных технологических подходов позволило авторам получить при температуре 750°C примечательные характеристики, в том числе максимальную удельную мощность 3.36 Вт·см⁻² в режиме топливного элемента и плотность тока 2.1 А·см⁻² в режиме электролизера в термонейтральном режиме при той же температуре. Анализ методом EIS показал, что полученный из желатинового раствора промежуточный слой SNDC не только снижает омическое сопротивление за счет облегчения переноса кислорода в объеме материала, но и уменьшает сопротивление электрода за счет увеличения количества активных центров на границе раздела промежуточный слой/электрод.

4. ТОТЭ и ТОЭ с защитными слоями диоксида церия

4.1. Достижения в области создания элементов на основе диоксида циркония

Как показано в предыдущих разделах, проблемы химической совместимости в ТОТЭ и ТОЭ различных типов могут быть успешно устранены путем введения многослойные структуры тонких пленок на основе CeO_2 . Анализ литературных данных (см. рис. 6,с) показал, что подобная тактика использовалась в более, чем 460 научных статьях, большинство из которых посвящено ТОТЭ и ТОЭ на основе ZrO_2 . При рассмотрении экспериментальных данных конкретных исследований можно отметить множество достижений по улучшению работы твердооксидных элементов, обусловленных целенаправленным согласованием различных (химических, технологических, экспериментальных) факторов. Однако количество таких факторов настолько велико, что сравнительный анализ становится весьма затруднительным. Тем не менее, рассматривая большой набор экспериментальных данных, можно выявить закономерности, связывающие некоторые исходные параметры с выходными характеристиками таких сложных объектов, как ТОТЭ и ТОЭ. Для получения актуальной информации мы проанализировали последние экспериментальные результаты использования промежуточных церий-содержащих слоев в ТОТЭ с электролитами на основе диоксида циркония. Эти

данные (опубликованные в период 2015–2023 гг.) приведены в табл. 5 и наглядно представлены на рис. 11 и 12.

Из табл. 5 видно, что некоторые отдельные представители ТОТЭ могут характеризоваться очень высокими величинами удельной мощности, превышающими $1 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ при 700°C и $2 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ при 800°C . Как уже отмечалось выше, на значения этих характеристик оказывает влияние множество факторов, в том числе различия состава и микроструктуры материалов анода, катода, электролита и промежуточного слоя. Поскольку последние (т.е. электролиты на основе ZrO_2 и промежуточные слои на основе CeO_2) являются общими для всех рассмотренных ТОТЭ, целесообразно исследовать их влияние на электрохимические параметры.

На рис. 11 представлены различные зависимости между толщиной тонких пленок и некоторыми электрохимическими параметрами. Прежде всего, интересно проанализиро-

вать поведение омического сопротивления (рис. 11,а) из-за его тесной связи с толщиной электролита:

$$R_{\text{ohm}} = \frac{h}{\sigma} \quad (3)$$

где R_{ohm} — омическое сопротивление, h — толщина электролита, σ — проводимость электролита.

Учитывая, что проводимость постоянна для одного и того же состава электролита и условий измерения, величины R_{ohm} должны увеличиваться с ростом толщины электролита. Как следует из рис. 11,а, такая тенденция действительно наблюдается (показано стрелкой). Однако нужно отметить, что вводимые пленки на основе CeO_2 могут вносить вклад и в омическую составляющую сопротивления, особенно в случае толстых и пористых промежуточных слоев. При построении зависимостей $R_{\text{ohm}} = f(h_{\text{промежуточного слоя}})$ закономерностей не выявлено (рис. 11,б) по причине

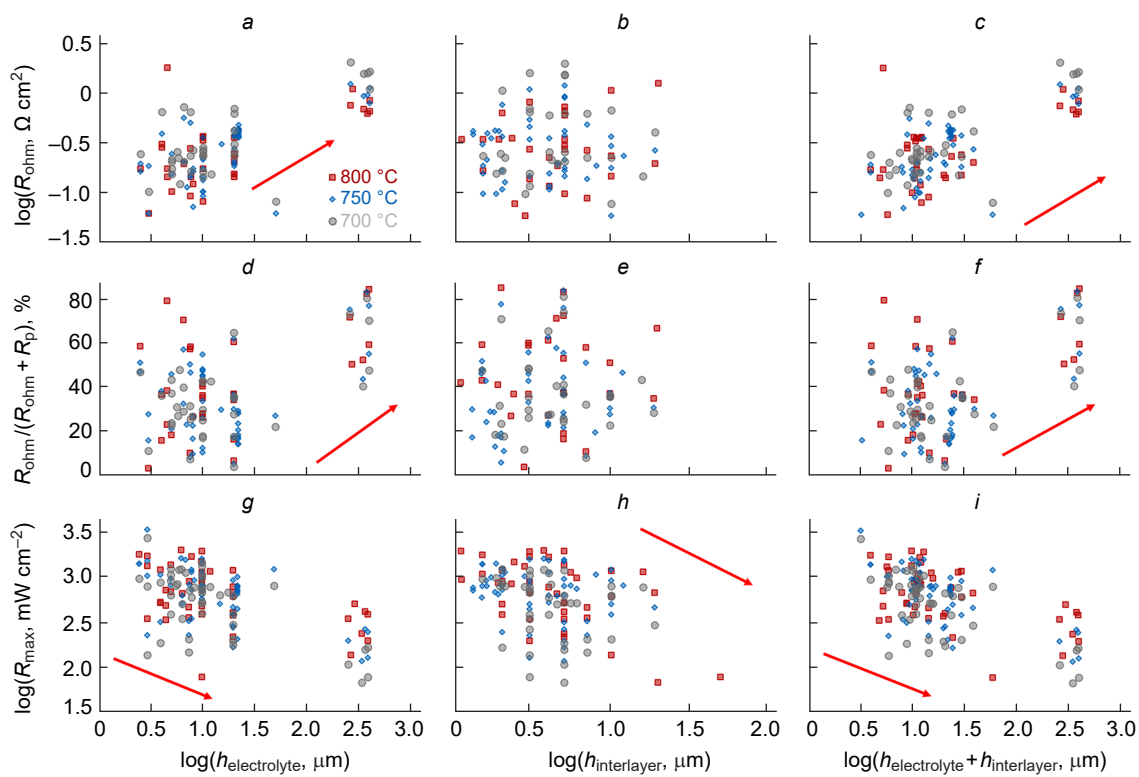


Рис. 11. Рабочие характеристики ТОТЭ на основе циркониевых электролитов и цериевых промежуточных слоев в зависимости от их толщины. Здесь R_{ohm} — омическое сопротивление, R_p — поляризационное сопротивление, P_{max} — максимальная плотность мощности, h — толщина либо электролита, либо промежуточного слоя, либо и того, и другого. Для наглядности стрелками показана примерная тенденция. Также для наглядности некоторые графики представлены в двойных логарифмических координатах. Данные взяты из табл. 5.

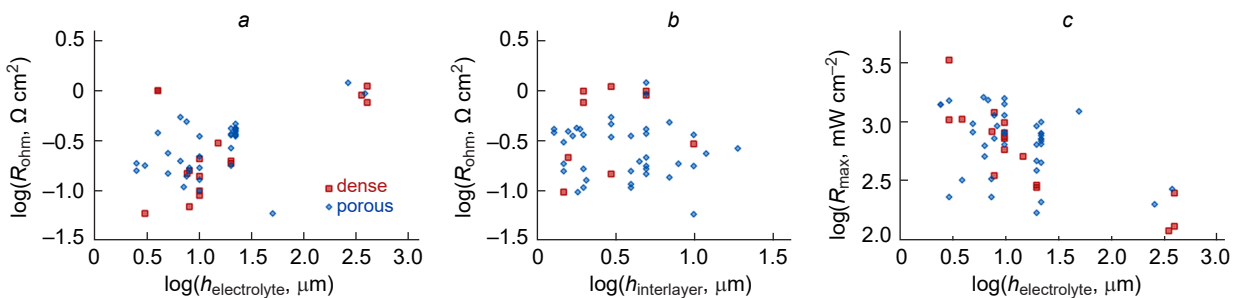


Рис. 12. Рабочие характеристики ТОТЭ на основе циркониевых электролитов в зависимости от микроструктурного состояния промежуточных слоев диоксида церия и толщины электролита. Данные взяты из табл. 5 для температуры 750°C .

Таблица 5. Рабочие характеристики ТОГЭ на основе циркониевых электролитов и промежуточных слоев диоксида церия. Эти данные наглядно представлены на рис. 11 и 12.

| Состав | Промежуточный слой ^b | | Состав катода ^c | Состав подложки анода (окисл.) ^d | R_{ohm} , Ом·см ² | | | R_{pr} , Ом·см ² | | | Ссыл- ки | Год | | | | |
|--------|---------------------------------|------------------------|----------------------------|--|---------------------------------------|-------|-------|--------------------------------------|-------|-------|-------------|------|-------|-------|-------|-------|
| | Толщи- на, мкм | Состав | | | Толщи- на, мкм | 700°C | 750°C | 800°C | 700°C | 750°C | | | 800°C | 700°C | 750°C | 800°C |
| 16YSZ | – | Пористый GDC | 4 | LSC2F8/LSC2F8-GDC | NiO-16YSZ | – | 0.12 | – | 0.42 | – | – | 0.53 | – | 307 | 2023 | |
| 8YSZ | 20 | Пористый GDC | 19 | LSC8F2-GDC | NiO-3YSZ-8YSZ/NiO-8YSZ | 0.41 | 0.27 | 0.20 | 1.06 | 0.62 | 0.38 | 0.30 | 0.47 | 0.68 | 308 | 2023 |
| ScCeSZ | 5 | Плотный GDC | 2 | LSC | NiO-8YSZ/NiO-ScCeSZ | 0.17 | – | – | 0.57 | – | – | 1.24 | – | 309 | 2023 | |
| 8YSZ | 10 | Пористый GDC | 2.08 | LSC-SDC | NiO-3YSZ/NiO-8YSZ | 0.23 | 0.13 | – | 1.09 | 1.07 | – | 0.81 | 1.14 | – | 305 | 2023 |
| 8YSZ | 10 | Пористый SDC | 1.83 | LSC-SDC | NiO-3YSZ/NiO-8YSZ | 0.16 | 0.10 | – | 0.72 | 0.69 | – | 0.99 | 1.42 | – | 305 | 2023 |
| YSZ | 5 | Пористый GDC | 5 | LSC2F8-GDC/LSC2F8 | NiO-YSZ | 0.21 | 0.15 | 0.10 | 0.66 | 0.55 | 0.44 | 0.64 | 0.97 | 1.37 | 310 | 2023 |
| 8YSZ | 8 | GDC | 0.2 | LSC2F8-GDC | NiO-8YSZ | – | 0.16 | – | 0.54 | – | – | 0.35 | – | 311 | 2023 | |
| YSZ | 10 | Плотный GDC | 1 | LSC2F8 | NiO-YSZ | 0.28 | 0.21 | 0.17 | 0.65 | 0.41 | 0.31 | 0.40 | 0.58 | 0.73 | 312 | 2023 |
| ScSZ | 3 | Плотный SNDC | 0.25 | PBSCF-GDC | NiO-YSZ/NiO-ScSZ | – | 0.06 | – | – | 0.31 | – | 2.70 | 3.34 | – | 306 | 2022 |
| ScSZ | 3 | Пористый SNDC | 5 | PBSCF-GDC | NiO-YSZ/NiO-ScSZ | – | 0.18 | – | – | 0.46 | – | – | 1.51 | – | 306 | 2022 |
| YSZ | 3 | Dense GDC | 2.8 | LSC-GDC | NiO-YSZ | 0.1 | – | 0.06 | 0.78 | – | 1.66 | 0.79 | 1.04 | 1.32 | 313 | 2022 |
| 8YSZ | 20 | Пористый SDC | 5 | SDC-LSF/LSF/ LSF-LNF/LNF | NiO-8YSZ | – | 0.42 | 0.35 | – | 0.74 | 0.59 | – | 0.17 | 0.22 | 314 | 2022 |
| 16YSZ | 500 | Пористый GDC | 8 | PM | PM/GDC | – | – | 23.4 | – | – | 11.9 | – | – | 0.01 | 315 | 2022 |
| YSZ | 20 | Пористый GDC-LSC2F8 | 10 | LSC2F8 | NiO-YSZ | 0.23 | 0.18 | 0.15 | 0.41 | 0.34 | 0.26 | 0.62 | 0.93 | 1.19 | 316 | 2022 |
| 8YSZ | 20 | Плотный GDC | 1 | LSC2F8 | NiO-3YSZ/NiO-8YSZ | 0.30 | 0.19 | 0.14 | 1.38 | 0.89 | 0.70 | 0.18 | 0.29 | 0.41 | 276 | 2022 |
| YSZ | 3 | Пористый SNDC | 3 | PSF | PSF/SNDC | – | – | – | – | 0.24 | 0.14 | 0.14 | 0.23 | 0.35 | 304 | 2022 |
| YSZ | 7 | Пористый SNDC | 4 | LSCF-SNDC | NiO-YSZ | – | 0.11 | – | – | 0.36 | – | 1.13 | 1.54 | – | 317 | 2021 |
| YSZ | 22 | Пористый SDC | 0.4 | LSC2F8-SDC | NiO-YSZ | – | 0.47 | – | – | 2.71 | – | – | 0.21 | – | 318 | 2021 |
| YSZ | 22 | Пористый SDC | 1.9 | LSC2F8-SDC | NiO-YSZ | – | 0.42 | – | – | 1.95 | – | – | 0.65 | – | 318 | 2021 |
| YSZ | 22 | Пористый SDC | 1.3 | LSC2F8-SDC | NiO-YSZ | – | 0.42 | – | – | 1.00 | – | – | 0.72 | – | 318 | 2021 |
| YSZ | 22 | Пористый SDC | 1.7 | LSC2F8-SDC | NiO-YSZ | – | 0.36 | – | – | 0.90 | – | – | 1.00 | – | 318 | 2021 |
| YSZ | 22 | Пористый SDC | 2.0 | LSC2F8-SDC | NiO-YSZ | – | 0.37 | – | – | 1.62 | – | – | 0.80 | – | 318 | 2021 |
| YSZ | 22 | Пористый GDC | 0.3 | LSC2F8-GDC | NiO-YSZ | – | 0.41 | – | – | 2.41 | – | – | 0.45 | – | 318 | 2021 |
| YSZ | 22 | Пористый GDC | 1.0 | LSC2F8-GDC | NiO-YSZ | – | 0.35 | – | – | 1.32 | – | – | 0.72 | – | 318 | 2021 |
| YSZ | 22 | Пористый GDC | 1.3 | LSC2F8-GDC | NiO-YSZ | – | 0.39 | – | – | 1.93 | – | – | 0.77 | – | 318 | 2021 |
| YSZ | 22 | Пористый GDC | 1.6 | LSC2F8-GDC | NiO-YSZ | – | 0.40 | – | – | 1.28 | – | – | 0.80 | – | 318 | 2021 |
| YSZ | 22 | Пористый GDC | 1.8 | LSC2F8-GDC | NiO-YSZ | – | 0.43 | – | – | 1.09 | – | – | 0.69 | – | 318 | 2021 |
| YSZ | – | Плотный GDC | 0.98 | LSC8F2 | NiO-YSZ | 0.44 | 0.33 | 0.28 | 0.72 | 0.51 | 0.40 | 0.35 | 0.52 | 0.78 | 319 | 2021 |
| 8YSZ | 7.5 | Пористый GDC | 7 | LSC2F8 | NiO-8YSZ | 0.23 | 0.14 | 0.09 | 2.74 | 1.50 | 0.76 | 0.15 | 0.23 | 0.36 | 320 | 2021 |
| ScCeSZ | 7.5 | Пористый GDC | 7 | LSC2F8 | NiO-ScCeSZ | 0.63 | 0.49 | 0.27 | 1.36 | 0.48 | 0.20 | 0.21 | 0.33 | 0.47 | 320 | 2021 |
| 8YSZ | 5 | Пористый GDC | 3 | LSC5F5/YDC-Co ₃ O _y | NiO-8YSZ | – | – | – | – | – | – | 0.39 | – | 0.69 | 286 | 2021 |
| YSZ | 8 | Плотный GDC | 0.3 | LSC2F8 | NiO-YSZ | – | 0.07 | – | – | 0.63 | – | – | 1.21 | – | 321 | 2021 |
| YSZ | 8 | Пористый GDC | 2 | LSC2F8 | NiO-YSZ | – | 0.17 | – | – | 0.83 | – | – | 0.73 | – | 321 | 2021 |
| YSZ | – | Пористый GDC | 8 | LSCF-GDC | NiO-YSZ | – | 0.19 | – | – | 0.80 | – | – | 1.08 | – | 322 | 2021 |
| 8YSZ | 10 | Пористый GDS | 1 | LSC2F8 | NiO-8YSZ | 0.25 | – | – | 0.33 | – | – | 0.68 | – | 292 | 2021 | |
| 8YSZ | 10 | Пористый LDC | 1 | LSC2F8 | NiO-8YSZ | 0.23 | – | – | 0.31 | – | – | 0.73 | – | 292 | 2021 | |

Таблица 5 (продолжение).

| Электродит ^a | | Промежуточный слой ^b | | Состав подложки анода (окисл.) ^d | | R_{ohm} , Ом·см ² | | R_{pp} , Ом·см ² | | R_{max} , Вт·см ² | | Ссыл-ки | Год |
|-------------------------|--------------|---------------------------------|--------------|---|------------------------------------|---------------------------------------|-------|--------------------------------------|-------|---------------------------------------|-------|---------|-------|
| Состав | Толщина, мкм | Состав | Толщина, мкм | Состав катода ^c | 700°C | 750°C | 800°C | 700°C | 750°C | 800°C | 700°C | 750°C | 800°C |
| YSZ | 15 | Пористый GDC2 | 10 | LSC2F8 | NiO-YSZ | — | — | — | — | — | — | — | — |
| YSZ | 380 | Пористый GDC2 | 5 | BSCFM | BSCFM/GDC2 | 1.56 | 0.94 | 0.61 | 0.38 | 0.19 | 0.13 | 0.16 | 0.27 |
| YSZ | 10 | Плотный GDC2 | 0.3 | LSC2F8 | NiO-YSZ | — | 0.14 | — | — | 0.15 | — | — | 0.73 |
| YSZ | 10 | Плотный GDC2 | 0.7 | LSC2F8 | NiO-YSZ | — | 0.09 | — | — | 0.11 | — | — | 0.99 |
| YSZ | 10 | Плотный GDC2 | 1.5 | LSC2F8 | NiO-YSZ | — | 0.10 | — | — | 0.11 | — | — | 0.81 |
| YSZ | 10 | Пористый GDC2 | 5 | LSC2F8 | NiO-YSZ | — | 0.17 | — | — | 0.14 | — | — | 0.80 |
| YSZ | 10 | Плотный GDC | 6 | LSCF-GDC | NiO-YSZ | — | — | — | — | — | — | 0.52 | 0.75 |
| YSZ | — | Плотный GDC | 0.27 | LSC2F8-GDC/LSC2F8 | NiO-YSZ | — | — | — | — | — | — | — | 1.51 |
| YSZ | — | Плотный GDC | 0.57 | LSC2F8-GDC/LSC2F8 | NiO-YSZ | — | — | — | — | — | — | — | 1.55 |
| YSZ | — | Плотный GDC | 1.09 | LSC2F8-GDC/LSC2F8 | NiO-YSZ | — | — | — | — | — | — | — | 1.97 |
| 8YSZ | 260 | Пористый GDC | 5 | LSFC | LSFC/GDC | 2.01 | 1.21 | 0.74 | 0.74 | 0.40 | 0.29 | 0.11 | 0.20 |
| 8YSZ | 350 | GDC | 5 | LN | NiO-La ₂ O ₃ | 1.54 | 0.91 | 0.67 | 2.26 | 1.17 | 0.61 | 0.07 | 0.12 |
| YSZ | 2.5 | Пористый GDC | 1.5 | LSC2F8 | NiO-YSZ | — | 0.16 | — | — | 0.18 | — | — | 1.41 |
| YSZ | 15 | Плотный GDC | 10 | LSC2F8 | NiO-YSZ | — | 0.30 | — | — | 0.70 | — | — | 0.51 |
| YSZ | 2.5 | Пористый GDC | 1.5 | LSCF | NiO-YSZ | 0.24 | 0.19 | 0.17 | 0.27 | 0.18 | 0.12 | 0.96 | 1.41 |
| YSZ | 8.5 | Пористый GDC | 3 | SSC-GDC | NiO-YSZ | — | — | — | — | — | — | 0.77 | 0.92 |
| YSZ | 10 | Пористый GDC | 5 | LFCN | NiO-YSZ | 0.26 | 0.22 | — | 0.77 | 0.62 | — | 0.53 | 0.64 |
| ScSeZ | 6.5 | Пористый GDC | 3 | LSCF-GDC | NiO-YSZ/NiO-ScSeZ | 0.71 | 0.55 | — | 1.71 | 1.13 | — | 0.35 | 0.51 |
| YSZ | 5.79 | Пористый GDC | 4.12 | LSC2F8-GDC | NiO-YSZ | 0.22 | — | — | 0.59 | — | — | 0.84 | — |
| YSZ | 4 | Пористый GDC | 5 | LSC2F8-GDC | NiO-YSZ | 0.63 | 0.38 | 0.28 | 1.10 | 0.61 | 0.48 | 0.19 | 0.32 |
| YSZ | 4 | Плотный GDC | 5 | LSC2F8-GDC | NiO-YSZ | — | — | 0.30 | — | — | 1.57 | — | — |
| YSZ | 4 | Плотный GDC | 2 | LSCF-GDC | NiO-YSZ | — | — | — | — | — | — | 0.88 | 1.06 |
| YSZ | — | Пористый GDC2 | 2 | LSC2F8 | NiO-YSZ | — | 0.11 | — | — | 1.88 | — | — | 1.25 |
| 8YSZ | — | Плотный GDC | 0.2 | LSCF | NiO-8YSZ | — | — | — | — | — | — | — | 1.04 |
| 8YSZ | 20 | Пористый GDC | 4 | LSC2F8-GDC/LSC2F8 | NiO-8YSZ | 0.61 | 0.36 | 0.23 | 0.33 | 0.22 | 0.15 | 0.39 | 0.64 |
| YSZ | 6.3 | Пористый GDC | 3.7 | STFC | NiO-YSZ | — | — | — | — | — | — | 1.23 | 1.62 |
| ScCeSeZ | 12 | Пористый GDC | 16 | BSCFZ | NiO-ScCeSeZ | 0.15 | — | — | 0.20 | — | — | 0.78 | — |
| YSZ | 20 | Пористый GDC | 10 | LSC2F8 | NiO-YSZ | 0.68 | 0.37 | 0.24 | 1.25 | 0.63 | 0.44 | 0.21 | 0.39 |
| YSZ | 400 | Плотный SDC | 3 | NC-SDC | NC-SDC/SDC | 1.62 | 1.11 | 0.83 | 1.77 | 0.90 | 0.57 | 0.08 | 0.13 |
| 16YSZ | 4.5 | Плотный GDC2 | 0.4 | LSF | NiO-16YSZ | — | — | 0.14 | — | — | 0.46 | — | — |
| 16YSZ | 4.5 | Плотный GDC2 | 0.8 | LSF | NiO-16YSZ | — | — | 0.17 | — | — | 0.27 | — | — |
| YSZ | 6 | Плотный SDC | 3 | LSC2F8 | NiO-YSZ | 0.12 | — | — | 0.13 | — | — | 1.20 | — |
| YSZ | 10 | Пористый SDC | 0.4 | BSCF-SDC | NiO-YSZ | — | — | 0.36 | — | — | 0.92 | — | 0.39 |
| YSZ | 10 | Пористый SDC | 0.8 | BSCF-SDC | NiO-YSZ | — | — | 0.33 | — | — | 0.84 | — | 0.48 |
| YSZ | 10 | Пористый SDC | 1.1 | BSCF-SDC | NiO-YSZ | — | — | 0.35 | — | — | 0.49 | — | 0.95 |
| YSZ | 10 | Пористый SDC | 1.5 | BSCF-SDC | NiO-YSZ | — | — | 0.35 | — | — | 0.47 | — | 1.10 |
| YSZ | 10 | Пористый SDC | 1.9 | BSCF-SDC | NiO-YSZ | — | — | 0.35 | — | — | 0.51 | — | 0.88 |
| YSZ | 10 | Пористый SDC | 2.3 | BSCF-SDC | NiO-YSZ | — | — | 0.36 | — | — | 1.00 | — | 0.85 |

Таблица 5 (окончание).

| Состав | Промежуточный слой ^b | | Состав катода ^c | Состав подложки анода (окисл.) ^d | | | | R_{ohm} , Ом·см ² | | | $R_{\text{пр}}$, Ом·см ² | | | P_{max} , Вт·см ⁻² | | | Ссыл-ки | Год |
|--------|---------------------------------|------------------------------|----------------------------|--|---------------|---------------|-------|---------------------------------------|-------|-------|--------------------------------------|-------|-------|--|-------|-------|---------|-----|
| | Толщина, мкм | Состав | | Толщина, мкм | 700°C | 750°C | 800°C | 700°C | 750°C | 800°C | 700°C | 750°C | 800°C | 700°C | 750°C | 800°C | | |
| 8YSZ | 400 | GDC2 | 2 | LSF | LSF/GDC | LSF/GDC | 1.08 | 0.77 | 0.64 | 0.46 | 0.23 | 0.12 | 0.17 | 0.25 | 0.39 | 345 | 2016 | |
| YSZ | 10 | Плотный GDC | 0.35 | LSC2F8 | NiO-YSZ | NiO-YSZ | 0.14 | — | — | — | — | — | 1.33 | — | — | 346 | 2016 | |
| YSZ | 10 | Плотный GDC/ Пористый GDC | 0.35/ 0.15 | LSC2F8 | NiO-YSZ | NiO-YSZ | 0.23 | — | — | — | — | — | 1.44 | — | — | 346 | 2016 | |
| YSZ | 4.5 | Плотный GDC2 | 0.8 | LNF | NiO-YSZ | NiO-YSZ | — | — | 1.75 | — | — | 0.46 | — | — | 0.72 | 347 | 2016 | |
| 8YSZ | — | Плотный GDC | 1.59 | LSCF-GDC/LSCF | NiO-8YSZ | NiO-8YSZ | — | 0.22 | — | 0.30 | — | — | — | 0.92 | — | 188 | 2016 | |
| 8YSZ | — | Пористый GDC | 1.49 | LSCF-GDC/LSCF | NiO-8YSZ | NiO-8YSZ | — | 0.31 | — | 0.37 | — | — | — | 0.60 | — | 188 | 2016 | |
| 8YSZ | 20 | Плотный GDC | 0.3 | LSM | NiO-8YSZ | NiO-8YSZ | 0.25 | 0.20 | 0.15 | 5.40 | 3.40 | 1.96 | 0.20 | 0.28 | 0.38 | 348 | 2016 | |
| YSZ | 10 | Пористый SDC | 3 | BSCF-SDC | NiO-YSZ | NiO-YSZ | — | 0.35 | — | 0.42 | — | — | 1.06 | 1.58 | 1.92 | 349 | 2016 | |
| 16YSZ | 23.6±4.2 | Пористый GDC | 3 | LSC2F8-GDC/LSC2F8 | NiO-16YSZ | NiO-16YSZ | 0.66 | 0.47 | 0.28 | 1.22 | 0.64 | 0.49 | 0.27 | 0.45 | 0.68 | 350 | 2015 | |
| 8YSZ | 10 | Пористый SDC | 2 | LSCF-GDC | NiO-3YSZ | NiO-3YSZ | — | — | — | — | — | — | — | 0.82 | 0.91 | 351 | 2015 | |
| 8YSZ | 7.6 | Плотный SDC | 3 | SSC-SDC | NiO-8YSZ | NiO-8YSZ | 0.16 | 0.15 | 0.14 | 0.46 | 0.17 | 0.10 | 0.71 | 0.83 | 0.90 | 352 | 2015 | |
| 8YSZ | 6.5 | Пористый SDC | 4.5 | SSC-SDC | NiO-8YSZ | NiO-8YSZ | 0.20 | 0.20 | 0.19 | 0.30 | 0.15 | 0.08 | 0.51 | 0.63 | 0.66 | 352 | 2015 | |
| 8YSZ | 10 | Пористый GDC2 | 5.5 | LSC2F8 | NiO-8YSZ | NiO-8YSZ | — | — | — | — | — | — | 0.52 | 0.82 | 1.14 | 353 | 2015 | |
| 8YSZ | — | Пористый GDC2 | 5 | BSFA-GDC2 | NiO-8YSZ | NiO-8YSZ | — | — | — | — | — | — | 1.21 | 1.56 | 1.96 | 354 | 2015 | |
| 8YSZ | 10 | Пористый SDC | 50 | LSC2F8 | NiO-8YSZ | NiO-8YSZ | — | — | 85.8 | — | — | 3.0 | — | — | 0.08 | 355 | 2015 | |
| YSZ | 50 | Пористый GDC | 10 | BBCN | NiO-YSZ | NiO-YSZ | 0.08 | 0.06 | — | 0.28 | 0.16 | — | 0.8 | 1.23 | — | 356 | 2015 | |
| YSZ | — | Пористый SDC | 20 | LSCM-SDC/LSCM | LSCM/LSCM-SDC | LSCM/LSCM-SDC | — | — | 1.26 | — | — | 0.65 | — | — | 0.07 | 357 | 2015 | |
| YSZ | 18 | Пористый SDC | 3 | PSFC | NiO-YSZ | NiO-YSZ | — | — | — | — | — | — | 0.68 | — | — | 358 | 2015 | |
| YSZ | 8 | Пористый GDC | 4 | LN-GDC/LN-LSC/LSC | NiO-YSZ | NiO-YSZ | 0.26 | 0.16 | 0.12 | 0.70 | 0.44 | 0.33 | 0.60 | 1.14 | 1.69 | 359 | 2015 | |
| 8YSZ | 5 | Пористый GDC | 1 | BSCF | NiO-8YSZ | NiO-8YSZ | 0.20 | — | — | 0.26 | — | — | 1.07 | — | — | 360 | 2015 | |
| 16YSZ | 9.9 | Плотный GDC | 2.4 | LSCF-GDC/LSCF | NiO-16YSZ | NiO-16YSZ | — | — | 0.08 | — | 0.14 | — | — | 1.48 | — | 361 | 2015 | |
| 8YSZ | 3 | Пористый GDC | 3 | LSC2F8-GDC | NiO-YSZ-BCZYb | NiO-YSZ-BCZYb | — | — | — | — | 0.13 | — | — | 1.7 | 362 | 2015 | | |
| ScCeSZ | 300 | Пористый GDC | 2 | LSC2F8-GDC | NiO-GDC | NiO-GDC | — | — | — | — | — | — | — | 0.51 | 363 | 2015 | | |
| YSZ | 275 | SDC | 10 | LCFC | LCFC/GDC | LCFC/GDC | — | — | 1.07 | — | — | 1.05 | — | — | 0.14 | 364 | 2015 | |
| YSZ | 5 | Пористый SDC | 12 | BSCF | NiO-YSZ | NiO-YSZ | — | 0.24 | — | — | 0.28 | — | — | 0.82 | — | 365 | 2015 | |

^a 16YSZ = $Y_{0.16}Zr_{0.84}O_{2-\delta}$, 8YSZ = $Y_{0.08}Zr_{0.92}O_{2-\delta}$, ScCeSZ = $Sc_{0.10}Ce_{0.10}Zr_{0.89}O_{2-\delta}$, YSZ — стабилизированный иттрием диоксид циркония (точный состав не указан), ScSZ — стабилизированный скандием диоксид циркония (точный состав не указан), 10ScSZ = $Sc_{0.10}Zr_{0.90}O_{2-\delta}$, b GDC = $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$, SNDC = $Sm_{0.075}Nd_{0.075}Ce_{0.85}O_{2-\delta}$, SDC = $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$, LDC = $La_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$, GDC2 = $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$, c LSC2F8 = $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$, LSC8F2 = $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, LSCF = $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$, LSCF = $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$ (точный состав не указан), LSC5F5 = $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$, YDC = $Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{1.95}$, LNF = $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$, PM = $Pr_{0.5}Mo_{0.5}O_{16+\delta}$, PSF = $Pr_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-\delta}$, LSFC = $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$, LN = $La_{2}NiO_{4+\delta}$, SSC = $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$, LFCN = $LaFe_{0.8}Co_{0.1}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$, STFC = $SrTi_{0.3}Fe_{0.63}Co_{0.07}O_{3-\delta}$, BSCFM = $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.2}Fe_{0.7}Mn_{0.1}O_{3-\delta}$, LSFC = $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$, BSCF = $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.1}Zr_{0.1}O_{3-\delta}$, NC = $Ni_{0.7}Co_{0.3}O_{3-\delta}$, BSFA = $Ba_{0.5}Sr_{0.2}Mn_{0.9}O_{3+\delta}$, BSFA = $Ba_{0.5}Sr_{0.2}Mn_{0.9}O_{3+\delta}$, LSM = $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.9}MnO_{3+\delta}$, BSFA = $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.91}Al_{0.09}O_{3-\delta}$, BBCN = $BaBi_{0.05}Co_{0.8}Nb_{0.15}O_{3-\delta}$, BSCFZ = $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.1}Zr_{0.1}O_{3-\delta}$, LSCM = $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$, LCFC = $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$, 3YSZ = $Y_{0.03}Zr_{0.97}O_{2-\delta}$, BCZYb = $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$, LSCM = $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$, PSFC = $Pr_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-\delta}$, LCFC = $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$.

малой плотности данных или большого их разброса. Это связано с тем, что значения R_{ohm} практически полностью определяются омическим сопротивлением электролита из-за разницы в толщине и проводимости допированных циркониевых и цериевых материалов. По-видимому, омическое сопротивление промежуточных слоев достаточно мало (по сравнению с диоксидом циркония), хотя для зависимости $R_{\text{ohm}} = f(h_{\text{электролита}} + h_{\text{промежуточного слоя}})$ (см. рис. 11) плотность данных меньше, чем для $R_{\text{ohm}} = f(h_{\text{промежуточного слоя}})$. Последнее свидетельствует о том, что омическим сопротивлением промежуточного слоя нельзя полностью пренебречь.

На рис. 11, *d-f* показан вклад омического сопротивления в общее сопротивление ТОТЭ. По указанным выше причинам и здесь нет четких зависимостей для массива, связанного с $h_{\text{промежуточного слоя}}$. Напротив, вклад омического сопротивления закономерно возрастает с увеличением толщины как электролита, так и электролита/промежуточного слоя. Это связано с тем, что при высоких температурах и большой толщине электролита величины поляризации (и, соответственно, вклада в поляризационное сопротивление) становятся достаточно небольшими из-за высокой электрохимической активности используемых электродов.

Наконец, удельная мощность рассматриваемых ТОТЭ (рис. 11, *g-i*) снижается с увеличением толщины электролита и промежуточных слоев, что указывает на необходимость разработки недорогих, масштабируемых, воспроизводимых и надежных тонкопленочных технологий.

Также интересно было бы выяснить, как рабочие характеристики ТОТЭ зависят от микроструктурного состояния промежуточных слоев допированного диоксида церия (см рис. 12). К сожалению, четкой корреляции между этими параметрами нет из-за небольшого набора данных и возможной погрешности, связанной с другими факторами.

Следует отметить, что представленные данные были получены для ТОТЭ лабораторного масштаба, которые, как правило, обладают небольшой активной площадью электрода. Кроме того, эти элементы обычно испытываются в течение короткого промежутка времени, на котором трудно обнаружить процессы химического взаимодействия (если они есть). Другая ситуация наблюдается для длительных испытаний прототипов (стеков) ТОТЭ, которые дают более объективную информацию о протекающих высокотемпературных химических и электрохимических процессах. Поэтому читателям предлагается обратиться к разделу 4.3, где кратко представлена соответствующая информация.

4.2. Достижения в области создания элементов на основе галлатов

Рабочие характеристики перспективных ТОТЭ и ТОЭ в значительной степени зависят от толщины слоя электролита между анодом и катодом. Это связано с высоким уровнем достижений в области дизайна электродных материалов, значения поляризационного сопротивления которых составляют менее $0.01 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$ при 650°C .³² В современных ТОТЭ толщина электролита может достигать нескольких сотен нанометров, что позволяет получить удельную мощность 2.5 Вт см^{-2} при 650°C и даже больше.³²

В случае ТОТЭ на основе LSGM можно выделить два основных направления исследований: 1) исследования, целью которых является уменьшение толщины тонкопленочных электролитов LSGM для электрохимических элементов с несущими никель-керметными анодами; 2) исследования новых материалов электрода для симметричных элементов с несущими электролитами LSGM.

Рассмотрим сначала достижения в области элементов с несущим никель-керметным анодом. Рекордное на сегодня

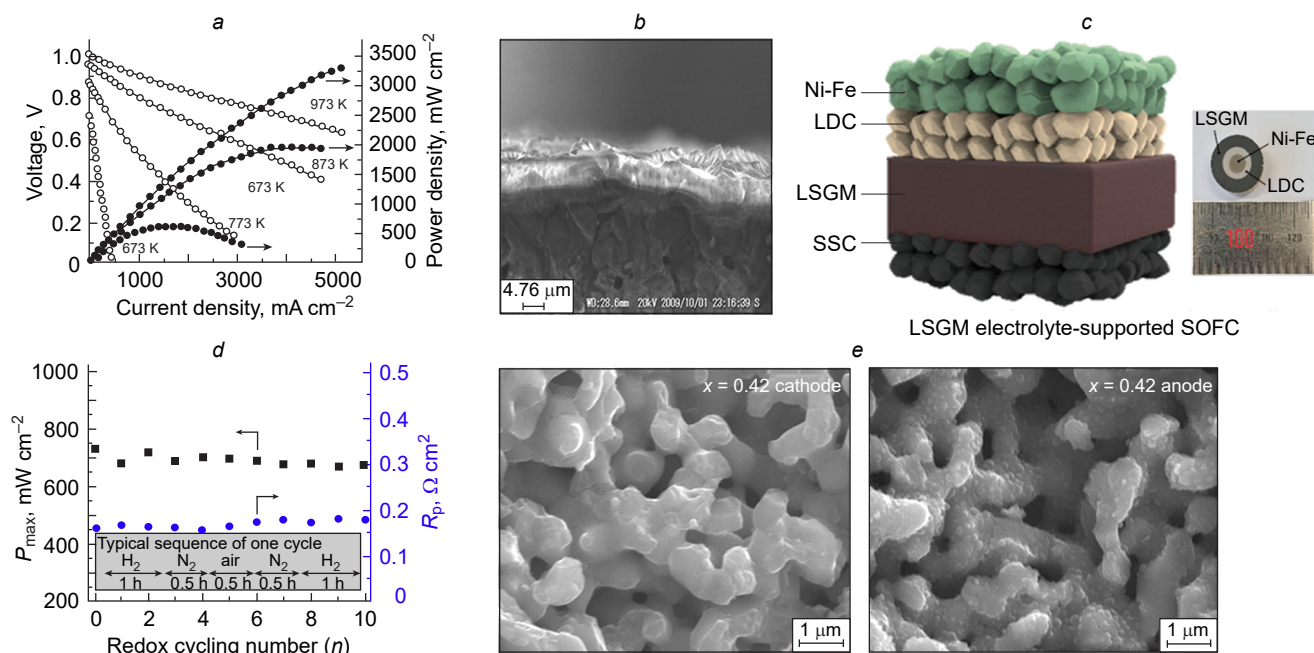


Рис. 13. Рабочие характеристики и особенности микроструктуры ТОТЭ на основе LSGM: зависимость удельной мощности и напряжения от плотности тока для высокоэффективного топливного элемента с пленочным электролитом LSGM (*a*);³⁶⁶ полученное при помощи SEM изображение осажденного электролита LSGM толщиной около 6 мкм (*b*);³⁶⁷ схематичное изображение электрохимического элемента с толстым несущим электролитом LSGM, барьерным слоем LDC, анодом на основе Ni-Fe и катодом SSC (*c*);¹¹⁹ стабильность характеристик топливного элемента при окислительно-восстановительном циклировании (*d*);³⁸¹ полученные с помощью SEM изображения электродов после испытаний на воздухе (катод) и в водороде (анод) (*e*).³⁸³

нашней день значение мощностных характеристик ТОТЭ с электролитом LSGM было получено Ishihara *et al.* (рис. 13,а).³⁶⁶ Они изготовили ТОТЭ с несущим анодом NiO(Fe₂O₃)-SDC, на который методом импульсного лазерного осаждения (pulsed laser deposition, PLD) нанесли двухслойный электролит LSGM (5 мкм)/SDC (400 нм); катод изготовили из Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ} (SSC). Удельная мощность ТОТЭ в ходе электрохимических испытаний составила более 3.3 Вт·см⁻² при температуре 700°C. Ju *et al.*³⁶⁷ исследовали аналогичный элемент с несущим анодом Fe₂O₃-NiO с двухслойным электролитом LSGM (6 мкм)/SDC (500 нм), осажденным методом PLD, и таким же катодом SSC (рис. 13,б). Удельная мощность составила около 1.8 Вт·см⁻² при температуре 700°C. Той же группой авторов был изготовлен аналогичный ТОТЭ, но с меньшей толщиной электролита LSGM (5 мкм)/SDC (400 нм); этот ТОТЭ генерировал удельную мощность 2 Вт·см⁻² при 700°C.³⁶⁸ Следует упомянуть и ряд других исследований, в которых приведены высокие величины удельной мощности (табл. 6). Также нужно отметить, что количество работ, посвященных ТОТЭ с тонкопленочными электролитами LSGM, значительно меньше, чем работ по ТОТЭ с электролитом на основе ZrO₂, что свидетельствует о продолжающемся в последние годы спаде в этой области. С другой стороны, количество работ по ТОТЭ с несущим электролитом на основе LSGM в последние годы увеличилось. Это связано с достижениями в разработке электрохимических элементов с симметричной конфигурацией, т.е. с одинаковыми катодным и анодным электродами.^{4, 114, 115, 374–376}

Наилучшие на сегодняшний день результаты в части рабочих характеристик ТОТЭ с несущим электролитом LSGM принадлежат Ma *et al.*³⁷⁷ Они исследовали ячейку с несущим электролитом La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} толщиной 200 мкм с симметричными электродами Ba_{0.5}Sr_{0.5}Mo_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-δ}. Барьерные слои не использовались. При температуре 800°C достигнута удельная мощность 2.28 Вт·см⁻², что является впечатляющим результатом даже для ТОТЭ с несущим анодом. Следующий рекорд удельной мощности ТОТЭ был достигнут Hwang *et al.*¹¹⁹ Они изготовили и исследовали электрохимический элемент с несущим электролитом

La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} толщиной 200 мкм, барьерным слоем Ce_{0.6}La_{0.4}O_{2-δ} (толщиной 20 мкм) на стороне анода на основе Ni-Fe и катодом SSC (рис. 13,с). При температуре 900°C удельная мощность составила 2.2 Вт·см⁻². Другие данные о рабочих характеристиках ТОТЭ следуют с большим отрывом в значениях удельной мощности. Так, в ряде исследований сообщается о достижении около 1 Вт·см⁻² при температуре 800°C. Ознакомимся с некоторыми из этих работ.

Zhang *et al.*³⁷⁸ исследовали симметричную электрохимическую ячейку с несущим электролитом La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} толщиной 250 мкм и электродами (PrBa)_{0.95}(Fe_{0.95}W_{0.05})₂O_{5+δ}. Барьерные слои не использовались. Удельная мощность при температуре 800°C составила 1.02 Вт·см⁻². Choi *et al.*²²⁷ исследовали PrBa_{0.8}Ca_{0.2}Mn₂O_{5+δ} в качестве электродов для симметричного ТОТЭ. Несущим электролитом служил La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} толщиной 250 мкм с барьерным слоем Ce_{0.6}La_{0.4}O_{2-δ}. Кроме этого, в состав электрода вводили 15 вес.% катализатора Co-Fe. Удельная мощность такого ТОТЭ составила 1.1 Вт·см⁻² при температуре 800°C. Другой ТОТЭ с несущим электролитом La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} (300 мкм) и симметричными электродами Sr₂FeMoO_{6-δ} исследовали Rath *et al.*³⁷⁹ После введения в электроды катализатора Co-Ni-Mo (в молярном отношении 0.1:5:1) удельная мощность ТОТЭ составила 1.07 Вт·см⁻² при 800°C. Высокую эффективность электродов BaFe_{0.9}Zr_{0.1}O_{3-δ} в составе симметричного топливного элемента с несущим электролитом La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} продемонстрировали He *et al.*³⁸⁰ Удельная мощность составила около 1.1 Вт·см⁻² при 800°C. Bian *et al.*³⁸¹ достигли высоких рабочих характеристик, длительной стабильности (в течение 1000 ч) и устойчивости к окислительно-восстановительным циклам (рис. 13,д) ТОТЭ с несущим электролитом La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.83}Mg_{0.17}O_{3-δ} (300 мкм) (без барьерных слоев) и симметричными электродами La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Nb_{0.1}O_{3-δ}. Максимальная удельная мощность составила 1 Вт·см⁻² при температуре 850°C. Ding *et al.*³⁸² исследовали ТОТЭ с несущим электролитом La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} и симметричными электродами (PrBa)_{0.95}(Fe_{0.9}Mo_{0.1})₂O_{5+δ} и продемонстрировали устойчи-

Таблица 6. ТОТЭ с несущими никель-керамическим анодами и тонкопленочными электролитами LSGM, отличающиеся высокими рабочими характеристиками.

| Несущий анод | Электролит/барьерный слой (толщина) | Катод | P_{\max} , Вт·см ⁻² (T , °C) | Ссылки |
|---|--|--|---|--------|
| NiO(Fe ₂ O ₃)-SDC | Двухслойный электролит La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{3-δ} -Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{2-δ} /без б.с. (5–0.4 мкм/без б.с.) | Sm _{0.5} Sr _{0.5} CoO _{3-δ} | 3.3 (700°C) | 366 |
| Fe ₂ O ₃ -NiO | Двухслойный электролит La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{3-δ} -Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{2-δ} /без б.с. (6–0.5 мкм/без б.с.) | Sm _{0.5} Sr _{0.5} CoO _{3-δ} | 1.8 (700°C) | 367 |
| Fe ₂ O ₃ -NiO | Двухслойный электролит La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{3-δ} -Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{2-δ} /без б.с. (5–0.4 мкм/без б.с.) | Sm _{0.5} Sr _{0.5} CoO _{3-δ} | 2 (700°C) | 368 |
| NiO-SDC | La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{3-δ} /LDC (11/12 мкм) | La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ} | 1.23 (800°C) | 213 |
| NiO-GDC | La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{3-δ} /LDC (100/25 мкм) | La _{0.6} Sr _{0.4} CoO _{3-δ} | 1.315 (800°C) | 369 |
| NiO-GDC | La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{3-δ} /LDC (75/25 мкм) | La _{0.9} Sr _{0.1} CoO _{3-δ} | 1.1 (800°C) | 212 |
| NiO-SDC/Ce _{0.6} Mn _{0.3} Fe _{0.1} O _{2-δ} | La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{3-δ} /LDC(Co) (50/5 мкм) | Sm _{0.5} Sr _{0.5} CoO _{3-δ} | 1.2 (700°C) | 370 |
| NiO-LDC | La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{3-δ} /LDC (9/7–10 мкм) | La _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{0.8} Co _{0.2} O _{3-δ} | 1.12 (750°C) | 215 |
| NiO-LDC | La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.83} Mg _{0.17} O _{3-δ} /LDC (200/~25 мкм) | SrCo _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ} | 1.4 (800°C) | 216 |
| NiO-GDC | La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{3-δ} /без б.с. (~50/без б.с.) | La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ} | 1 (750°C) | 371 |
| NiO-SDC | La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{3-δ} /SDC (1.47/4.14 мкм) | La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ} | 1.08 (800°C) | 217 |
| NiO-SDC | La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{3-δ} /LDC (14/14–20 мкм) | La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ} | 1.06 (800°C) | 372 |
| Ni/La _{0.75} Sr _{0.25} Cr _{0.5} Mn _{0.5} O _{3-δ} | La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O ₃ /LDC (45/2 мкм) | LSGM-La _{0.58} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ} | 1.45 (800°C) | 373 |

вость к окислительно-восстановительным циклам и длительную стабильность. Удельная мощность составила $1.05 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ при температуре 800°C . Zhang *et al.*³⁸³ получили удельную мощность $1.13 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ при 900°C для ТОТЭ с несущим электролитом $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (265 мкм) и симметричными электродами $\text{Pr}_{0.42}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Авторы отмечают обнаруженные после испытания тонкодисперсные частицы кобальта на топливном электроде (образовавшиеся в результате нановыделения), в то время как на кислородном электроде частицы кобальта не образовывались (рис. 13,е). Кроме того, из-за нановыделения частиц железа и никеля на поверхности топливного электрода, удельная мощность ТОТЭ с анодом $\text{Sr}_{0.95}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.63}\text{Ni}_{0.07}\text{O}_{3-\delta}$, кислородным электродом $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ -SDC, несущим электролитом LSGM (300 мкм) и барьерным слоем $\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ (3 мкм) составила $1.3 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ при 850°C .³⁸⁴ Важно подчеркнуть, что в подавляющем большинстве исследований ТОТЭ с несущим электролитом LSGM получены величины мощности в диапазоне $0.5\text{--}1.0 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$. Подробности в отношении этих примеров можно найти в предыдущих обзорах.^{4, 114, 115, 374–376}

4.3. Результаты длительных испытаний

В ходе длительной эксплуатации ТОТЭ/ТОЭ появляется возможность оценить влияние различных (химических, технологических) факторов и результативность концепций, которыми руководствовались при разработке состава и конструкции электрохимических устройств. Многие причины ухудшения характеристик становятся понятными при длительной высокотемпературной обработке многослойных ячеек.

В 2013 г. Tietz *et al.*³⁸⁵ опубликовали работу, посвященную определению характеристик ТОЭ Ni-8YSZ|8YSZ (10 мкм)|GDC|LSCF, в течение ~ 9000 ч работы при температуре $\sim 780^\circ\text{C}$ и плотности тока $1 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$. В этой конфигурации промежуточный слой GDC толщиной 5 мкм между 8YSZ и LSCF был пористым. Наблюдалось увеличение напряжения на $40 \text{ мВ} \cdot (\text{тыс.ч})^{-1}$, что эквивалентно общей скорости деградации этого параметра $3.8\% \cdot (\text{тыс.ч})^{-1}$. После длительных испытаний в элементе наблюдались значительные химические и микроструктурные изменения (рис. 14,а). К ним относятся появление трещин вдоль межзеренных границ электролита, горизонтально организованных пор в электролите вдоль границы раздела YSZ/GDC и примесной фазы SrZrO_3 на границе раздела YSZ/GDC. Все эти изменения свидетельствуют о сильной встречной диффузии катионов: циркония и иттрия из электролита и стронция из анода по межзеренным границам слоя GDC. В результате произошедших за длительный период процессов, вызвавших потерю механической стабильности и сокращение площади контакта в электролите и образование низкопроводящей фазы на границе раздела, наблюдалось снижение рабочих характеристик. Следует отметить, что слой GDC в изготовленном элементе был пористым, что могло быть причиной интенсивной взаимной диффузии катионов.

Finaldi *et al.*³⁸⁶ изготовили стек из 6 твердооксидных ячеек и испытали его в режиме электролиза в течение более 10 тыс. ч в различных экспериментальных условиях. В течение первых 2000 ч средняя скорость деградации напряжения этого стека составила $4\% (\text{тыс.ч})^{-1}$, а затем, через 3500–5000 ч, снизилась до $0.5\% (\text{тыс.ч})^{-1}$. В элементах произошло несколько аварийных ситуаций, поэтому экс-

плуатация была ограничена 7000 ч. Анализ после испытаний выявил несколько причин снижения эффективности стека, включая обеднение функционального материала катода никелем, а также отравление кремнием, хромом и серой. Другие причины были связаны с границей раздела YSZ|SDC. Во-первых, как сообщалось и в предыдущих работах, вдоль зерен YSZ вблизи слоя SDC происходило интенсивное образование полостей. Во-вторых, между YSZ и SDC образовался плотный реакционный слой толщиной ~ 1 мкм. В-третьих, в этом реакционном слое накапливался стронций в форме SZ. Очевидно, что все эти процессы в электролите и на границе раздела фаз влияют на ухудшение характеристик, так как вызывают механические потери или образование низкопроводящей фазы. Они были выявлены и в режиме топливного элемента, см. работу Morales *et al.*³⁸⁷ Авторы изготовили стек ТОТЭ и испытали его в течение 3000 ч. Тщательный анализ границы раздела YSZ|GDC позволил установить пути взаимной диффузии катионов, как показано на рис. 14,б. В целом имело место несколько стадий. В первой стадии спекания промежуточного слоя происходила встречная диффузия катионов по границам зерен. На второй стадии спекания электрода стала преобладать диффузия Sr^{2+} через газовую фазу и межзеренные границы, что привело к быстрому формированию фазы SZ в областях с повышенной концентрацией циркония.

Bernadet *et al.*³⁸⁸ сообщили о значительных успехах в улучшении рабочих характеристик ТОТЭ большой площади (80 см^2), достигнутых за счет использования плотного слоя GDC, созданного с применением PLD. Рабочие характеристики и особенности микроструктуры этого элемента сравнили с аналогом, в котором слой GDC был изготовлен методом трафаретной печати (screen-printing, SP) с последующим спеканием при температуре 1300°C , в отличие от 1150°C для GDC, созданного методом PLD. Эти элементы испытывали в различных режимах ТОТЭ, изменяя температуру от 720°C (0–2 тыс.ч) до 755°C (2.6–10.2 тыс.ч) и затем до 720°C (10.2–17.0 тыс.ч). Рабочие характеристики ТОТЭ с GDC, созданным методом PLD, были выше, чем с GDC, нанесенным методом SP, на протяжении всех трех периодов. Для понимания наблюдаемых различий элементы тщательно исследовали с точки зрения микроструктурных и химических изменений. На рис. 14,с показан пример катионного состава поперечного сечения для трех элементов: SP-GDC до длительных испытаний, SP-GDC после длительных испытаний и PLD-GDC после длительных испытаний. Было обнаружено, что нежелательные процессы (сильная взаимная диффузия катионов, образование SrZrO_3 , частичная дестабилизация состава LSFC, образование реакционного слоя YSZ-GDC) происходят уже во время изготовления, т.е. до функционирования электрохимического элемента. После функционирования эти процессы протекали более интенсивно. Кроме того, в результате коалесценции пустот, вероятно, связанной с эффектом Киркендалля, наблюдалось образование длинных трещин. Наличие плотного слоя GDC, напротив, прекрасно блокировало взаимную диффузию катионов между электролитом и катодом, предотвращая образование вторичных фаз типа SrZrO_3 и дестабилизацию катода. Кроме того, в последнем случае не наблюдалось трещин, что свидетельствует об эффективности использования плотного слоя диоксида церия для предотвращения ряда нежелательных процессов.

Хотя в предыдущих работах сообщалось о взаимной диффузии катионов на границе раздела диоксид циркония/диоксид церия и диффузии стронция из Sr-содержащей

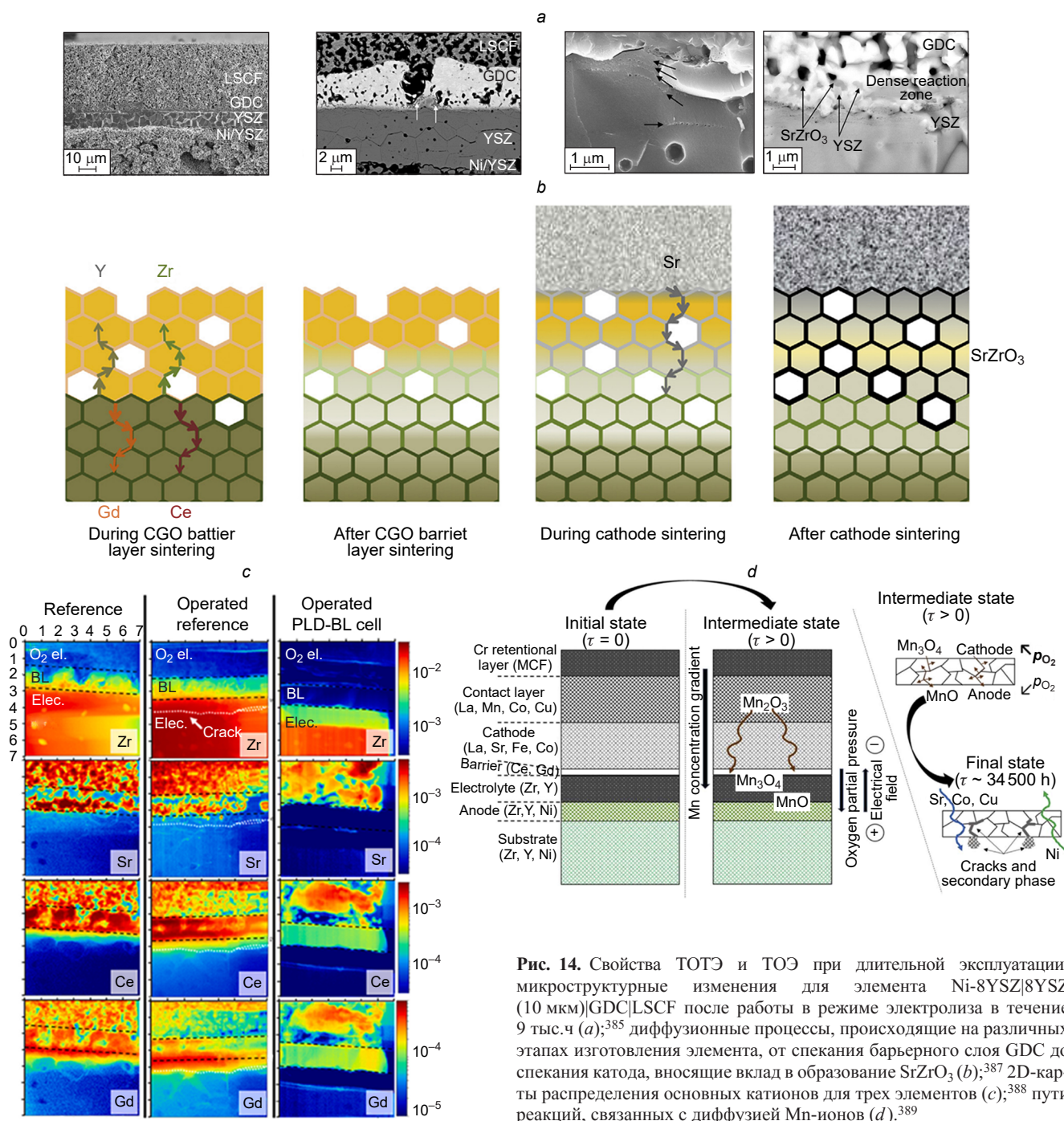


Рис. 14. Свойства ТОЭ и ТОЭ при длительной эксплуатации: микроструктурные изменения для элемента Ni-8YSZ|8YSZ (10 мкм)|GDC|LSCF после работы в режиме электролиза в течение 9 тыс.ч (a);³⁸⁵ диффузионные процессы, происходящие на различных этапах изготовления элемента, от спекания барьерного слоя GDC до спекания катода, вносящие вклад в образование SrZrO₃ (b);³⁸⁷ 2D-карты распределения основных катионов для трех элементов (c);³⁸⁸ пути реакций, связанных с диффузией Mn-ионов (d).³⁸⁹

фазы, в процессе длительной эксплуатации возможна диффузия других катионов. Яркий пример этого представлен в работе Menzler *et al.*³⁸⁹ Авторы провели пост-эксплуатационный анализ стека ТОЭ, работавшего при температуре 700°C и плотности тока 0.5 А·см⁻² в течение ~30 тыс.ч. В результате было обнаружено образование посторонней фазы, содержащей пористые цирконий, иттрий и марганец. Посторонняя фаза росла внутри электролита и на границе раздела электролит/анод. В результате окисления марганца кислородом, оставшимся в порах электролита, образовались твердые отложения, вызывающие термомеханические напряжения, которые привели к растрескиванию электролита или отслоению катода/барьерного слоя/электролита от несущей структуры анода. Источником образования вторичной фазы, вероятно, был марганец, который мог посту-

пать из контактного слоя в результате его взаимодействия с электролитом (рис. 14,d). Однако если в элементе используется катод, изготовленный на основе LSM, то связанный с марганцем эффект ухудшения рабочих характеристик может быть более глубоким.

В заключение данного раздела следует отметить активную исследовательскую деятельность по разработке и аттестации стеков ТОЭ/ТОЭ; к настоящему времени опубликовано несколько важных работ, отражающих работу таких стеков в течение более 30 тыс.ч.^{390–395} В них показано, что, помимо влияния промежуточного слоя диоксида церия, существуют и другие проблемы химической совместимости, связанные с влиянием интерконнекторов, покрытий стеклогерметиков на эффективность и рабочие характеристики ТОЭ и ТОЭ. Очевидно, что некоторые важные аспекты

химии и электрохимии полномасштабных стеков еще предстоит выяснить.

5. Заключение

Как видно из представленного обзора, ТОТЭ и ТОЭ являются перспективными электрохимическими устройствами, отвечающими потребности эффективного преобразования химической энергии топлива в электрическую и наоборот. Согласно анализу литературы, продолжительность испытаний ТОТЭ и ТОЭ достигает нескольких тысяч часов, что является необходимым условием для их скорейшей коммерциализации в ближайшем будущем. Для обеспечения отличных рабочих характеристик твердооксидных электрохимических устройств при длительной эксплуатации необходимо решить некоторые вопросы химической совместности. Учитывая исторический аспект этой проблемы, широкое применение получили циркониевые электролиты (YSZ, ScSZ) и Sr-содержащие электроды (LSM, LSC, LSF и др.). Однако их совместная работа при высоких температурах приводит к появлению примесных фаз (таких как $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и SrZrO_3) на границе раздела электролит/электрод. Поскольку такие примеси по своей природе являются низкопроводящими ионными проводниками, они вызывают снижение рабочих характеристик ТОТЭ/ТОЭ и нарушение в работе из-за термомеханических напряжений, рис. 15.а. Одним из ключевых технологических подходов к преодолению активного взаимодействия указанных функциональных материалов является использование так называемых промежуточных слоев диоксида церия (допированного CeO_2). Однако если промежуточные слои имеют пористую форму, то накопление SrZrO_3 на границе раздела электролит/промежуточный слой все же возможно (рис. 15,б) из-за интенсивной диффузии Sr^{2+} из электрода в электролит через поверхность раздела, межзеренные границы и даже поры. Кроме того, прерывистый контакт между электролитом и промежуточным слоем является источником высоких омических потерь из-за ограниченного числа кислород-проводящих центров на этой границе. Подобные проблемы ослабевают в случае использования плотных промежуточных слоев с меньшим количеством межзеренных границ (рис. 15,с). В частности, результаты многочисленных экспериментов показали, что заметного образования примесных фаз в таких случаях не происходит. Следующий прорыв связан с уменьшением толщины промежуточных слоев с сохранением их плотного состояния. В этом случае изготовленные ТОТЭ и ТОЭ обладают отличными рабочими характеристиками не только при краткосрочной работе, но и при длительной эксплуатации, рис. 15,д. Однако для получения таких высококачественных промежуточных слоев нужны удобные, масштабируемые и рентабельные способы производства.

Рассматривая химический состав промежуточных слоев, можно отметить, что допированные самарием (SDC) или гадолинием (GDC) диоксиды церия нашли наиболее широкое применение в электрохимических ячейках на основе различных электролитных систем: классических циркониевых электролитов (YSZ, ScSZ), а также альтернативных кислород-ионных (со-допированный LaGaO_3) и протон-проводящих (допированных $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$) электролитов. Приведенный анализ литературных данных показывает, что выбор SDC или GDC для каждого конкретного случая является в основном интуитивным, поскольку преимущество одного состава над другим достоверно не подтверждено.

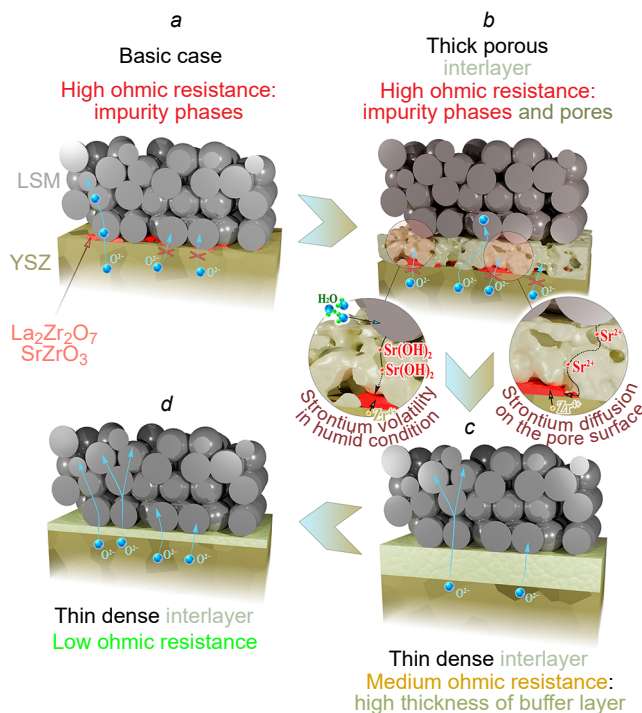


Рис. 15. Процессы, протекающие на границе раздела, обеспечивающих высокие и стабильные рабочие характеристики ТОТЭ/ТОЭ. Взаимодействие между обычными циркониевыми электролитами и Sr-содержащими электродами (а). Процессы, протекающие в электрохимических элементах с пористыми промежуточными слоями (б), плотными промежуточными слоями (с) и тонкими плотными промежуточными слоями (д).

Тем не менее, в ряде случаев состав промежуточного слоя может играть важную роль в подавлении процессов взаимной диффузии и образования нежелательных фаз. В частности, для пар электролит/электрод, в которых обе фазы содержат лантан (например, $\text{LSGM}|\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{LSGM}|\text{La}(\text{Ni},\text{Fe})\text{O}_3$, $\text{LSGM}|\text{La},\text{SrTiO}_3$), оптимальным выбором представляется La-допированный диоксид церия (LDC); для Y-содержащих пар электролит/электрод (например, $\text{YSZ}|\text{Y},\text{SrTiO}_3$, $\text{YSZ}|\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{YSZ}|\text{YBa}(\text{Co},\text{Fe})_4\text{O}_{7+\delta}$) может быть использован Y-допированный диоксид церия (YDC). Выбор LDC или YDC можно объяснить минимизацией отличия катионов в системе электролит/промежуточный слой/электрод. Помимо обеспечения химического сродства, некоторые исследователи предлагают применять Pr-содержащие промежуточные слои, которые наряду с кислород-ионной проявляют также электронную проводимость. В последнем случае происходит улучшение кинетики ORR за счет распространения электрохимически активных центров по всей поверхности промежуточного слоя.

Наряду с промежуточными слоями на основе диоксида церия, получены их аналоги на основе Bi_2O_3 , которые оказались способны подавлять межфазные реакции в ТОТЭ на основе диоксида циркония.^{396,397} Однако реальное применение Bi-содержащих оксидов ограничивается рядом проблем,^{398–400} в том числе интенсивным испарением Bi-содержащих фаз, сложностью создания плотных промежуточных слоев при пониженных температурах спекания и легким восстановлением Bi_2O_3 в восстановительных атмосферах.

Для большей объективности отметим, что в последнее время было опубликовано несколько близких по тематике

обзоров.^{401–405} На наш взгляд, настоящий обзор в сочетании с другими работами синергически охватывает все важные аспекты химии и электрохимии межфазных явлений, происходящих в твердооксидных электрохимических ячейках.

Заключительный вывод состоит в том, что цериевые промежуточные слои оказались эффективными с точки зрения устранения различных проблем химического взаимодействия в ТОТЭ и ТОЭ на основе различных кислород-ионных и протонпроводящих электролитов.

Авторы заявляют об отсутствии известного конфликта финансовых интересов, который мог бы повлиять на результаты работы, представленные в данной статье.

Работа подготовлена в рамках бюджетных планов Лаборатории водородной энергетики (Уральский федеральный университет) и Института высокотемпературной электрохимии (ИВТЭ).

6. Список сокращений

Перечень аббревиатур

DFL — diffusion layer thickness, толщина диффузионного слоя,

EDX — energy dispersive X-ray, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия,

EIS — electrochemical impedance spectroscopy, спектроскопия электрохимического импеданса,

ORR — oxygen reduction reaction, реакция восстановления кислорода,

PCOM — proton-conducting oxide material, протон-проводящий оксидный материал,

PLD — pulsed laser deposition, импульсное лазерное осаждение,

SEM — scanning electron microscopy, сканирующая электронная микроскопия,

TPB — triple phase boundary, трехфазная граница,

TEC — thermal expansion coefficient, коэффициент теплового расширения,

XRD — X-ray diffraction, рентгенофазовый метод,

TOTЭ — твердооксидный топливный элемент (solid oxide fuel cell, SOFC),

ТОЭ — твердооксидный электролизер (solid oxide electrolysis cell, SOEC).

Перечень обозначений химических соединений

BSCF — barium-strontium cobaltite-ferrites, $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, кобальтито-ферриты бария-стронция,

GDC — gadolinium-doped ceria, $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.1$ или 0.2), диоксид церия, допированный гадолинием,

LDC — lanthanum-doped ceria, $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$, диоксид церия, допированный лантаном,

LSC — lanthanum-strontium cobaltite, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, кобальтит лантана-стронция,

LSCF — lanthanum-strontium cobaltite-ferrites, $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, кобальтито-ферриты лантана-стронция,

LSGM — Mg-doped lanthanum-strontium gallates, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$, галлаты лантана-стронция, допированные магнием,

LSM — lanthanum-strontium manganite, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, манганит лантана-стронция,

LSF — lanthanum-strontium ferrite, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, феррит лантана-стронция,

LZ — $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$,

ScSZ — scandia-stabilized zirconia, диоксид циркония, стабилизированный скандием,

SDC — samarium-doped ceria, $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.1$ или 0.2), диоксид церия, допированный самарием,

SZ — SrZrO_3 ,

YSZ — yttria-stabilized zirconia, диоксид циркония, стабилизированный иттрием.

7. Литература

- L.Mathur, Y.Namgung, H.Kim, S.Song. *J. Korean Ceram. Soc.*, **60**, 614 (2023); <https://doi.org/10.1007/s43207-023-00296-3>
- M.Fallah Vostakola, H.Ozcan, R.S.El-Emam, B.Amini Horri. *Energies*, **16**, 3327 (2023) <https://doi.org/10.3390/en16083327>
- M.B.Hanif, S.Rauf, Z.U.Abadeen, K.Khan, Z.Tayyab, S.Qayyum, M.Mosialek, Z.Shao, C.Li, M.Motola. *Matter*, **6**, 1782 (2023) <https://doi.org/10.1016/j.matt.2023.04.013>
- J.Gu, X.Zhang, Y.Zhao, A.Alodhayb, Y.Sun, Y.Bu. *Mater. Chem. Front.*, **7**, 3904 (2023); <https://doi.org/10.1039/D3QM00410D>
- S.P.Filippov, A.B.Yaroslavtsev. *Russ. Chem. Rev.*, **90**, 627 (2021); <https://doi.org/10.1070/rcr5014>
- A.H.Alaedini, H.K.Tourani, M.Saidi. *J. Environ. Manag.*, **329**, 117077 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.117077>
- X.Zhang, Y.Song, G.Wang, X.Bao. *J. Energy Chem.*, **26**, 839 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.07.003>
- Y.Zheng, J.Wang, B.Yu, W.Zhang, J.Chen, J.Qiao, J.Zhang. *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 1427 (2017); <https://doi.org/10.1039/c6cs00403b>
- Y.Li, L.Zhang, B.Yu, J.Zhu, C.Wu. *Engineering*, **21**, 101 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.02.016>
- E.Teziel, A.Whitten, G.Yarema, R.Denecke, J.McEwen, E.Nikolla. *ACS Catal.*, **12**, 11456 (2022); <https://doi.org/10.1021/ACScatal.2c03398>
- W.Li, J.Luo. *Electrochem. Energ. Rev.*, **4**, 518 (2021); <https://doi.org/10.1007/s41918-021-00099-2>
- E.Antolini. *J. Energy Chem.*, **80**, 711 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.01.033>
- L.Fan, C.Li, L.van Biert, S.Zhou, A.N.Tabish, A.Mokhov, P.V.Aravind, W.Cai. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **166**, 112646 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112646>
- N.Li, B.Liu, L.Jia, D.Yan, J.Li. *J. Power Sources*, **556**, 232437 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232437>
- W.Zhang, Y.H.Hu. *Energy Sci. Eng.*, **11**, 3276 (2023); <https://doi.org/10.1002/ese3.1502>
- O.Corigliano, L.Pagnotta, P.Fragiacomo. *Sustainability*, **14**, 15276 (2022); <https://doi.org/10.3390/su142215276>
- Y.Li, Y.Pang, H.Tu, F.Torrigino, S.M.Biollaz, Z.Li, Y.Huang, X.Yin, F.Grimm, J.Karl. *Energy Convers. Manag.*, **250**, 114894 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114894>
- Y.Feng, J.Qu, Y.Zhu, B.Wu, Y.Wu, Z.Xiao, J.Liu. *Energy Convers. Manag. X*, **18**, 100350 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2023.100350>
- A.Kasaeian, M.Javidmehr, M.R.Mirzaie, L.Fereidooni. *Appl. Therm. Eng.*, **224**, 120117 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2023.120117>
- V.He, M.Gaffuri, J.Van herle, J.Schiffmann. *Energy Convers. Manag.*, **278**, 116728 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.116728>
- H.Chehrmonavari, A.Kakae, S.E.Hosseini, U.Desideri, G.Tsatsaronis, G.Floerchinger, R.Braun, A.Paykani. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **171**, 112982 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112982>
- P.Kumar, O.Singh. *Int. J. Energy Res.*, **46**, 8560 (2022); <https://doi.org/10.1002/er.7766>
- T.K.Maiti, J.Majhi, S.K.Maiti, J.Singh, P.Dixit, T.Rohilla, S.Ghosh, S.Bhushan, S.Chattopadhyay. *Environ. Sci. Pollut.*

- Res., **29**, 64489 (2022);
<https://doi.org/10.1007/s11356-022-22087-9>
24. A.O.Zhigachev, V.V.Rodaev, D.V.Zhigacheva, N.V.Lyskov, M.A.Shchukina. *Ceram. Int.*, **47**, 32490 (2021);
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.285>
 25. Z.Zakaria, S.H.Abu Hassan, N.Shaari, A.Z.Yahaya, Y.Boon Kar. *Int. J. Energy Res.*, **44**, 631 (2019);
<https://doi.org/10.1002/er.4944>
 26. J.Peng, D.Zhao, Y.Xu, X.Wu, X.Li. *Energies*, **16**, 788 (2023);
<https://doi.org/10.3390/en16020788>
 27. C.Yang, R.Guo, X.Jing, P.Li, J.Yuan, Y.Wu. *Int. J. Hydrogen Energy*, **47**, 37895 (2022);
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.240>
 28. Z.Zhou, V.K.Nadimpalli, D.B.Pedersen, V.Esposito. *Materials*, **14**, 3139 (2021);
<https://doi.org/10.3390/ma14113139>
 29. M.Khan, X.Xu, R.Knibbe, Z.Zhu. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **143**, 110918 (2021);
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110918>
 30. Y.Wang, W.Li, L.Ma, W.Li, X.Liu. *J. Mater. Sci. Technol.*, **55**, 35 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.07.026>
 31. I.Sreedhar, B.Agarwal, P.Goyal, A.Agarwal. *J. Solid State Electrochem.*, **24**, 1239 (2020);
<https://doi.org/10.1007/s10008-020-04584-4>
 32. J.Zhang, S.Ricote, P.V.Hendriksen, Y.Chen. *Adv. Funct. Mater.*, **32**, 2111205 (2022);
<https://doi.org/10.1002/adfm.202111205>
 33. D.Yang, G.Chen, L.Zhang, Z.Chen, R.Zhang, M.I.Asgar, S.Geng, P.D.Lund. *J. Power Sources*, **503**, 230070 (2021);
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230070>
 34. W.Zhang, Y.H.Hu. *Energy Sci. Eng.*, **9**, 984 (2021);
<https://doi.org/10.1002/ese3.886>
 35. H.Su, Y.H.Hu. *Chem. Eng. J.*, **402**, 126235 (2020);
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126235>
 36. R.Raza, B.Zhu, A.Rafique, M.R.Naqvi, P.Lund. *Mater. Today Energy*, **15**, 100373 (2020);
<https://doi.org/10.1016/j.mtener.2019.100373>
 37. Y.Meng, J.Gao, Z.Zhao, J.Amoroso, J.Tong, K.S.Brinkman. *J. Mater. Sci.*, **54**, 9291 (2019);
<https://doi.org/10.1007/s10853-019-03559-9>
 38. K.Wiik, C.R.Schmidt, S.Faaland, S.Shamsili, M.-A.Einarsrud, T.Grande. *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 721 (2004);
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01823.x>
 39. C.Chervin, R.S.Glass, S.M.Kauzlarich. *Solid State Ion.*, **176**, 17 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.06.004>
 40. A.Grosjean, O.Sanseau, V.Radmilovic, A.Thorel. *Solid State Ion.*, **177**, 1977 (2006);
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.04.032>
 41. J.van Roosmalen, E.H.P. Cordfunke. *Solid State Ion.*, **52**, 303 (1992); [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90177-Q](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90177-Q)
 42. G.Stochniol, E.Syskakis, A.Naoumidis. *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 929 (1995);
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08416.x>
 43. H.Mitsuyasu, K.Eguchi, H.Arai. *Solid State Ion.*, **100**, 11 (1997); [https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(97\)00343-3](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(97)00343-3)
 44. T.Tsai, S.A.Barnett. *Solid State Ion.*, **93**, 207 (1997);
[https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(96\)00524-3](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(96)00524-3)
 45. F.H.van Heuveln, H.J.M.Bouwmeester, F.P.F.van Berkel. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 126 (1997);
<https://doi.org/10.1149/1.1837374>
 46. L.Kindermann, D.Das, D.Bahadur, R.Weil, H.Nickel, K.Hilpert. *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 909 (2005);
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02921.x>
 47. H.Mitsuyasu, K.Eguchi, H.Arai. *Solid State Ion.*, **100**, 11 (1997); [https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(97\)00343-3](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(97)00343-3)
 48. J.Zhang, S.Jiang, J.G.Love, K.Foger, S.P.S.Badwal. *J. Mater. Chem.*, **8**, 2787 (1998); <https://doi.org/10.1039/a805835k>
 49. T.Ioroi, T.Hara, Y.Uchimoto, Z.Ogumi, Z.Takehara. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1999 (1998);
<https://doi.org/10.1149/1.1838589>
 50. G.Kostoglouidis, C.Ftikos. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 1707 (1998); [https://doi.org/10.1016/s0955-2219\(98\)00096-x](https://doi.org/10.1016/s0955-2219(98)00096-x)
 51. A.Mitterdorfer, L.J.Gauckler. *Solid State Ion.*, **111**, 185–218 (1998); [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00195-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00195-7)
 52. M.Keane, M.K.Mahapatra, A.Verma, P.Singh. *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 16776 (2012);
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.08.104>
 53. M.Brant, L.Dessemond. *Solid State Ion.*, **138**, 1 (2000);
[https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(00\)00769-4](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(00)00769-4)
 54. H.Uchida, S.Arisaka, M.Watanabe. *Electrochem. Solid State Lett.*, **2**, 428 (1999); <https://doi.org/10.1149/1.1390860>
 55. O.Yamamoto, Y.Takeda, R.Kanno, M.Noda. *Solid State Ion.*, **22**, 241 (1987); [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(87\)90039-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(87)90039-7)
 56. H.Uchida, S.Arisaka, M.Watanabe. *Solid State Ion.*, **135**, 347 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00465-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00465-3)
 57. H.Uchida, S.Arisaka, M.Watanabe. *J. Electrochem. Soc.*, **149**, 13 (2002); <https://doi.org/10.1149/1.1423641>
 58. M.Shiono, K.Kobayashi, T.Lannguyen, K.Hosoda, T.Kato, K.Ota, M.Dokiya. *Solid State Ion.*, **170**, 1 (2004);
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.02.018>
 59. S.Simner, J.Shelton, M.Anderson, J.Stevenson. *Solid State Ion.*, **161**, 11 (2003);
[https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(03\)00158-9](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(03)00158-9)
 60. S.Simner, J.Bonnett, N.Canfield, K.Meinhardt, J.Shelton, V.Sprenkle, J.Stevenson. *J. Power Sources*, **113**, 1 (2003);
[https://doi.org/10.1016/s0378-7753\(02\)00455-x](https://doi.org/10.1016/s0378-7753(02)00455-x)
 61. W.Zhou, R.Ran, Z.Shao. *J. Power Sources*, **192**, 231 (2009);
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.02.069>
 62. E.Magnone. *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, **7**, 064001 (2010);
<https://doi.org/10.1115/1.4001323>
 63. R.Vinoth Kumar, A.Khandale. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **156**, 111985 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111985>
 64. M.G.Sahini, B.S.Mwankemwa, N.Kanas. *Ceram. Int.*, **48**, 2948 (2022);
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.https://doi.org/10.189>
 65. Q.Zhu, T.Jin, Y.Wang. *Solid State Ion.*, **177**, 1199 (2006);
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.04.029>
 66. Z.Duan, M.Yang, A.Yan, Z.Hou, Y.Dong, Y.Chong, M.Cheng, W.Yang. *J. Power Sources*, **160**, 57 (2006);
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.01.092>
 67. Y.H.Lim, J.Lee, J.S.Yoon, C.E.Kim, H.J.Hwang. *J. Power Sources*, **171**, 79 (2007);
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.05.050>
 68. W.Kim, H.Song, J.Moon, H.Lee. *Solid State Ion.*, **177**, 3211 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.07.049>
 69. J.H.Kim, M.Cassidy, J.T.S.Irvine, J.Bae. *J. Electrochem. Soc.*, **156**, 682 (2009); <https://doi.org/10.1149/1.3110989>
 70. B.Wei, Z.Lü, W.Pan, X.Huang, Y.Zhang, W.Su. *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 13491 (2012);
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.06.102>
 71. M.Rieu, R.Sayers, M.A.Laguna-Bercero, S.J.Skinner, P.Lenormand, F.Ansart. *J. Electrochem. Soc.*, **157**, 477 (2010);
<https://doi.org/10.1149/1.3298439>
 72. N.Dai, Z.Wang, Z.Lou, Y.Yan, J.Qiao, J.Peng, K.Sun. *J. Power Sources*, **217**, 519 (2012);
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.06.035>
 73. D.Tian, Y.Yang, Y.Chen, X.Lu, B.Lin. *Mater. Res. Express*, **6**, 096310 (2019); <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab2ee8>
 74. M.V.Sandoval, C.Cárdenas, E.Capoën, C.Pirovano, P.Roussel, G.H.Gauthier. *Electrochim. Acta*, **304**, 415 (2019);
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.037>
 75. G.Chiodelli, M.Scagliotti. *Solid State Ion.*, **73**, 265 (1994);
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90043-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90043-4)
 76. F.W.Poulsen, N.van der Puil. *Solid State Ion.*, **53–56**, 777 (1992); [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90254-m](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90254-m)
 77. H.Yamamura, H.Nishino, K.Kakinuma, K.Nomura. *Solid State Ion.*, **158**, 359 (2003);
[https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(02\)00874-3](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(02)00874-3)
 78. C.Brugnoni. *Solid State Ion.*, **76**, 177 (1995);
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)00299-8](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)00299-8)

79. T.Hagiwara, H.Yamamura, K.Nomura, M.Igawa. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **121**, 205 (2013); <https://doi.org/10.2109/jcersj2.121.205>
80. J.Labrincha, J.Frade, F.Marques. *Solid State Ion.*, **99**, 33 (1997); [https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(97\)00198-7](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(97)00198-7)
81. J.A.Díaz-Guillén, M.R.Díaz-Guillén, J.M.Almanza, A.F.Fuentes, J.Santamaria, C.León. *J. Phys. Condens. Matter*, **19**, 356212 (2007); <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/35/356212>
82. N.P.Suriyayothin. Doctoral Thesis in Materials Science, Engineering, Oregon Health & Science University, Oregon, USA, 1984
83. A.Pavlovich, A.Pankratov, L.Dunyushkina. *Membranes*, **13**, 663 (2023); <https://doi.org/10.3390/membranes13070663>
84. L.Dunyushkina, A.Khaliullina, A.Meshcherskikh, A.Pankratov, D.Osinkin. *Materials*, **12**, 1258 (2019); <https://doi.org/10.3390/ma12081258>
85. J.Nielsen, M.Mogensen. *Solid State Ion.*, **189**, 74 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.02.019>
86. K.Chen, S.Liu, N.Ai, M.Koyama, S.P.Jiang. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 31308 (2015); <https://doi.org/10.1039/c5cp05065k>
87. P.A.Connor, X.Yue, C.D.Savaniu, R.Price, G.Triantafyllou, M.Cassidy, G.Kerherve, D.J.Payne, R.C.Maher, L.F.Cohen, R.I.Tomov, B.A.Glowacki, R.V.Kumar, J.T.S.Irvine. *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1800120 (2018); <https://doi.org/10.1002/aenm.201800120>
88. M.Khan, X.Xu, R.Knibbe, Z.Zhu. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **143**, 110918 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110918>
89. S.Vafaenezhad, A.R.Hanifi, M.A.Laguna-bercero, T.H.Etsell, P.Sarkar. *Mater. Futur.*, **1**, 042101 (2022); <https://doi.org/10.1088/2752-5724/ac88e7>
90. E.Filonova, E.Pikalova. *Materials*, **16**, 4967 (2023); <https://doi.org/10.3390/ma16144967>
91. Y.Li, W.Zhang, Y.Zheng, J.Chen, B.Yu, Y.Chen, M.Liu. *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 6345 (2017); <https://doi.org/10.1039/c7cs00120g>
92. B.Koo, K.Kim, J.K.Kim, H.Kwon, J.W.Han, W.Jung. *Joule*, **2**, 1476 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.07.016>
93. K.Chen, S.P.Jiang. *Electrochem. Energ. Rev.*, **3**, 730 (2020); <https://doi.org/10.1007/s41918-020-00078-z>
94. S.D.Saffian, N.I.Abd malek, Z.Jamil, S.Lee, C.Tseng, N.Osman. *Int. J. Energy Res.*, **46**, 7101 (2022); <https://doi.org/10.1002/er.7733>
95. T.Horita. *Ceram. Int.*, **47**, 7293 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.082>
96. L.Zhou, J.H.Mason, W.Li, X.Liu. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **134**, 110320 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110320>
97. F.Wang, H.Kishimoto, T.Ishiyama, K.Develos-bagarinao, K.Yamaji, T.Horita, H.Yokokawa. *J. Power Sources*, **478**, 228763 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228763>
98. Z.Yang, M.Guo, N.Wang, C.Ma, J.Wang, M.Han. *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 24948 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.057>
99. E.V.Tsipis, V.V.Kharton. *J. Solid State Electrochem.*, **12**, 1039 (2007); <https://doi.org/10.1007/s10008-007-0468-0>
100. N.Mahato, A.Banerjee, A.Gupta, S.Omar, K.Balani. *Prog. Mater. Sci.*, **72**, 141 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.001>
101. E.V.Tsipis, V.V.Kharton. *J. Solid State Electrochem.*, **12**, 1367 (2008); <https://doi.org/10.1007/s10008-008-0611-6>
102. H.Zhou, D.Yi, Z.Yu, L.Xiao. *J. Alloys Compd.*, **438**, 217 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.005>
103. T.Hagiwara, K.Nomura, H.Kageyama. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **125**, 65 (2017); <https://doi.org/10.2109/jcersj2.16248>
104. S.Yamazaki, T.Yamashita, T.Matsui, T.Nagasaki. *J. Nucl. Mater.*, **294**, 183 (2001); [https://doi.org/10.1016/s0022-3115\(01\)00464-0](https://doi.org/10.1016/s0022-3115(01)00464-0)
105. H.Lehmann, D.Pitzer, G.Pracht, R.Vassen, D.Stöver, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2003**, **86**, 1338 (2003); <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03473.x>
106. W.Ma, D.E.Mack, R.Vaßen, D.Stöver, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 2630 (2008); <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02472.x>
107. S.Hasegawa, T.Sugimoto, T.Hashimoto. *Solid State Ion.*, **181**, 1091 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.06.035>
108. A.Hessler-wyser, Z.Wuillemin, J.A.Schuler, A.Faes, J.Van herle. *J. Mater. Sci.*, **46**, 4532 (2011); <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5347-5>
109. K.Chen, S.P.Jiang. *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 10541 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.103>
110. P.Hjalmarsson, X.Sun, Y.Liu, M.Chen. *J. Power Sources*, **223**, 349 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.08.063>
111. A.Mahata, P.Datta, R.N.Basu. *J. Alloys Compd.*, **627**, 244 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.230>
112. Y.Zhang, R.Knibbe, J.Sunarro, Y.Zhong, W.Zhou, Z.Shao, Z.Zhu. *Adv. Mater.*, **29**, 1700132 (2017); <https://doi.org/10.1002/adma.201700132>
113. E.Filonova, D.Medvedev. *Nanomaterials*, **12**, 1991 (2022); <https://doi.org/10.3390/nano12121991>
114. S.Y.Istomin, N.V.Lyskov, G.N.Mazo, E.V.Antipov. *Russ. Chem. Rev.*, **90**, 644 (2021); <https://doi.org/10.1070/rcr4979>
115. J.Zamudio-García, L.Caizán-Juanarena, J.M.Porrás-Vázquez, E.R.Losilla, D.Marrero-López. *J. Power Sources*, **520**, 230852 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230852>
116. M.Feng, J.B.Goodenough, K.Huang, C.Milliken. *J. Power Sources*, **63**, 47 (1996); [https://doi.org/10.1016/s0378-7753\(96\)02441-x](https://doi.org/10.1016/s0378-7753(96)02441-x)
117. K.Huang, R.Tichy, J.B.Goodenough, C.Milliken, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 2581 (2005); <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02664.x>
118. X.Zhang, S.Ohara, R.Maric, K.Mukai, T.Fukui, H.Yoshida, M.Nishimura, T.Inagaki, K.Miura. *J. Power Sources*, **83**, 170 (1999); [https://doi.org/10.1016/s0378-7753\(99\)00293-1](https://doi.org/10.1016/s0378-7753(99)00293-1)
119. K.Hwang, M.Jang, M.K.Kim, S.H.Lee, T.H.Shin. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **41**, 2674 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.11.036>
120. M.Enoki, J.Yan, H.Matsumoto, T.Ishihara. *Solid State Ion.*, **177**, 2053 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.01.015>
121. S.Sydyknazar, V.Cascos, L.Troncoso, A.L.Larralde, M.T.Fernández-díaz, J.A.Alonso. *Materials*, **12**, 1957 (2019); <https://doi.org/10.3390/ma12121957>
122. X.Yang, X.Han, T.He, Y.Du. *ECS Trans.*, **78**, 543 (2017); <https://doi.org/10.1149/07801.0543ecst>
123. B.Politov, E.Antonova, E.Tropin, D.Osinkin, A.Suntsov, V.Kozhevnikov. *Renew. Energy*, **206**, 872 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.02.070>
124. L.Zhang, X.Li, L.Zhang, H.Cai, J.Xu, L.Wang, W.Long. *Solid State Sci.*, **91**, 126 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.03.023>
125. D.Osinkin, N.Bogdanovich. *Membranes*, **13**, 603 (2023); <https://doi.org/10.3390/membranes13060603>
126. S.Wang, F.Jin, L.Li, R.Li, B.Qu, T.He. *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 4465 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.015>
127. F.Jin, L.Li, T.He. *J. Power Sources*, **273**, 591 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.147>
128. E.Antipinskaya, B.Politov, D.Osinkin, A.Suntsov, V.Kozhevnikov. *Electrochim. Acta*, **365**, 137372 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137372>
129. B.Niu, C.Lu, W.Yi, S.Luo, X.Li, X.Zhong, X.Zhao, B.Xu. *Appl. Catal. B Environ.*, **270**, 118842 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118842>
130. Q.Zhou, L.Qu, T.Zhang, Y.He, C.Zhao, M.Wang, T.Wei, Y.Zhang. *J. Alloys Compd.*, **824**, 153967 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153967>
131. X.Liu, D.Han, Y.Zhou, X.Meng, H.Wu, J.Li, F.Zeng, Z.Zhan. *J. Power Sources*, **246**, 457 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.07.111>

132. W.He, X.Wu, F.Dong, M.Ni. *J. Power Sources*, **363**, 16 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.059>
133. E.Filonova, A.Gilev, L.Skutina, A.Vylkov, D.Kuznetsov, V.Shur. *Solid State Ion.*, **314**, 112 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.11.019>
134. J.Zhou, Y.Chen, G.Chen, K.Wu, Y.Cheng. *J. Alloys Compd.*, **647**, 778 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.261>
135. E.Filonova, A.Dmitriev, P.Pikalov, D.Medvedev, E.Pikalova. *Solid State Ion.*, **262**, 365 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.11.036>
136. Y.Hou, L.Wang, L.Bian, N.Chen, K.Chou. *Electrochim. Acta*, **292**, 540 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.190>
137. F.J.Garcia-Garcia, Y.Tang, F.J.Gotor, M.J.Sayagués. *Materials*, **13**, 1366 (2020); <https://doi.org/10.3390/ma13061366>
138. L.dos Santos-Gómez, L.León-Reina, J.Porras-Vázquez, E.Losilla, D.Marrero-López. *Solid State Ion.*, **239**, 1 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.03.005>
139. L.Zhao, K.Chen, Y.Liu, B.He. *J. Power Sources*, **342**, 313 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.066>
140. B.Niu, F.Jin, J.Liu, Y.Zhang, P.Jiang, T.Feng, B.Xu, T.He. *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 20404 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.023>
141. J.Zhou, G.Chen, K.Wu, Y.Cheng. *J. Power Sources*, **270**, 418 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.163>
142. P.Zhang, G.Guan, D.S.Khaerudini, X.Hao, M.Han, Y.Kasai, K.Sasagawa, A.Abudula. *J. Power Sources*, **248**, 163 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.077>
143. Y.Tao, Y.Zhou, W.Li, J.Shao, L.Bai, X.Liu. *J. Alloys Compd.*, **741**, 1091 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.167>
144. A.S.Nesaraj, M.Kumar, I.Arul raj, I.Radhakrishna, R.Pattabiraman. *J. Iran. Chem. Soc.*, **4**, 89 (2007); <https://doi.org/10.1007/bf03245807>
145. A.Tarancón, J.Peña-Martínez, D.Marrero-López, A.Morata, J.Ruiz-Morales, P.Núñez. *Solid State Ion.*, **179**, 2372 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.09.016>
146. T.Chen, Y.Zhou, C.Yuan, M.Liu, X.Meng, Z.Zhan, C.Xia, S.Wang. *J. Power Sources*, **269**, 812 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.073>
147. E.Y.Pikalova, D.A.Medvedev, A.F.Khasanov. *Phys. Solid State*, **59**, 694 (2017); <https://doi.org/10.1134/s1063783417040187>
148. E.Pikalova, A.Kolchugin, N.Bogdanovich, D.Medvedev, J.Lyagaeva, L.Vedmid', M.Ananyev, S.Plaksin, A.Farlenkov. *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 13612 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.023>
149. W.Kuncewicz-Kupczyk, D.Kobertz, M.Miller, L.Singheiser, K.Hilpert. *J. Electrochem. Soc.*, **148**, 276 (2001); <https://doi.org/10.1149/1.1370967>
150. J.Xu, X.Li, F.Lu, H.Fu, C.M.Brown, X.Kuang. *J. Solid State Chem.*, **230**, 309 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.07.020>
151. K.Huang, R.S.Tichy, J.B.Goodenough. *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 2565 (2005); <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02662.x>
152. D.J.L.Brett, A.Atkinson, N.P.Brandon, S.J.Skinner. *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 1568 (2008); <https://doi.org/10.1039/b612060c>
153. E.Fabbri, L.Bi, D.Pergolesi, E.Traversa. *Adv. Mater.*, **24**, 195 (2011); <https://doi.org/10.1002/adma.201103102>
154. S.Anirban, A.Dutta. *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 25139 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.119>
155. M.Coduri, S.Checchia, M.Longhi, D.Ceresoli, M.Scavini. *Front. Chem.*, **6**, 00526 (2018); <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00526>
156. N.Jaiswal, K.Tanwar, R.Suman, D.Kumar, S.Upadhyay, O.Parkash. *J. Alloys Compd.*, **781**, 984 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.015>
157. Y.Zhang, J.Liu, M.Singh, E.Hu, Z.Jiang, R.Raza, F.Wang, J.Wang, F.Yang, B.Zhu. *Nano Micro Lett.*, **12**, 178 (2020); <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00518-x>
158. Y.Ling, X.Wang, Z.Ma, K.Wei, Y.Wu, M.Khan, K.Zheng, S.Shen, S.Wang. *J. Mater. Sci.*, **55**, 1 (2019); <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03876-z>
159. E.Y.Pikalova, E.G.Kalinina. *Russ. Chem. Rev.*, **90**, 703 (2021); <https://doi.org/10.1070/rcr4966>
160. D.A.Medvedev, J.G.Lyagaeva, E.V.Gorbova, A.K.Demin, P.Tsiakaras. *Progr. Mater. Sci.*, **75**, 38 (2016); <https://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.08.001>
161. E.Pikalova, A.Murashkina, V.Maragou, A.Demin, V.Strekalovsky, P.Tsiakaras. *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 6175 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.132>
162. H.Hayashi, M.Kanoh, C.J.Quan, H.Inaba, S.Wang, M.Dokiya, H.Tagawa. *Solid State Ion.*, **2000**, **132**, 227 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00646-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00646-9)
163. S.Chavan, M.Mathews, A.Tyagi. *Mater. Res. Bull.*, **40**, 1558 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.04.014>
164. E.Pikalova, V.Maragou, A.Demina, A.Demin, P.Tsiakaras. *J. Power Sources*, **181**, 199 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.003>
165. S.S.Hashim, F.Liang, W.Zhou, J.Sunarso. *ChemElectroChem*, **6**, 3549 (2019); <https://doi.org/10.1002/celec.201900391>
166. R.Li, C.Zhang, J.Liu, J.Zhou, L.Xu. *Mater. Res. Express*, **6**, 102006 (2019); <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab4303>
167. P.Kaur, K.Singh. *Ceram. Int.*, **46**, 5521 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.066>
168. C.Ni, J.Zhou, Z.Zhang, S.Li, J.Ni, K.Wu, J.T.S.Irvine. *Energy Environ. Sci.*, **14**, 6287 (2021); <https://doi.org/10.1039/d1ee01420j>
169. A.P.Tarutin, J.G.Lyagaeva, D.A.Medvedev, L.Bi, A.A.Yaremchenko. *J. Mater. Chem.*, **9**, 154 (2021); <https://doi.org/10.1039/d0ta08132a>
170. A.I.Klyndyuk, E.A.Chizhova, D.S.Kharytonau, D.A.Medvedev. *Materials*, **15**, 141 (2021); <https://doi.org/10.3390/ma15010141>
171. L.Skutina, E.Filonova, D.Medvedev, A.Maignan. *Materials*, **14**, 1715 (2021); <https://doi.org/10.3390/ma14071715>
172. M.Bilal Hanif, M.Motola, S.Qayyum, S.Rauf, A.Khalid, C.-J.Li, C.-X.Li. *Chem. Eng. J.*, **428**, 132603 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132603>
173. N.M.Porotnikova, D.A.Osinkin, *Eelectrochem. Mater. Technol.*, **1**, 20221003 (2022); <https://doi.org/10.15826/elmattech.2022.1.003>
174. F.Marques, L.M.Navarro. *Solid State Ion.*, **100**, 29 (1997); [https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(97\)00261-0](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(97)00261-0)
175. A.Tsoga, A.Gupta, A.Naoumidis, D.Skarmoutsos, P.Nikolopoulos. *Ionics*, **4**, 234 (1998); <https://doi.org/10.1007/bf02375951>
176. Y.Mishima, H.Mitsuyasu, M.Ohtaki, K.Eguchi. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1004 (1998); <https://doi.org/10.1149/1.1838378>
177. A.Tsoga, A.Gupta, D.Stöver. *Ionics*, **5**, 175 (1999); <https://doi.org/10.1007/bf02375837>
178. D.Myung, J.Hong, K.Yoon, B.Kim, H.Lee, J.Lee, J.Son. *J. Power Sources*, **206**, 91 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.117>
179. M.Liu, F.Uba, Y.Liu. *J. Am. Ceram. Soc.*, **103**, 5325 (2020); <https://doi.org/10.1111/jace.17203>
180. I.Zvonareva, X.Fu, D.Medvedev, Z.Shao. *Energy Environ. Sci.*, **15**, 439 (2022); <https://doi.org/10.1039/d1ee03109k>
181. X.Zhang, M.Robertson, C.Decès-petit, Y.Xie, R.Hui, W.Qu, O.Kesler, R.Maric, D.Ghosh. *J. Power Sources*, **175**, 800 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007> <https://doi.org/10.021>
182. T.L.Nguyen, T.Kato, K.Nozaki, T.Honda, A.Negishi, K.Kato, Y.Iimura. *J. Electrochem. Soc.*, **153**, 1310 (2006); <https://doi.org/10.1149/1.2198148>
183. H.Noh, J.Son, H.Lee, J.Park, H.Lee, J.Lee. *Fuel Cells*, **10**, 1057 (2010); <https://doi.org/10.1002/fuce.201000009>

184. Y.Kim, P.Kim-lohsoontorn, J.Bae. *J. Power Sources*, **195**, 6420 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.03.095>
185. Z.Lu, X.Zhou, D.Fisher, J.Templeton, J.Stevenson, N.Wu, A.Ignatiev, *Electrochem. Commun.*, **12**, 179 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.11.015>
186. W.Wu, X.Wang, Z.Liu, Z.Zhao, D.Ou, B.Tu, M.Cheng. *Fuel Cells*, **14**, 171 (2014); <https://doi.org/10.1002/fuce.201300158>
187. K.M.Paciejewska, Y.Yu, S.Kühn, A.Weber, M.Kleber. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **123**, 171 (2015); <https://doi.org/10.2109/jcersj2.123.171>
188. H.Choi, Y.Na, D.Seo, S.Woo, S.Kim. *Ceram. Int.*, **42**, 545 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.143>
189. X.Zhou, Z.Lu, J.Templeton, J.W.Stevenson. *ECs Trans.*, **68**, 2453 (2015); <https://doi.org/10.1149/06801.2453ecst>
190. S.J.Kim, S.W.Kim, Y.M.Park, K.J.Kim, G.M.Choi. *Solid State Ion.*, **295**, 25 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.07.007>
191. C.Nicollet, J.Waxin, T.Dupeyron, A.Flura, J.Heintz, J.P.Ouweltjes, P.Piccardo, A.Rougier, J.Grenier, J.Bassat. *J. Power Sources*, **372**, 157 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.10.064>
192. R.A.Budiman, T.Yamaguchi, T.Ishiyama, K.Develos-bagarinao, K.Yamaji, H.Kishimoto. *Mater. Lett.*, **309**, 131419 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131419>
193. N.Sakai, H.Kishimoto, K.Yamaji, T.Horita, M.E.Brito, H.Yokokawa. *J. Electrochem. Soc.*, **154**, 1331 (2007); <https://doi.org/10.1149/1.2789801>
194. J.C.De Vero, K.Develos-Bagarinao, H.Kishimoto, T.Ishiyama, K.Yamaji, T.Horita, H.Yokokawa. *J. Electrochem. Soc.*, **163**, 1463 (2016); <https://doi.org/10.1149/2.0021614jes>
195. J.C.De vero, K.Develos-Bagarinao, H.Matsuda, H.Kishimoto, T.Ishiyama, K.Yamaji, T.Horita, H.Yokokawa. *Solid State Ion.*, **314**, 165 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.https://doi.org/10.023>
196. N.W.Kwak, D.Lim, S.J.Jeong, P.Byeon, S.Chung, W.Jung. *Adv. Mater. Interfaces*, **7**, 2000688 (2020); <https://doi.org/10.1002/admi.202000688>
197. J.C.De vero, K.Develos-Bagarinao, T.Ishiyama, H.Kishimoto, K.Yamaji, T.Horita, H.Yokokawa. *J. Electrochem. Soc.*, **165**, 1340 (2018); <https://doi.org/10.1149/2.0941816jes>
198. X.Yin, L.Bencze, V.Motalov, R.Spatschek, L.Singheiser. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **15**, 380 (2017); <https://doi.org/10.1111/ijac.12809>
199. E.Bucher, W.Sitte. *Solid State Ion.*, **192**, 480 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.01.006>
200. Z.Lu, S.Darvish, J.Hardy, J.Templeton, J.Stevenson, Y.Zhong. *J. Electrochem. Soc.*, **164**, 3097 (2017); <https://doi.org/10.1149/2.0141710jes>
201. P.Hjalmarsson, M.Søgaard, M.Mogensen. *Solid State Ion.*, **179**, 1422 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.11.010>
202. F.Tietz, A.Mai, D.Stöver. *Solid State Ion.*, **179**, 1509 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.11.037>
203. K.Kim, B.Kim, J.Son, J.Kim, H.Lee, J.Lee, J.Moon. *Solid State Ion.*, **177**, 2155 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.02.011>
204. D.Osinkin. *J. Electroanal. Chem.*, **927**, 116999 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116999>
205. K.Huang, J.Wan, J.B.Goodenough. *J. Electrochem. Soc.*, **148**, 788 (2001); <https://doi.org/10.1149/1.1378289>
206. H.Eba, C.Anzai, S.Ootsuka. *Mater. Trans.*, **59**, 244 (2018); <https://doi.org/10.2320/matertrans.m2017257>
207. S.Kumar, A.Chakraborty, S.Kobi, P.Gopalan, T.R.S.Prasanna. *J. Am. Ceram. Soc.*, **105**, 3625 (2022); <https://doi.org/10.1111/jace.18352>
208. L.Wang, C.Li, C.Li, G.Yang. *Electrochim. Acta*, **275**, 208 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.101>
209. D.Xu, X.Liu, D.Wang, G.Yi, Y.Gao, D.Zhang, W.Su. *J. Alloys Compd.*, **429**, 292 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.04.009>
210. M.Morales, J.Roa, J.Tartaj, M.Segarra. *J. Power Sources*, **216**, 417 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.05.076>
211. J.Lee, K.N.Kim, J.S.J.Kim, B.Kim, H.Lee, J.Moon. *J. Mater. Sci.*, **42**, 1866 (2007); <https://doi.org/10.1007/s10853-006-1315-x>
212. Z.Bi, B.Yi, Z.Wang, Y.Dong, H.Wu, Y.She, M.Cheng. *Electrochem. Solid State Lett.*, **7**, 105 (2004); <https://doi.org/10.1149/1.1667016>
213. W.Guo, J.Liu, Y.Zhang. *Electrochim. Acta*, **53**, 4420 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.01.039>
214. J.Hong, T.Inagaki, S.Ida, T.Ishihara. *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 14632 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.08.046>
215. Y.Lin, S.A.Barnett. *Electrochem. Solid State Lett.*, **9**, 285 (2006); <https://doi.org/10.1149/1.2191132>
216. J.Wan, J.Yan, J.B.Goodenough. *J. Electrochem. Soc.*, **152**, 1511 (2005); <https://doi.org/10.1149/1.1943587>
217. S.Wang, H.Lu, Y.Hsu, P.Jasinski. *Int. J. Hydrogen Energy*, **47**, 5429 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.132>
218. T.Zhu, D.E.Fowler, K.R.Poepfelmeier, M.Han, S.A.Barnett. *J. Electrochem. Soc.*, **163**, 952 (2016); <https://doi.org/10.1149/2.1321608jes>
219. X.Lu, Y.Yang, Y.Ding, Y.Chen, Q.Gu, D.Tian, W.Yu, B.Lin. *Electrochim. Acta*, **227**, 33 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.170>
220. B.Niu, F.Jin, L.Zhang, P.Shen, T.He. *Electrochim. Acta*, **263**, 217 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.062>
221. B.Niu, F.Jin, T.Feng, L.Zhang, Y.Zhang, T.He. *Electrochim. Acta*, **270**, 174 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.085>
222. D.Marrero-López, J.Peña-Martínez, J.Ruiz-Morales, M.Gabás, P.Núñez, M.Aranda, J.Ramos-Barrado. *Solid State Ion.*, **180**, 217 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2009.11.005>
223. A.Gilev, E.Kiselev, V.Cherepanov. *Solid State Ion.*, **339**, 115001 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115001>
224. O.Ben Mya, L.dos Santos-Gómez, J.Porrás-Vázquez, M.Omari, J.Ramos-Barrado, D.Marrero-López. *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 23160 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.150>
225. L.Zhang, Q.Zhou, Q.He, T.He. *J. Power Sources*, **195**, 6356 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.04.021>
226. M.Chen, S.Paulson, V.Thangadurai, V.Birss. *J. Power Sources*, **236**, 68 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.02.024>
227. S.Choi, S.Sengodan, S.Park, Y.Ju, J.Kim, J.Hyodo, H.Y.Jeong, T.Ishihara, J.Shin, G.Kim. *J. Mater. Chem. A*, **4**, 1747 (2016); <https://doi.org/10.1039/c5ta08878j>
228. F.Liu, L.Zhang, G.Huang, B.Niu, X.Li, L.Wang, J.Zhao, Y.Jin. *Electrochim. Acta*, **255**, 118 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.157>
229. C.Lu, B.Niu, S.Yu, W.Yi, S.Luo, B.Xu, Y.Ji. *Electrochim. Acta*, **323**, 134857 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134857>
230. R.Martínez-Coronado, J.Alonso, M.Fernández-Díaz. *J. Power Sources*, **258**, 76 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.02.031>
231. R.Martínez-Coronado, J.Alonso, A.Aguadero, M.Fernández-díaz. *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 4067 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.149>
232. V.Cascos, L.Troncoso, J.Alonso, M.Fernández-Díaz. *Renew. Energy*, **111**, 476 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.023>
233. Z.Du, H.Zhao, C.Yang, Y.Shen, C.Yan, Y.Zhang. *J. Power Sources*, **274**, 568 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.https://doi.org/10.062>
234. Z.Xie, H.Zhao, Z.Du, T.Chen, N.Chen. *J. Phys. Chem. C*, **118**, 18853 (2014); <https://doi.org/10.1021/jp502503e>
235. Y.Zhang, B.Niu, X.Hao, Y.Wang, J.Liu, P.Jiang, T.He. *Electrochim. Acta*, **370**, 137807 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.137807>
236. Q.Zhou, C.Yuan, D.Han, T.Luo, J.Li, Z.Zhan. *Electrochim. Acta*, **133**, 453 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.104>

237. D.Vignesh, E.Rout. *Energy Fuels*, **37**, 3428 (2023); <https://doi.org/10.1021/ACS.energyfuels.2c03926>
238. M.Shahid. *Ionics*, **28**, 3583 (2022); <https://doi.org/10.1007/s11581-022-04629-w>
239. J.Cao, Y.Ji, Z.Shao. *Energy Environ. Sci.*, **15**, 2200 (2022); <https://doi.org/10.1039/d2ee00132b>
240. B.Liu, Ch.Liu, X.Zou, D.Yana, J.Lia, L.Jia, *Russ. Chem. Rev.*, **91**, RCR5063 (2022); <https://doi.org/10.57634/RCR5063>
241. W.Bian, W.Wu, B.Wang, W.Tang, M.Zhou, C.Jin, H.Ding, W.Fan, Y.Dong, J.Li, D.Ding. *Nature*, **604**, 479 (2022); <https://doi.org/10.1038/s41586-022-04457-y>
242. F.Liu, H.Deng, H.Ding, P.Kazempour, B.Liu, C.Duan. *Joule*, **7**, 1308 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.joule.2023.05.009>
243. Z.Ma, Q.Ye, B.Zhang, W.Yang, F.Dong, M.Ni, Z.Lin. *Adv. Funct. Mater.*, **32**, 2209054 (2022); <https://doi.org/10.1002/adfm.202209054>
244. A.V.Kasyanova, I.A.Zvonareva, N.A.Tarasova, L.Bi, D.A.Medvedev, Z.Shao. *Mater. Reports Energy*, **2**, 100158 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.matre.2022.100158>
245. H.Su, Y.H.Hu. *Energy Sci. Eng.*, **10**, 1706 (2021); <https://doi.org/10.1002/ese3.1010>
246. S.Biswas, G.Kaur, G.Paul, S.Giddey. *Int. J. Hydrogen Energy*, **48**, 12541 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.307>
247. M.Wang, C.Su, Z.Zhu, H.Wang, L.Ge. *Compos. Part B, Eng.*, **238**, 109881 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.109881>
248. N.N.M.Tahir, N.A.Baharuddin, A.A.Samat, N.Osman, M.R.Somalu. *J. Alloys Compd.*, **894**, 162458 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162458>
249. G.C.Mather, D.Muñoz-Gil, J.Zamudio-García, J.M.Porras-Vázquez, D.Marrero-López, D.Pérez-coll. *Appl. Sci.*, **11**, 5363 (2021); <https://doi.org/10.3390/app11125363>
250. A.P.Tarutin, E.A.Filonova, S.Ricote, D.A.Medvedev, Z.Shao. *Sustain. Energy Technol. Assessments*, **57**, 103185 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.seta.2023.103185>
251. Q.Wang, S.Ricote, M.Chen. *Electrochim. Acta*, **446**, 142101 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142101>
252. A.V.Kasyanova, L.R.Tarutina, A.O.Rudenko, J.G.Lyagaeva, D.A.Medvedev. *Russ. Chem. Rev.*, **89**, 667 (2020); <https://doi.org/10.1070/rcr4928>
253. J.Tolchard, T.Grande. *Solid State Ion.*, **178**, 593 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.01.018>
254. J.Lyagaeva, D.Medvedev, E.Pikalova, S.Plaksin, A.Brouzgov, A.Demin, P.Tsiakaras. *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 1715 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.248>
255. P.S.Mahadik, A.N.Shirsat, B.Saha, N.Sitapure, D.Tyagi, S.Varma, B.N.Wani, S.R.Bharadwaj. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **137**, 1857 (2019); <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08082-2>
256. A.P.Tarutin, M.Y.Gorshkov, I.N.Bainov, G.K.Vdovin, A.I.Vylkov, J.G.Lyagaeva, D.A.Medvedev. *Ceram. Int.*, **46**, 24355 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.217>
257. A.P.Tarutin, N.A.Danilov, A.A.Kalinin, A.A.Murashkina, D.A.Medvedev. *Int. J. Hydrogen Energy*, **48**, 22531 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.175>
258. Y.Lin, R.Ran, Y.Zheng, Z.Shao, W.Jin, N.Xu, J.Ahn. *J. Power Sources*, **180**, 15 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.044>
259. L.Q.Le, C.H.Hernandez, R.O'hayre, N.P.Sullivan. *ECS Meet. Abstr.*, **MA2020-02**, 2639 (2020); <https://doi.org/10.1149/ma2020-02402639mtgabs>
260. L.Q.Le, C.H.Hernandez, M.H.Rodriguez, L.Zhu, C.Duan, H.Ding, R.P.O'hayre, N.P.Sullivan. *J. Power Sources*, **482**, 228868 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228868>
261. L.Q.Le, C.Meisel, C.H.Hernandez, J.Huang, Y.Kim, R.O'hayre, N.P.Sullivan. *J. Power Sources*, **537**, 231356 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231356>
262. Z.Pan, C.Duan, T.Pritchard, A.Thatte, E.White, R.Braun, R.O'hayre, N.P.Sullivan. *Appl. Catal. B Environ.*, **307**, 121196 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121196>
263. T.H.Santos, J.P.Grilo, F.J.Loureiro, D.P.Fagg, F.C.Fonseca, D.A.Macedo. *Ceram. Int.*, **44**, 2745 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.009>
264. S.Preethi, M.Abhiroop, K.Suresh Babu. *Ceram. Int.*, **45**, 5819 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.251>
265. X.Hao, Y.Liu, Z.Wang, J.Qiao, K.Sun. *J. Power Sources*, **210**, 86 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.006>
266. C.Fu, Q.Liu, S.Chan, X.Ge, G.Pasciak. *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 11200 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.049>
267. S.Le, S.Zhu, X.Zhu, K.Sun. *J. Power Sources*, **222**, 367 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.08.020>
268. A.Tsoga, A.Naoumidis, A.Gupta, D.Stöver. *Mater. Sci. Forum*, **308–311**, 794 (1999); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.308-311.794>
269. A.Tsoga, A.Gupta, A.Naoumidis, P.Nikolopoulos. *Acta Materialia*, **48**, 4709 (2000); [https://doi.org/10.1016/s1359-6454\(00\)00261-5](https://doi.org/10.1016/s1359-6454(00)00261-5)
270. C.Lenser, H.Jeong, Y.J.Sohn, N.Russner, O.Guillon, N.H.Menzler. *J. Am. Ceram. Soc.*, **101**, 739 (2018); <https://doi.org/10.1111/jace.15214>
271. H.Xu, K.Cheng, M.Chen, L.Zhang, K.Brodersen, Y.Du. *J. Power Sources*, **441**, 227152 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227152>
272. J.Chou, Y.Inoue, T.Kawabata, J.Matsuda, S.Taniguchi, K.Sasaki. *J. Electrochem. Soc.*, **165**, 959 (2018); <https://doi.org/10.1149/2.055181jjes>
273. F.Wang, M.Nishi, M.E.Brito, H.Kishimoto, K.Yamaji, H.Yokokawa, T.Horita. *J. Power Sources*, **258**, 281 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.02.046>
274. F.Wankmüller, J.Szász, J.Joos, V.Wilde, H.Störmer, D.Gerthsen, E.Ivers-Tiffée. *J. Power Sources*, **360**, 399 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.06.008>
275. W.Yu, S.Ji, G.Y.Cho, S.Noh, W.H.Tanveer, J.An, S.W. Cha, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **33**, 01A145 (2015); <https://doi.org/10.1116/1.4904206>
276. Y.Wang, C.Jia, Z.Lyu, M.Han, J.Wu, Z.Sun, F.Iguchi, K.Yashiro, T.Kawada. *J. Materiomics*, **8**, 347 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2021.09.001>
277. H.V.P.Nguyen, J.S.Hardy, C.A.Coyle, Z.Lu, J.W.Stevenson. *ECS Trans.*, **75**, 107 (2017); <https://doi.org/10.1149/07542.0107ecst>
278. L.Bouleau, N.Coton, P.Coquoz, R.Ihringer, A.Billard, P.Briois. *Crystals*, **10**, 759 (2020); <https://doi.org/10.3390/cryst10090759>
279. N.Coppola, P.Polverino, G.Carapella, R.Ciancio, P.Rajak, M.Dario, F.Martinelli, L.Maritato, C.Pianese. *Materials*, **14**, 5826 (2021); <https://doi.org/10.3390/ma14195826>
280. D.Szymczewska, A.Chrzan, J.Karczewski, S.Molin, P.Jasinski. *Surf. Coatings Technol.*, **313**, 168 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.066>
281. J.Exner, H.Pöpke, F.Fuchs, J.Kita, R.Moos. *Materials*, **11**, 2072 (2018); <https://doi.org/10.3390/ma11112072>
282. G.Wang, C.Jia, Z.Sun, M.Chen, M.Han. *ECS Trans.*, **91**, 1149 (2019); <https://doi.org/10.1149/09101.1149ecst>
283. W.Yu, S.Lee, I.Choi, W.Jeong, G.Y.Cho, S.W.Cha. *Ceram. Int.*, **45**, 23788 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.268>
284. H.Lee, J.Park, Y.Lim, H.Yang, Y.Kim. *J. Alloys Compd.*, **861**, 158397 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158397>
285. E.Kalinina, E.Pikalova. *Materials*, **14**, 5584 (2021); <https://doi.org/10.3390/ma14195584>
286. R.I.Tomov, T.B.Mitchel-Williams, E.Venezia, M.Kawalec, M.Krauz, R.V.Kumar, B.A.Glowacki. *Nanomaterials*, **11**, 3095 (2021); <https://doi.org/10.3390/nano11113095>
287. S.J.Kim, M.Choi, Y.T.Megra, H.S.Yoo, J.Lee, J.W.Suk, W.Lee. *Int. J. Energy Res.*, **46**, 17511 (2022); <https://doi.org/10.1002/er.8419>
288. G.Wang, Y.Zhang, M.Han. *J. Electroanal. Chem.*, **857**, 113591 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113591>

289. P.Plonczak, M.Joost, J.Hjelm, M.Søgaard, M.Lundberg, P.V.Hendriksen. *J. Power Sources*, **196**, 1156 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.108>
290. T.Somekawa, Y.Matsuzaki, Y.Tachikawa, S.Taniguchi, K.Sasaki. *Solid State Ion.*, **282**, 1 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.09.005>
291. T.Somekawa, Y.Matsuzaki, Y.Tachikawa, S.Taniguchi, K.Sasaki. *Ionics*, **23**, 95 (2016); <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1816-9>
292. H.Sumii, S.Takahashi, Y.Yamaguchi, H.Shimada. *J. Asian Ceram. Soc.*, **9**, 609 (2021); <https://doi.org/10.1080/21870764.2021.1905254>
293. D.Ramasamy, N.Nasani, D.Pukazhselvan, D.P.Fagg. *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 31466 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.https://doi.org/10.008>
294. A.Flura, C.Nicollet, V.Vibhu, A.Rougier, J.Bassat, J.Grenier. *Electrochim. Acta*, **231**, 103 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.019>
295. Y.Wang, N.Xu, E.Dogdibegovic, T.Su, A.D.Brocato, X.Zhou. *Int. J. Hydrogen Energy*, **47**, 1917 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.https://doi.org/10.142>
296. S.Lübke, H.-D.Wiemhöfer, *Solid State Ion.*, **117**, 229 (1999); [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00408-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00408-1)
297. O.Yamamoto. *Electrochim. Acta*, **45**, 2423 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00330-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00330-3)
298. S.Ramesh, K.James Raju. *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 10311 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.008>
299. S.R.Bishop, H.L.Tuller, Y.Kuru, B.Yildiz. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **31**, 2351 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.05.034>
300. H.Wulfmeier, D.Kohlmann, T.Defferriere, C.Steiner, R.Moos, H.L.Tuller, H.Fritze. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **236**, 1013 (2022); <https://doi.org/10.1515/zpch-2021-3125>
301. A.K.Baral, Y.Tsur. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **42**, 2299 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.040>
302. B.Bochenty, P.Łaszczyk, M.Gazda, A.Fuerte, S.Wang, P.Jasiński. *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 29131 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.146>
303. E.Pikalova, E.Kalinina. *Membranes*, **13**, 484 (2023); <https://doi.org/10.3390/membranes13050484>
304. Q.Yang, Y.Wang, D.Tian, H.Wu, Y.Ding, X.Lu, Y.Chen, B.Lin. *Ceram. Int.*, **48**, 27509 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.044>
305. Y.Wu, J.Sang, Z.Liu, H.Fan, B.Cao, Q.Wang, J.Yang, W.Guan, X.Liu, J.Wang. *Ceram. Int.*, **49**, 20290 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.152>
306. H.Yu, H.Im, K.T.Lee. *Adv Funct Mater.*, **32**, 2207725 (2022); <https://doi.org/10.1002/adfm.202207725>
307. Q.Lyu, T.Zhu, Z.Li, K.Sun, C.Jin, M.Han, H.Qu, Q.Zhong. *Int. J. Hydrogen Energy*, **48**, 15238 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.028>
308. G.Zhang, G.Zheng, Z.Huang, X.Bao, C.Shi, X.Yang, J.Zhou, T.Chen, S.Wang. *Int. J. Hydrogen Energy*, **48**, 21908 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.004>
309. A.Hussain, R.Song, M.Z.Khan, T.Kim, J.Hong, D.W.Joh, H.A.Ishfaq, S.Lee, T.Lim. *J. Power Sources*, **573**, 233160 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233160>
310. L.Cheng, Q.Lyu, Z.Li, Y.Liu, C.Jin, N.Xu, Q.Zhong, T.Zhu. *Int J Appl. Ceram. Tech*, **20**, 2341 (2023); <https://doi.org/10.1111/ijac.14346>
311. N.Coppola, H.S.Ur Rehman, G.Carapella, P.Polverino, D.Montinaro, F.Martinelli, V.Granata, A.Galdi, L.Maritato, C.Pianese. *Int. J. Hydrogen Energy*, **48**, 30120 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.170>
312. F.Liang, J.Yang, H.Wang, J.Wu. *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, **30**, 1190 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12613-023-2620-y>
313. A.Solovyev, A.Shipilova, S.Rabotkin, E.Smolyanskiy, A.Shmakov. *Int. J. Hydrogen Energy*, **47**, 37967 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.281>
314. A.Wain-Martin, R.Campana, A.Morán-Ruiz, A.Larrañaga, M.I.Arriortua. *Boletín De La Sociedad Española De Cerámica Y Vidrio*, **61**, 264 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2020.11.008>
315. N.V.Lyskov, A.I.Kotova, D.I.Petukhov, S.Y.Istomin, G.N.Mazo. *Russ J Electrochem.*, **58**, 989 (2022); <https://doi.org/10.1134/s102319352211009x>
316. Z.Zheng, J.Jing, H.Yu, Z.Yang, C.Jin, F.Chen, S.Peng. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **10**, 6817 (2022); <https://doi.org/10.1021/ACSsuscchemeng.2c01383>
317. J.H.Park, C.H.Jung, K.J.Kim, D.Kim, H.R.Shin, J.Hong, K.T.Lee. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 2496 (2021); <https://doi.org/10.1021/ACSami.0c17238>
318. R.J.Milcarek, J.Ahn, *J. Electrochem. Energy Convers. Storage*, **18**, 021004 (2021); <https://doi.org/10.1115/1.4047742>
319. P.Qu, D.Xiong, Z.Zhu, Z.Gong, Y.Li, Y.Li, L.Fan, Z.Liu, P.Wang, C.Liu, Z.Chen. *Addit. Manuf.*, **48**, 102394 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102394>
320. A.L.Snowdon, Z.Jiang, R.Steinberger-Wilckens. *Int. J. Appl. Ceram. Tech*, **19**, 289 (2021); <https://doi.org/10.1111/ijac.13911>
321. S.Hwang, J.Lee, G.Kang, M.Choi, S.J.Kim, W.Lee, D.Byun. *J. Mater. Chem.*, **9**, 11683 (2021); <https://doi.org/10.1039/d1ta00507c>
322. S.U.Rehman, A.Shaur, H.Kim, D.W.Joh, R.Song, T.Lim, J.Hong, S.Park, S.Lee. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **18**, 511 (2020); <https://doi.org/10.1111/ijac.13650>
323. A.Hussain, R.Song, D.W.Joh, J.Hong, S.Lee, T.Lim. *ECS Trans.*, **103**, 73 (2021); <https://doi.org/10.1149/10301.0073ecst>
324. S.Dey, D.Choudhury, M.Choudhuri, A.Bhattacharya, J.Mukhopadhyay, A.Das Sharma, M.Mukhopadhyay. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **17**, 1769 (2020); <https://doi.org/10.1111/ijac.13505>
325. X.Yang, R.Li, Y.Yang, G.Wen, D.Tian, X.Lu, Y.Ding, Y.Chen, B.Lin. *J. Alloys Compd.*, **831**, 154711 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154711>
326. S.Molin, J.Karczewski, B.Kamecki, A.Mroziński, S.Wang, P.Jasiński. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **40**, 5626 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.006>
327. S.Hu, H.Finklea, W.Li, W.Li, H.Qi, N.Zhang, X.Liu. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 11126 (2020); <https://doi.org/10.1021/ACSami.9b17504>
328. S.Zhou, Y.Yang, H.Chen, Y.Ling. *Ceram. Int.*, **46**, 18331 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.057>
329. Y.Zheng, T.Guo, Y.Wu, Y.Yang, S.Zhang, X.Ou, Y.Ling. *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 27764 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.151>
330. G.Digiuseppe, D.Thompson, C.Gumeci, A.M.Hussain, N.Dale. *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 27067 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.160>
331. G.Digiuseppe, D.Thompson, C.Gumeci, A.M.Hussain, N.Dale. *Ionics*, **25**, 3537 (2019); <https://doi.org/10.1007/s11581-019-02935-4>
332. M.Liu, Y.Liu. *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 16976 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.161>
333. A.Hussain, M.Z.Khan, R.H.Song, J.Hong, S.Lee, T.Lim. *ECS Trans.*, **91**, 373 (2019); <https://doi.org/10.1149/09101.0373ecst>
334. B.Yun, K.J.Kim, D.W.Joh, M.S.Chae, J.J.Lee, D.Kim, S.Kang, D.Choi, S.Hong, K.T.Lee. *J. Mater. Chem. A*, **7**, 20558 (2019); <https://doi.org/10.1039/c9ta09203j>
335. A.A.Solovyev, I.V.Ionov, A.V.Shipilova, P.D.Maloney. *J. Electroceram.*, **40**, 150 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10832-018-0114-5>
336. M.Morales, A.Pesce, A.Słodczyk, M.Torrell, P.Piccardo, D.Montinaro, A.Tarancón, A.Morata. *ACS Appl. Energy Mater.*, **1**, 1955 (2018); <https://doi.org/10.1021/ACSaem.8b00039>
337. P.Coddet, J.Vulliet, C.Richard, A.Caillard, A.Thomann. *Surf. Coatings Technol.*, **339**, 57 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.01.079>
338. M.López-Robledo, M.Laguna-Bercero, A.Larrea, V.Orera. *J. Power Sources*, **378**, 184 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.12.035>

339. S.Zhang, H.Wang, M.Y.Lu, A.Zhang, L.V.Mogni, Q.Liu, C.Li, C.Li, S.A.Barnett. *Energy Environ. Sci.*, **11**, 1870 (2018); <https://doi.org/10.1039/c8ee00449h>
340. D.W.Jung, C.Kwak, S.Seo, K.Moon, I.Han, J.S.Kim. *J. Power Sources*, **361**, 153 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.06.078>
341. H.Fan, Y.Zhang, M.Han. *ECS Trans.*, **78**, 3309 (2017); <https://doi.org/10.1149/07801.3309ecst>
342. Y.Chen, Z.Cheng, Y.Yang, W.Yu, D.Tian, X.Lu, Y.Ding, B.Lin. *Mater. Lett.*, **188**, 413 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.11.074>
343. R.J.Milcarek, K.Wang, R.L.Falkenstein-Smith, J.Ahn. *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**, 9500 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.113>
344. B.Liang, S.Zhang, S.Lu, S.Sui, J.Shang. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **14**, 185 (2016); <https://doi.org/10.1111/ijac.12625>
345. D.Tian, B.Lin, Y.Yang, Y.Chen, X.Lu, Z.Wang, W.Liu, E.Traversa. *Electrochim. Acta*, **208**, 318 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.189>
346. W.Wu, Z.Zhao, X.Zhang, Z.Liu, D.Cui, B.Tu, D.Ou, M.Cheng. *Electrochem. Commun.*, **71**, 43 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.08.005>
347. S.Molin, A.Chrzan, J.Karczewski, D.Szymczewska, P.Jasinski. *Electrochim. Acta*, **204**, 136 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.075>
348. X.Zhang, W.Wu, Z.Zhao, B.Tu, D.Ou, D.Cui, M.Cheng. *Catal. Sci. Technol.*, **6**, 4945 (2016); <https://doi.org/10.1039/c5cy02232k>
349. R.J.Milcarek, K.Wang, M.J.Garrett, J.Ahn. *J. Electrochem. Energy Convers. Storage*, **13**, 011002 (2016); <https://doi.org/10.1115/1.4032708>
350. M.López-Robledo, M.Laguna-Bercero, J.Silva, V.Orera, A.Larrea. *Ceram. Int.*, **41**, 7651 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.093>
351. J.L.Sun, J.X.Wang, C.R.He, P.Shen, Q.Wang, H.Miao, W.G.Wang. *J. Alloys Compd.*, **628**, 450 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.169>
352. J.Qian, J.Hou, Z.Tao, W.Liu. *J. Alloys Compd.*, **631**, 255 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.124>
353. J.Szász, F.Wankmüller, V.Wilde, H.Störmer, D.Gerthsen, N.H.Menzler, E.Ivers-tiffée. *ECS Trans.*, **68**, 763 (2015); <https://doi.org/10.1149/06801.0763ecst>
354. Y.Dai, Z.Lou, Z.Wang, J.Qiao, W.Sun, K.Sun. *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**, 5939 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.02.131>
355. M.Meeppo, D.Wattanasiriwech, P.Aungkavattana, S.Wattanasiriwech. *Energy Procedia*, **79**, 272 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.11.484>
356. S.He, S.Le, L.Guan, T.Liu, K.Sun. *J. Power Sources*, **295**, 33 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.134>
357. S.He, H.Dai, G.Cai, H.Chen, L.Guo. *Electrochim. Acta*, **152**, 155 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.11.081>
358. W.Lv, Z.Tong, Y.Yin, J.Yin, Z.Ma. *Nano Micro Lett.*, **7**, 268 (2015); <https://doi.org/10.1007/s40820-015-0038-4>
359. C.Jeong, J.Lee, M.Park, J.Hong, H.Kim, J.Son, J.Lee, B.Kim, K.J.Yoon. *J. Power Sources*, **297**, 370 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.08.023>
360. H.Sumi, T.Ohshiro, M.Nakayama, T.Suzuki, Y.Fujishiro. *Electrochim. Acta*, **184**, 403 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015> <https://doi.org/10.092>
361. Z.Gao, V.Y.Zenou, D.Kennouche, L.Marks, S.A.Barnett. *J. Mater. Chem. A*, **3**, 9955 (2015); <https://doi.org/10.1039/c5ta01964h>
362. J.Ma, C.Jiang, P.A.Connor, M.Cassidy, J.T.S.Irvine. *J. Mater. Chem. A*, **3**, 19068 (2015); <https://doi.org/10.1039/c5ta06421j>
363. B.H.Park, G.M.Choi. *Electrochim. Acta*, **182**, 39 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.017>
364. P.K.Addo, B.Molero-Sanchez, A.Buyukaksoy, S.Paulson, V.Birss. *ECS Trans.*, **66**, 219 (2015); <https://doi.org/10.1149/06602.0219ecst>
365. Z.Wang, X.Huang, Z.Lv, Y.Zhang, B.Wei, X.Zhu, Z.Wang, Z.Liu. *Ceram. Int.*, **41**, 4410 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.11.131>
366. T.Ishihara, H.Eto, J.Yan. *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 1862 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.12.174>
367. Y.Ju, H.Eto, T.Inagaki, S.Ida, T.Ishihara. *J. Power Sources*, **195**, 6294 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.04.068>
368. Y.Ju, H.Eto, T.Inagaki, S.Ida, T.Ishihara. *Electrochem. Solid State Lett.*, **13**, 139 (2010); <https://doi.org/10.1149/1.3494029>
369. Z.Bi, Y.Dong, M.Cheng, B.Yi. *J. Power Sources*, **161**, 34 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.03.065>
370. J.Hong, S.Ida, T.Ishihara. *J. Power Sources*, **259**, 282 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.02.106>
371. Y.Wang, J.Gao, J.Li, C.Li, C.Li. *Int. J. Hydrogen Energy*, **46**, 32655 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.121>
372. J.Ding, X.Zhou, Q.Liu, G.Yin. *J. Power Sources*, **401**, 336 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.08.089>
373. C.Hwang, C.Tsai, J.Yu, C.Chang, J.Lin, Y.Shiu, S.Cheng. *J. Power Sources*, **196**, 1932 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010> <https://doi.org/10.029>
374. M.A.Md harshid, R.S.Chen, S.H.Ahmad, A.F.Ismail, N.A.Baharuddin. *Int. J. Energy Res.*, **46**, 22188 (2022); <https://doi.org/10.1002/er.8579>
375. M.Zhang, Z.Du, Y.Zhang, H.Zhao. *ACS Appl. Energy Mater.*, **5**, 13081 (2022); <https://doi.org/10.1021/ACSAem.2c02149>
376. K.Zhu, B.Luo, Z.Liu, X.Wen. *Ceram. Int.*, **48**, 8972 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.258>
377. L.Ma, Y.Wang, W.Li, B.Guan, H.Qi, H.Tian, L.Zhou, H.A.De santiago, X.Liu. *J. Power Sources*, **488**, 229458 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229458>
378. B.Zhang, Y.Wan, Z.Hua, K.Tang, C.Xia. *ACS Appl. Energy Mater.*, **4**, 8401 (2021); <https://doi.org/10.1021/ACSAem.1c01618>
379. M.K.Rath, K.Lee. *Electrochim. Acta*, **212**, 678 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.037>
380. W.He, J.Fan, H.Zhang, M.Chen, Z.Sun, M.Ni. *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 32164 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019> <https://doi.org/10.091>
381. L.Bian, C.Duan, L.Wang, L.Zhu, R.O'hayre, K.Chou. *J. Power Sources*, **399**, 398 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.07.119>
382. H.Ding, S.Fang, Y.Yang, W.Wu, Z.Tao. *J. Power Sources*, **401**, 322 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.08.084>
383. P.Zhang, G.Guan, D.S.Khaerudini, X.Hao, C.Xue, M.Han, Y.Kasai, A.Abudula. *J. Power Sources*, **266**, 241 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.013>
384. T.Zhu, H.E.Troiani, L.V.Mogni, M.Han, S.A.Barnett. *Joule*, **2**, 478 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.02.006>
385. F.Tietz, D.Sebold, A.Brisse, J.Schefold. *J. Power Sources*, **223**, 129 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.061>
386. G.Rinaldi, S.Diethelm, E.Oveisi, P.Burdet, J.Van herle, D.Montinaro, Q.Fu, A.Brisse. *Fuel Cells*, **17**, 541 (2017); <https://doi.org/10.1002/fuce.201600194>
387. M.Morales, V.Miguel-Pérez, A.Tarancón, A.Slodczyk, M.Torrell, B.Ballesteros, J.Ouweltjes, J.Bassat, D.Montinaro, A.Morata. *J. Power Sources*, **344**, 141 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.109>
388. L.Bernadet, J.Segura-Ruiz, L.Yedra, S.Estrade, F.Peiró, D.Montinaro, M.Torrell, A.Morata, A.Tarancón. *J. Power Sources*, **555**, 232400 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232400>
389. N.H.Menzler, D.Sebold, O.Guillon. *J. Power Sources*, **374**, 69 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.11.025>
390. Q.Fang, L.Blum, D.Stolten. *ECS Trans.*, **91**, 687 (2019); <https://doi.org/10.1149/09101.0687ecst>
391. Q.Fang, L.Blum, D.Stolten. *J. Electrochem. Soc.*, **166**, 1320 (2019); <https://doi.org/10.1149/2.0751916jes>

392. J.Schefold, A.Brisse, A.Surrey, C.Walter. *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 5143 (2020);
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.124>
393. P.Piccardo, R.Spotorno, V.Bongiorno, D.Paravidino, C.Geipel, G.Patrone, F.Valente. *E3s Web Conf.*, **334**, 06005 (2022);
<https://doi.org/10.1051/e3sconf/202233406005>
394. Q.Guo, T.Feng, M.J.Lance, K.A.Unocic, S.T.Pantelides, E.Lara-curzio. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **42**, 1576 (2022);
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.11.013>
395. P.Piccardo, R.Spotorno, C.Geipel. *Energies*, **15**, 3548 (2022);
<https://doi.org/10.3390/en15103548>
396. S.He, Q.Zhang, G.Maurizio, L.Catellani, K.Chen, Q.Chang, M.Santarelli, S.P.Jiang. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 40549 (2018); <https://doi.org/10.1021/ACSami.8b14026>
397. N.Duan, J.Ma, J.Li, D.Yan, B.Chi, J.Pu, J.Li. *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**, 12713 (2018);
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.168>
398. J.W.Fergus. *J. Power Sources*, **162**, 30 (2006);
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.062>
399. H.Shi, C.Su, R.Ran, J.Cao, Z.Shao. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, **30**, 764 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.09.003>
400. Y.S.Ayhan, A.Buyukaksoy. *Solid State Ion.*, **338**, 66 (2019);
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.05.013>
401. S. He, S. P. Jiang. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, **31**, 341 (2021);
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2021.03.002>
402. A.Chicara, F.Giannici, C.Pipitone, A.Longo, C.Aliotta, M.Gambino, A.Martorana. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 55537 (2020); <https://dx.doi.org/10.1021/ACSami.0c13092>
403. N.Tsvetkov, D.Kim, I.Jeong, J.H.Kim, S.Ahn, K.T.Lee, W.Jung. *Adv. Mater. Technol.*, 2201075 (2022);
<https://dx.doi.org/10.1002/admt.202201075>
404. M.Geoffrey Sahini, S.Daud Lupyana. *Mater. Sci. Eng. B*, **292**, 116415 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116415>
405. M.Z.Khan, R.-H.Song, M.T.Mehran, S.-B.Lee, T.-H.Lim. *Ceram. Int.*, **47**, 5839 (2021);
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.002>