На правах рукописи

Дякина Мария Сергеевна

Синтез, физико-химические свойства и электрохимическая активность Fe- и Mn-содержащих перовскитоподобных материалов для электродов твердооксидных топливных элементов и электролизеров

Специальность 1.3.8. – «Физика конденсированного состояния»

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Черноголовка – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук

Научный руководитель: **Ципис Екатерина Викторовна**
Кандидат химических наук

Официальные оппоненты: **Укше Александр Евгеньевич,**
Доктор физико-математических наук, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, ведущий научный сотрудник лаборатории твердотельных электрохимических систем

Сунцов Алексей Юрьевич
Кандидат химических наук, Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, Заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией, ведущий научный сотрудник лаборатории ионики твёрдого тела

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится «26» января 2027 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.1.136.01 (Д 002.100.02) при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук (ИФТТ РАН) по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна д. 2

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФТТ РАН и на сайте организации: http://www.issp.ac.ru/main/index.php/ru/dis-council.html

Автореферат разослан «__»_____2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
24.1.136.01 (Д 002.100.02),
доктор физико-математических наук Гаврилов Сергей Сергеевич

© Дякина М.С., 2026
© ИФТТ РАН, 2026

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Работа энергосистемы с высокой долей возобновляемых источников энергии (солнечной, ветровой и других) требует эффективных технологий накопления и преобразования энергии [1–3]. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) и твердооксидные электролизеры водяного пара (ТОЭлЭ) являются высокоэффективными устройствами, которые могут обратимо производить электричество и тепло или высокочистый «зеленый» водород. Блоки ТОТЭ/ТОЭлЭ или обратимые твердооксидные топливные элементы могут быть интегрированы в модули и системы промышленного масштаба для хранения избыточной возобновляемой энергии и/или ее преобразования в ценные виды топлива [1–3]. Кроме того, в отличие от низкотемпературных технологий, таких как топливные элементы с протонообменной мембраной (ПОМТЭ), ТОТЭ позволяют эффективно использовать не только водород, но и углеводородные топлива, аммиак, CO и другие газы [4].

Муниципальные свалки и полигоны твердых бытовых отходов (ТБО), очистные сооружения, угольные шахты, химическая промышленность, металлургия, сельское хозяйство и пищевая промышленность производят большое количество газовых смесей, содержащих CH_4, CO и NH_3, которые в большинстве случаев напрямую выбрасываются в атмосферу [4]. Выбросы таких газов представляют собой не только экологическую угрозу, но и потерю потенциальных источников энергии. Поэтому разработка высокоэффективных технологий, использующих свалочные и сбросные газы для выработки электроэнергии и тепла, имеет критическое значение. Технологии на основе ТОТЭ демонстрируют существенные преимущества по сравнению с традиционными технологиями, основанными на газопоршневых (ГПУ) и газотурбинных (ГТУ) установках. Эти преимущества включают в себя рекордно высокую эффективность преобразования энергии, экологическую безопасность, бесшумную работу, длительный межсервисный интервал и масштабируемость [5]. В настоящее время ТОТЭ рассматриваются как перспективное решение проблем утилизации свалочных и сбросных газов [4]. В литературе задокументированы соответствующие успешные пилотные проекты [6, 7], однако в России данные технологии пока не используются.

Твердооксидные топливные элементы и твердооксидные электролизеры состоят из трех основных компонентов: двух электродов (анода и катода), разделенных твердым электролитом. На один электрод подается воздух, на другой – топливо (в режиме ТОТЭ) или водяной пар (в режиме ТОЭлЭ). Рабочие характеристики электродов в значительной степени зависят от их химического состава, взаимодействия с другими конструкционными материалами и особенностей

микроструктуры пористых слоев, что делает выбор электродных материалов ключевым фактором эффективности и долговечности ТОТЭ и ТОЭлЭ [8, 9].

Наиболее широко используемыми материалами для воздушных электродов твердооксидных элементов (ТОЭ), работающих при температурах 1073–1173 К, остаются композиты на основе манганитов лантана-стронция (LSM) [10, 11]. К преимуществам LSM относятся значительный уровень электронной проводимости, высокая электрохимическая активность в окислительно-восстановительных реакциях с участием кислорода, умеренные коэффициенты термического расширения и достаточная термодинамическая устойчивость [10, 11]. Однако кислородно-ионная проводимость этих материалов довольно низка [11], что ограничивает зону протекания электрохимической реакции. Кроме того, из-за низкой ионной проводимости LSM при высоких анодных плотностях тока (в режиме электролиза) на границе раздела электрод/электролит возникает высокое локальное давление кислорода. Это, в свою очередь, приводит к отслоению (деламинации) электрода и необратимой деградации рабочих характеристик ТОЭ вплоть до полного разрушения ячейки [12].

Наиболее распространенными анодами ТОТЭ/катодами ТОЭлЭ являются композиты на основе металлического никеля [13, 14]. Эти материалы имеют хорошую каталитическую активность в процессах окисления водорода/расщепления водяного пара и CO_2, обладают высокой электропроводностью, химической и термической совместимостью с другими компонентами батареи [9, 14]. Вместе с тем для них характерны такие недостатки, как агломерация частиц металлического никеля во время длительной эксплуатации при высоких температурах, миграция никеля в электродном слое под токовой нагрузкой, осаждение углерода на поверхности при использовании в качестве топлива углеводородов, отравление серой, механическая деградация при окислительно-восстановительном циклировании и частичное окисление никеля в режиме электролиза [3, 15–17].

Поскольку материалы, широко используемые в настоящее время в качестве электродов ТОЭ, имеют ряд специфических недостатков, необходим поиск новых материалов с улучшенными характеристиками.

Целью настоящей диссертационной работы является разработка и систематическое исследование Fe- и Mn-содержащих перовскитоподобных материалов для электродов ТОТЭ/ТОЭлЭ и установление взаимосвязи между их составом, микроструктурой, физико-химическими свойствами и электрохимическими характеристиками в условиях эксплуатации.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- Синтез серий перовскитоподобных оксидов $(Ln,A)FeO_{3-\delta}$, $(Ln,A)(Fe,Mo)O_{3-\delta}$ и $(Ln,A)_{1-x}MnO_{3-\delta}$, где Ln и A – редкоземельный и щелочноземельный элементы, соответственно. Изготовление плотных керамических образцов.

- Исследование кристаллической структуры и микроструктуры полученных материалов. Исследование термодинамической устойчивости в условиях изготовления и эксплуатации электродов ТОЭ; изучение взаимодействия с материалами твердого электролита. Определение коэффициентов термического расширения. Измерения общей электропроводности в различных газовых средах.
- Разработка и изготовление экспериментального стенда для исследования электрохимической активности электродных материалов в модельных электрохимических ячейках. Изготовление модельных электрохимических ячеек с пористыми электродными слоями на основе полученных материалов. Определение перенапряжения и поляризационного сопротивления электродов в окислительной и восстановительной атмосфере в режимах ТОТЭ и ТОЭлЭ, а также проведение краткосрочных ресурсных испытаний в отдельных случаях.
- Изготовление мембранно-электродных блоков (МЭБ) на несущем электролите промышленного размера с пористыми электродными слоями на основе стандартных и выбранных новых материалов. Сборка батарей ТОТЭ и ТОЭлЭ.
- Проведение электрохимических испытаний ТОТЭ, включающих импедансную спектроскопию, анализ вольт-амперных и мощностных характеристик с использованием увлажненного водорода и модельных сбросных газов в качестве топлива. Оценка влияния состава топливного газа на работу батареи топливных элементов. Исследование возможных механизмов деградации характеристик ТОТЭ.
- Испытания ТОЭлЭ, включающие импедансную спектроскопию, анализ вольт-амперных характеристик, а также определение фарадеевской эффективности и удельного энергопотребления при высокотемпературном электролизе водяного пара. Исследование возможных механизмов деградации характеристик ТОЭлЭ.

Объекты исследования

В качестве объектов исследования в настоящей работе выбраны Fe- и Mn-содержащие перовскитоподобные материалы: $Sr_{0.8}La_{0.2}Fe_{0.8}Mo_{0.2}O_{3-\delta}$, $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$, $Pr_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-\delta}$, $Nd_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-\delta}$, $(Pr_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_{3-\delta}$, $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO_{3-\delta}$, $(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_{3-\delta}$, $(Pr_{0.8}Sr_{0.2})_{0.97}MnO_{3-\delta}$, полученные глицин-нитратным или цитрат-нитратным методами.

Научная новизна работы

1. Получены и исследованы новые электродные материалы ТОЭ на основе перовскитоподобных ферритов и манганитов. Получены и проанализированы экспериментальные данные по электрохимической активности данных материалов в рабочих условиях, в том числе в батареях, собранных из МЭБ промышленного размера.

2. Впервые установлено, что для составов $Sr_{0.8}La_{0.2}Fe_{0.8}Mo_{0.2}O_{3-\delta}$, $Pr_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-\delta}$, $Nd_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-\delta}$ анодное перенапряжение существенно ниже, чем в катодное, что делает их перспективными материалами для воздушных электродов ТОЭлЭ.
3. Предложен новый материал для анода ТОЭлЭ, манганит празеодима-стронция $(Pr_{1-x}Sr_x)_{1-y}MnO_{3-\delta}$, и оптимизирована пористая многослойная микроструктура электрода на его основе. Данный электрод показывает высокую электрохимическую активность и обеспечивает долговременную стабильную работу ТОЭлЭ. Установлены структурно-морфологические и технологические критерии оптимизации многослойного воздушного электрода.
4. Впервые изготовлены и исследованы ТОТЭ промышленного размера с альтернативным оксидным анодом на основе $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$. Исследованы механизмы деградации при работе на топливах, содержащих метан и сероводород. Установлено, что умеренное зауглероживание и отравление серой не приводят к серьезным нарушениям морфологии электродного слоя и носят полностью обратимый характер, а характеристики ТОТЭ полностью восстанавливаются после выдержки в увлажненном водороде под токовой нагрузкой.
5. Впервые показано, что электрохимическая активность электродов на основе $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$ значительно улучшается при увеличении влажности топлива, что делает данный материал перспективным для применения в качестве катодов ТОЭлЭ.
6. Экспериментально продемонстрирована принципиальная возможность прямого использования свалочного и сбросных (коксового, шахтного) газов в ТОТЭ без внешнего риформинга.

Теоретическая и практическая значимость

- Разработаны и исследованы новые Fe- и Mn-содержащие электродные материалы ТОЭ, показывающие высокую электрохимическую активность. Показана перспективность использования таких электродов вместо широко используемых в настоящее время манганитов лантана-стронция и керметов на основе металлического никеля.
- Разработаны подходы, которые могут быть использованы для установления зависимости электрохимической кинетики от параметров микроструктуры электрода ТОЭ. Разработана методика формирования многослойного электрода, позволяющая улучшить рабочие характеристики и подавить деградационные процессы. Обоснованы оптимальные параметры изготовления: режим предварительной обработки порошков, температура спекания и толщины слоев. Полученные результаты создают научную и технологическую основу для масштабирования электрохимических модельных ячеек до промышленных батарей ТОТЭ/ТОЭлЭ.

- Установлена полная обратимость деградации оксидного анода на основе феррита стронция при работе на топливах, содержащих углеводороды и сероводород. Предложены методы регенерации электрода для восстановления его первоначальных характеристик.
- Разработаны научно-технические основы утилизации промышленных сбросных газов для производства электрической и тепловой энергии с использованием технологий на основе топливных элементов. Обоснована возможность прямой утилизации свалочных и сбросных промышленных газов в ТОТЭ, определены режимы стабильной безопасной работы батареи для предотвращения деградации мощностных характеристик.
- Разработаны методы изготовления ТОТЭ и электролизеров водяного пара, позволяющие перейти к выполнению проектов НИР и ОКР по созданию экспериментальных и опытных энергетических установок на базе ТОТЭ/ТОЭлЭ.

Методология и методы исследования

Синтез материалов осуществляли глицин-нитратным и цитрат-нитратным методами. Физико-химические и электрохимические методы исследования включали: рентгеноструктурный анализ, сканирующую электронную микроскопию в сочетании с энергодисперсионной спектроскопией, метод статического рассеяния лазерного излучения, дилатометрию, измерения электропроводности четырехзондовым методом, импедансную спектроскопию и вольтамперометрию на модельных и полномасштабных ТОТЭ/ТОЭлЭ.

На защиту выносятся следующие **положения**:

1. Для серии материалов $(Ln_{1-x}Sr_x)_{1-y}MnO_{3-\delta}$ композит состава $(Pr_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_{3-\delta}$ – $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (60:40 мас.%) и $(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_{3-\delta}$ являются наиболее подходящими для функционального и токосъемного слоев, соответственно. Воздушный электрод на основе данных материалов демонстрирует высокую электрохимическую активность и обеспечивает долговременную стабильную работу в режиме электролиза без каких-либо признаков отслоения от мембраны электролита.
2. Микроструктурная оптимизация многослойных воздушных электродов должна включать использование укрупненных микронных порошков в функциональном слое и снижение температуры спекания до 1373 К. Такой подход обеспечивает низкие поляризационные потери и стабильную долговременную работу без признаков деградации и отслоения от электролита. Анодное и катодное перенапряжения оптимизированного манганитного электрода составляют 16 и -21 мВ, соответственно, при абсолютной плотности тока 300 мА/см² и температуре 1123 К.
3. Экспериментально обоснована возможность прямой утилизации свалочных и сбросных промышленных газов в полноразмерных ТОТЭ без стадии внешнего парового риформинга. Батареи ТОТЭ с катодом на основе $(Pr_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_{3-\delta}$, работающие на увлажненном метан-

содержащем топливе, показывают удельную мощность до 183 мВт/см^2 при рабочем напряжении 0.7 В на 1 МЭБ и температуре 1123 К и стабильную работу в течение свыше 200 часов, при этом постепенная деградация характеристик связана с никельсодержащим анодом, а не с манганитным катодом.

4. Снижение производительности ТОТЭ, вызванное отравлением анода из $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$ серой при работе на топливах, содержащих H_2S, носит обратимый характер. Характеристики батареи ТОТЭ восстанавливаются после выдержки в потоке увлажненного водорода под токовой нагрузкой.
5. Электрохимическая активность электрода из $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$ увеличивается при увеличении влажности топливного газа, что обосновывает перспективность данного материала для использования в качестве катода ТОЭлЭ. При 1123 К и рабочем напряжении 0.6 В на 1 МЭБ удельная мощность батареи ТОТЭ увеличилась на 85% после выдержки в потоке 70% H_2 – 30% H_2O, достигнув 98 мВт/см^2.

Степень достоверности

Достоверность полученных результатов обеспечена применением современного оборудования и верифицированных методик, соответствующих современному уровню физики и химии твердого тела. Синтез материалов по глицин-нитратной и цитрат-нитратной технологиям сопровождался контролем фазовой чистоты и морфологии, что гарантировало воспроизводимость характеристик образцов в серии экспериментов. Физические и электрохимические измерения (четырехзондовый метод, импедансная спектроскопия, вольтамперометрия) проводили на нескольких образцах, изготовленных в идентичных условиях. Также для каждого образца электрохимические измерения повторяли для выбранной температуры после полного температурного и/или редокс-циклирования или после ресурсных испытаний. Во всех случаях, полученные результаты характеризовались высокой воспроизводимостью. Достоверность выводов дополнительно обеспечивалась внутренней непротиворечивостью данных: основные закономерности, установленные на модельных электрохимических ячейках, полностью подтверждаются при масштабировании до полноразмерных твердооксидных топливных элементов и электролизеров. Основные положения и выводы работы прошли научную апробацию в докладах на конференциях с международным участием и опубликованы в рецензируемых научных журналах, входящих в международные базы данных цитирования (Scopus, Web of Science) и перечень ВАК.

Апробация работы

Основные положения и выводы работы прошли научную апробацию в докладах на конференциях с международным участием: Всероссийская конференция с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе" (Черноголовка, 2025, 2024, 2023, 2022, 2021). Результаты работы также представлены в виде лекций и инновационных разработок

на выставке «Россия» (Москва, 2024), международных форумах «RENWEX» (Москва, 2023, 2024). Разработка удостоена I места на II Конкурсе для молодых ученых (БФ «Система», РАН, Роспатент, 2025).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 7 статей в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК, и 5 работ в трудах конференций.

Личный вклад автора

Все представленные результаты получены лично автором или при ее непосредственном участии. Совместно с научным руководителем и соавторами автор принимала участие в постановке задач, планировании и проведении экспериментов, обработке и анализе данных, а также в подготовке научных публикаций. В частности, автор лично осуществляла синтез перовскитоподобных оксидов, спекание плотной керамики, приготовление электродных паст, изготовление электрохимических модельных ячеек и мембранно-электродных блоков промышленного размера, а также сборку батарей ТОТЭ и ТОЭлЭ. Автором проведены исследования термического расширения и электропроводности полученных материалов в различных газовых средах. На разработанном автором экспериментальном стенде выполнены электрохимические испытания как в режиме ТОТЭ, так и в режиме ТОЭлЭ. Результаты работы лично представлены автором на научных конференциях. Рентгеноструктурный анализ, сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный микроанализ проводились сотрудниками Центра коллективного пользования ИФТТ РАН.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.3.8 Физика конденсированного состояния в пунктах 1 и 6 области исследований.

П.1: Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических соединений в кристаллическом состоянии в зависимости от их химического состава, температуры и давления. П.6: Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка условных обозначений, благодарностей и списка литературы. Работа изложена на 110 страницах, текст работы содержит 71 рисунок, 9 таблиц, 121 наименование в списке литературы.

Диссертационная работа выполнена в Лаборатории водородной энергетики ИФТТ РАН.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведено обоснование актуальности темы диссертации, сформулированы цель и задачи, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость, представлены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору литературы по тематике диссертационной работы. В качестве объектов исследования выбраны перовскитоподобные оксиды: $Sr_{0.8}La_{0.2}Fe_{0.8}Mo_{0.2}O_{3-\delta}$, $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$, $Pr_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-\delta}$, $Nd_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-\delta}$, $(Pr_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_{3-\delta}$, $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO_{3-\delta}$, $(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_{3-\delta}$, $(Pr_{0.8}Sr_{0.2})_{0.97}MnO_{3-\delta}$.

Во второй главе приведены методики синтеза, изготовления керамических образцов, модельных электрохимических ячеек и мембранно-электродных блоков промышленного размера. Описаны основные методы исследования структурных, физико-химических и электрохимических свойств материалов.

В третьей главе представлены результаты исследования кристаллической структуры, микроструктуры, термодинамической устойчивости, термического расширения, общей электропроводности и электрохимической активности синтезированных перовскитоподобных оксидов. Показано, что термические коэффициенты линейного расширения (ТКЛР) ферритов ($Sr_{0.8}La_{0.2}Fe_{0.8}Mo_{0.2}O_{3-\delta}$, $Pr_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-\delta}$, $Nd_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-\delta}$) в высокотемпературной области превышают ТКЛР циркониевых электролитов, а их электропроводность близка к минимальному критерию для электродных материалов (рисунок 1, таблица 1).

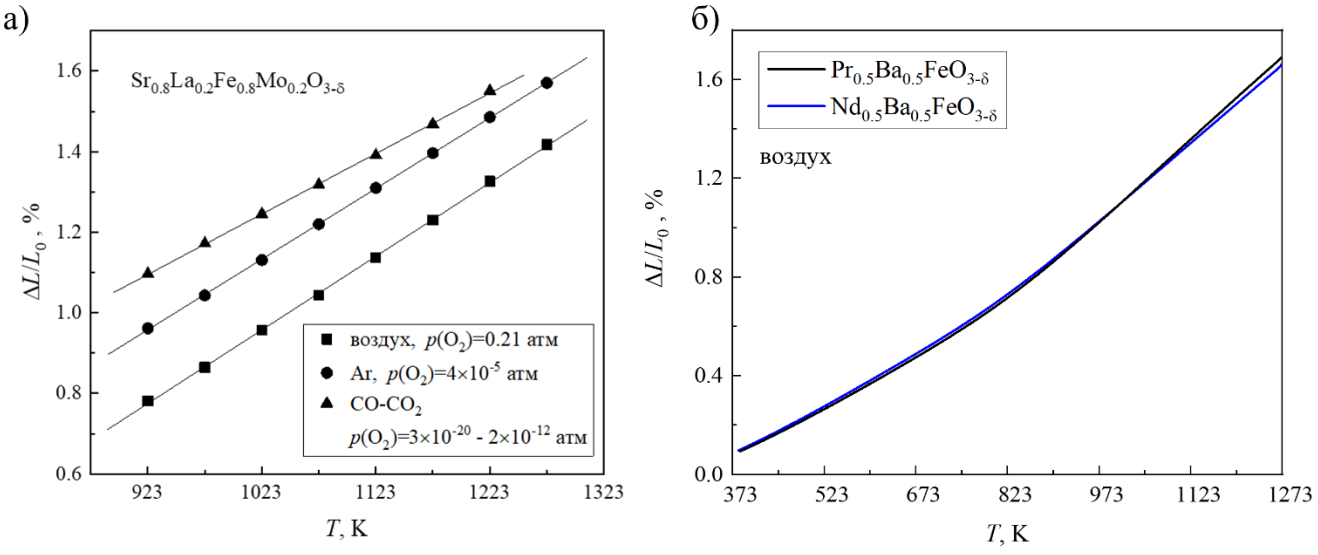


Рисунок 1. Дилатометрические кривые $Sr_{0.8}La_{0.2}Fe_{0.8}Mo_{0.2}O_{3-\delta}$ в различных средах (а) и $Pr_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-\delta}$ и $Nd_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-\delta}$ на воздухе (б).

Таблица 1. Средний термический коэффициент линейного расширения керамик

Состав	p(O_2), атм	Средний термический коэффициент линейного расширения	
		T, K	ТКЛР×10^6, K^{-1}
$Sr_{0.8}La_{0.2}Fe_{0.8}Mo_{0.2}O_{3-\delta}$	0.21 3.1×10^{-20} – 2.2×10^{-12}	923-1223	18.2 ± 0.4 15.0 ± 0.3
$Pr_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-\delta}$	0.21	400-600 800-1200	12.99 ± 0.01 21.39 ± 0.01
$Nd_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-\delta}$	0.21	400-600 800-1200	13.30 ± 0.01 20.41 ± 0.01
$(Pr_{0.8}Sr_{0.2})_{0.97}MnO_{3-\delta}$	0.21	573-873 873-1143	10.57±0.01 11.13±0.01
$(Pr_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_{3-\delta}$	0.21	573-873 873-1273	12.30±0.01 13.41±0.01
$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO_{3-\delta}$	0.21	573-873 873-1273	11.68±0.01 12.73±0.01
$(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_{3-\delta}$	0.21	573-873 873-1273	12.27±0.01 13.28±0.01

Пористые электродные слои характеризуются высокими катодными перенапряжениями, однако анодная поляризация значительно ниже катодной (рисунок 2). Такое поведение может быть связано с увеличением химического потенциала кислорода на поверхности электрода, сопровождающимся ростом электропроводности. Это указывает на перспективность применения данных материалов в качестве анодов ТОЭлЭ.

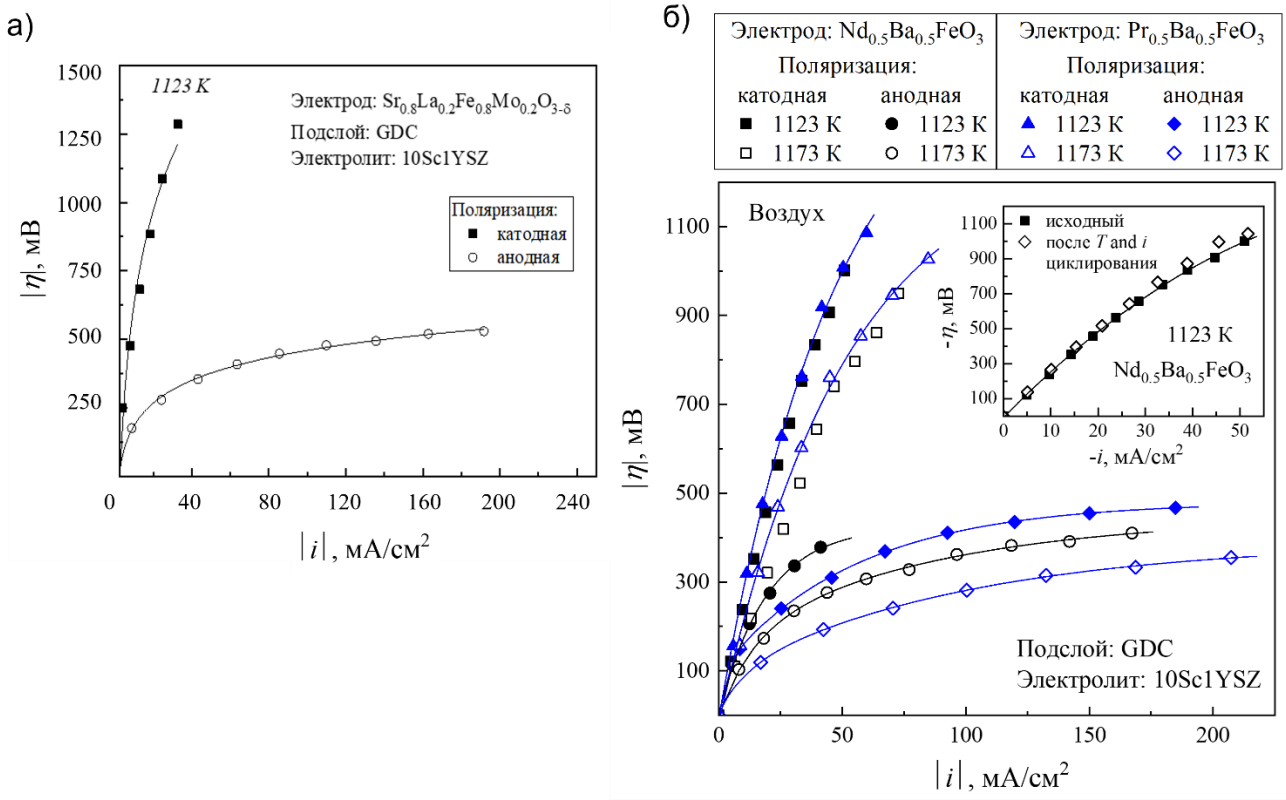


Рисунок 2. Анодные и катодные поляризационные кривые $Sr_{0.8}La_{0.2}Fe_{0.8}Mo_{0.2}O_{3-\delta}$ (а) и $Pr_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-\delta}$ и $Nd_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-\delta}$ (б) на воздухе.

Манганиты $(Ln_{1-x}Sr_x)_{1-y}MnO_{3-\delta}$ термомеханически совместимы с твердыми электролитами (рисунок 3а, таблица 1) и демонстрируют высокую электронную проводимость (>100 См/см на воздухе). Замещение катиона лантаноида на Sr^{2+} частично компенсируется увеличением концентрации электронных дырок, локализованных на ионах марганца, что приводит к росту проводимости (рисунок 3б).

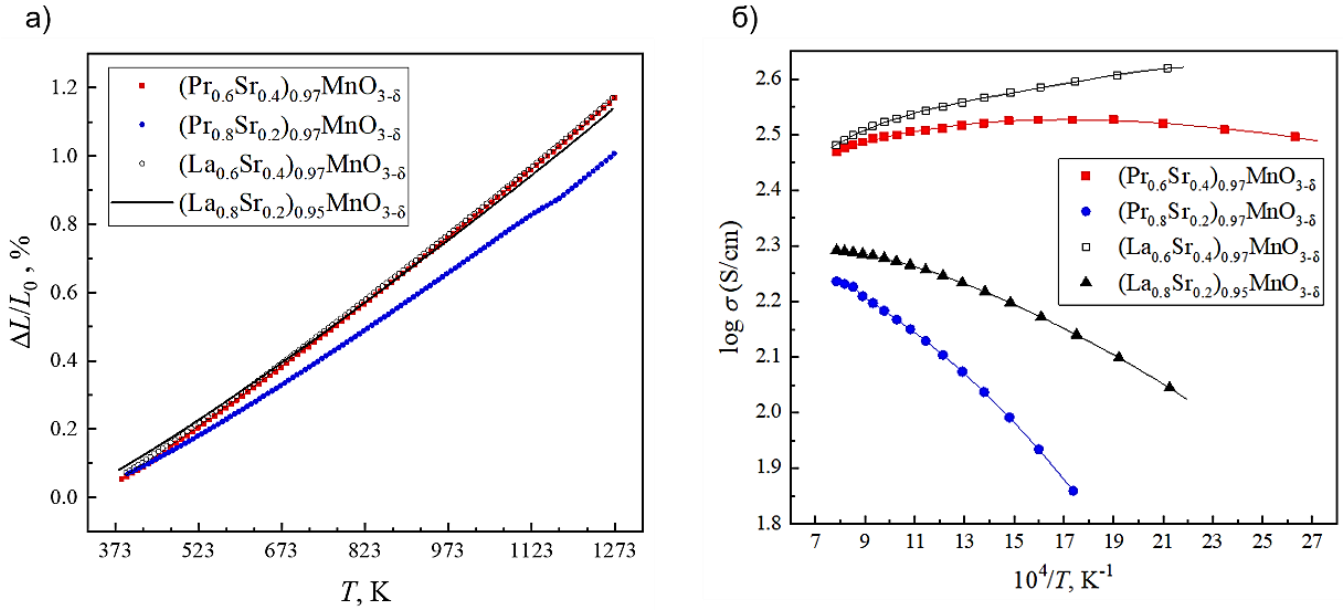


Рисунок 3. Дилатометрические кривые керамик $(Ln_{1-x}Sr_x)_{1-y}MnO_{3-\delta}$, записанные при непрерывном охлаждении на воздухе со скоростью 3 К/мин (а) и температурная зависимость удельной электропроводности керамики $(Ln_{1-x}Sr_x)_{1-y}MnO_{3-\delta}$ на воздухе (б).

На рисунке 4 представлены зависимости перенапряжения от тока и импедансные спектры электродов на основе $(Pr_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_{3-\delta}$ или $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO_{3-\delta}$. Во всех случаях добавление $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (GDC) в электродные слои существенно снижало их анодную поляризацию вследствие увеличения кислород-ионного транспорта и протяженности трехфазной границы. Напротив, влияние на катодную поляризацию было незначительным, хотя разница в перенапряжениях между чистыми и композитными электродами возрастала при охлаждении и с увеличением катодной плотности тока. Такое поведение может быть объяснено различными механизмами восстановления и окисления кислорода. Энергия активации обратного поляризационного сопротивления также снижалась после добавления GDC. Электроды на основе LSM демонстрировали более высокие анодные перенапряжения, чем празеодимсодержащие манганиты, независимо от содержания стронция. Иная ситуация наблюдалась в случае катодной поляризации, когда перенапряжения скорее возрастали с увеличением содержания стронция.

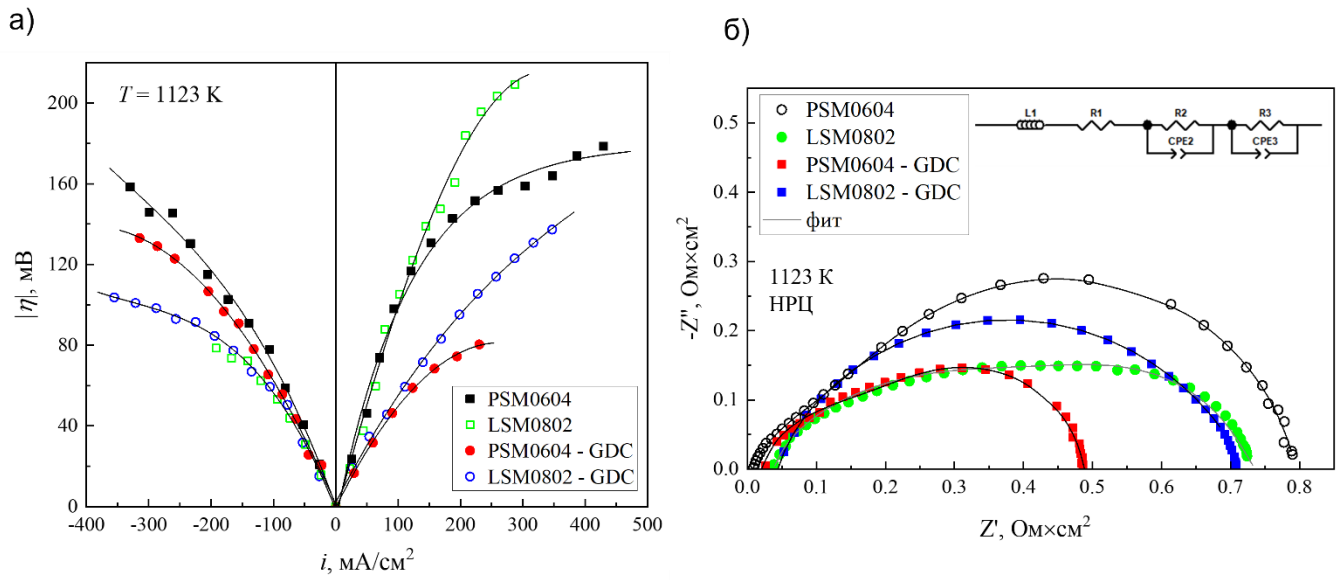


Рисунок 4. Сравнение катодных и анодных поляризационных кривых электродов на основе $(Ln_{1-x}Sr_x)_{1-y}MnO_{3-\delta}$ при 1123 К (а). Импедансные спектры электродов на основе $(Pr_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_{3-\delta}$ или $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO_{3-\delta}$ в условиях разомкнутой цепи на воздухе при 1123 К, скорректированные на омическое сопротивление (б). Сплошные линии соответствуют результатам регрессионного анализа с использованием эквивалентной схемы, представленной на вставке (б).

Известно, что $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$ демонстрирует высокую общую электропроводность (более 30 См/см при 1123 К в среде 10% H_2) [18]. Несмотря на то, что ТКЛР на воздухе превышает аналогичный показатель для стабилизированного диоксида циркония, в топливной (восстановительной) атмосфере ТКЛР снижается до 14.5×10^{-6} K^{-1} [18], что обеспечивает необходимую термомеханическую совместимость с электролитом в реальных условиях эксплуатации. В потоке чистого увлажненного H_2 поляризационные сопротивления и перенапряжения пористого электродного слоя $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$ становятся значительно ниже, чем в потоке 5% H_2 (рисунок 5).

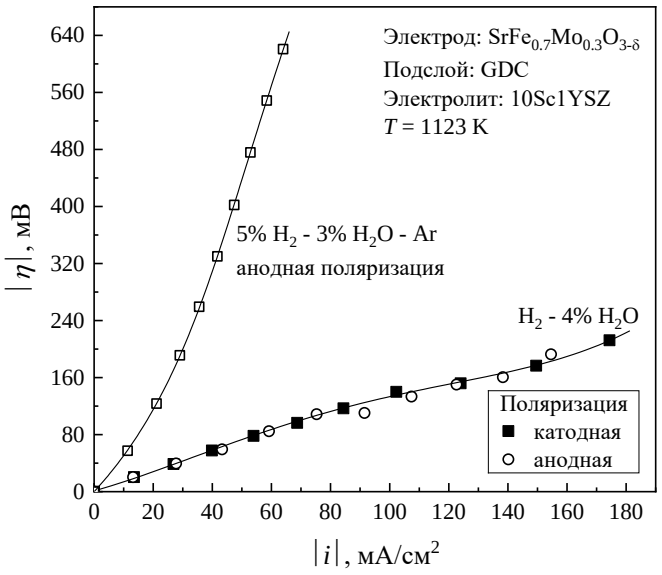


Рисунок 5. Зависимость перенапряжения пористого электрода $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$ от плотности анодного и катодного тока в потоке увлажненного 5% H_2 – 3% H_2O – Ar и 4% H_2O – H_2 при 1123 К (а).

При этом анодные и катодные поляризационные кривые фактически совпадают. Во время ресурсных испытаний в течение 120 часов в потоке 3% H_2O – H_2 при 1123 K потенциал рабочего электрода оставался практически постоянным.

Таким образом, электрохимические испытания продемонстрировали низкое поляризационное сопротивление и достаточную редокс-стабильность составов $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$ и $(Ln_{1-x}Sr_x)_{1-y}MnO_{3-\delta}$. На основании полученных данных определены оптимальные материалы для альтернативного воздушного электрода: композит $(Pr_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_{3-\delta}$ – GDC для функционального слоя и $(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_{3-\delta}$ – для токосъемного слоя. В качестве нового перспективного анода ТОТЭ – $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$.

В четвёртой главе проведена систематическая микроструктурная оптимизация трехслойных воздушных электродов, включающих защитный подслой GDC, функциональный слой $(Pr_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_{3-\delta}$ (PSM0604) – GDC и токосъемный слой $(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_{3-\delta}$ (LSM0604). Изготовлено и исследовано 18 образцов, что позволило оптимизировать температуры предварительного отжига порошков и спекания, а также количество и толщину слоев. В работе обсуждаются наиболее репрезентативные результаты. В таблице 2 приведены условия приготовления пяти отобранных образцов и толщины составляющих слоев после спекания.

Таблица 2. Условия изготовления и толщины слоев трехслойных электродов с функциональным слоем PSM0604–GDC и токосъемным слоем LSM0604.

№	Температура предварительного отжига порошка, K			Температура спекания электрода, K	Толщины слоев, мкм		
	PSM0604	GDC	LSM 0604		Защитный подслой	Функциональный	Токосъемный
1	1273	973	1473	1473	6	20	39
2	1473	973	1473	1473	5	21	35
3	1273	973	1373	1373	14*	22	65*
4	1473	1473	1373	1373	5	22	33
5	1473	973	1473	1373	4	20	38

* Для этих образцов использовали двойные слои.

Экспериментально установлено, что использование мелкозернистых фракций в сочетании с высокотемпературным спеканием (1473 K) приводит к избыточному уплотнению функционального слоя, что повышает поляризационное сопротивление и вызывает быструю деградацию при длительной анодной нагрузке (рисунок 7а, образец 1). Как показано на рисунке 7б, переход на укрупненные микронные порошки в функциональном слое и снижение температуры спекания до 1373 K позволяет сохранить развитую пористую структуру, обеспечивая низкие анодное и катодное перенапряжения (образец 5).

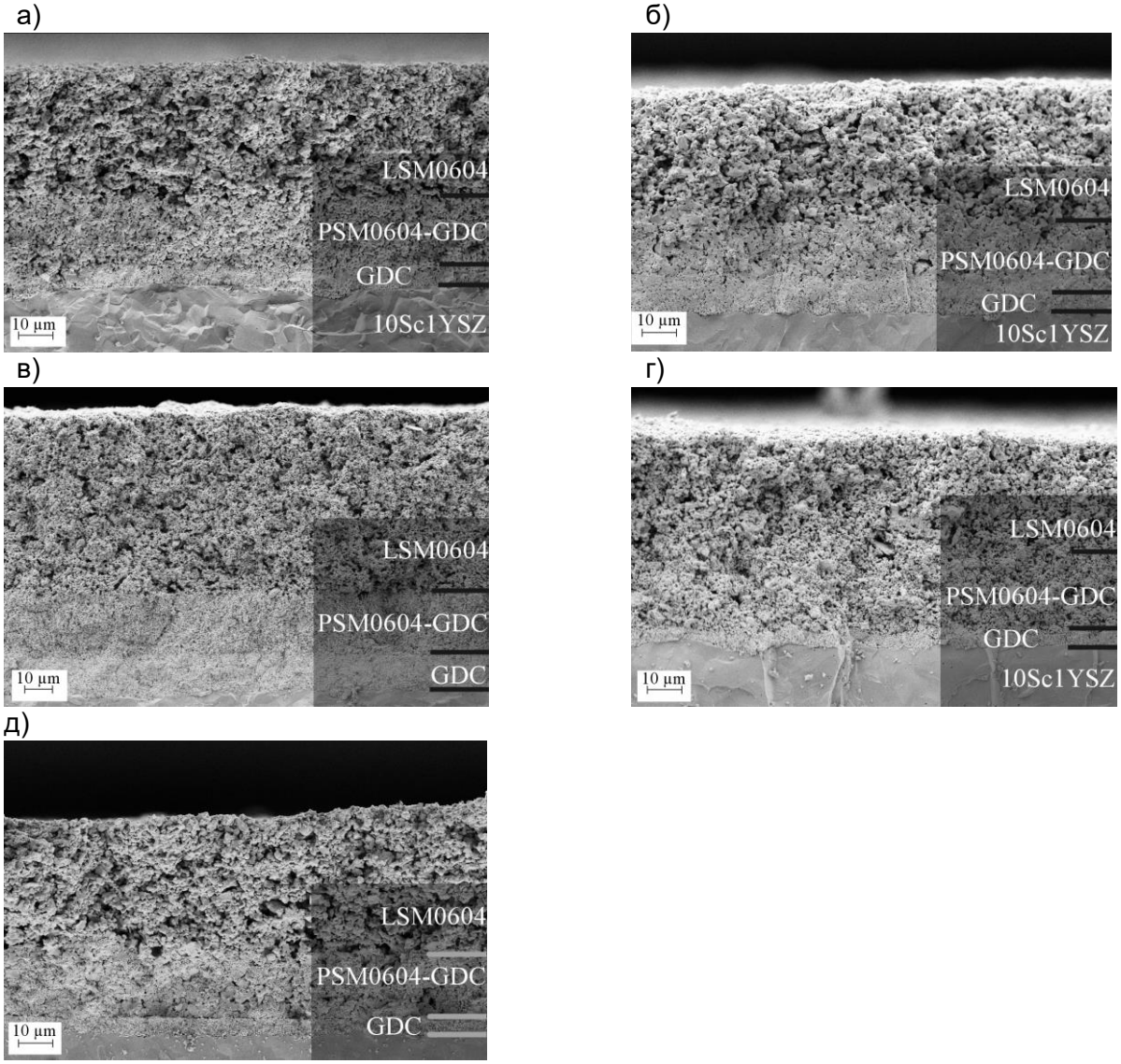


Рисунок 6. СЭМ-микрографии, показывающие поперечные сечения сломов электрохимических ячеек с твердым электролитом 10Sc1YSZ, подслоем GDC, функциональным слоем $(Pr_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_3$ – GDC10 и токосъемным слоем $(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_{3-\delta}$ для образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г), 5 (д) после испытаний (см. также таблицу 2).

Анодное и катодное перенапряжения оптимизированного электрода составили 16 и -21 мВ, соответственно, при абсолютной плотности тока 300 мА/см^2 и температуре 1123 К. Влияние температуры предварительного отжига порошка GDC было незначительным. Ресурсные испытания подтвердили стабильную работу электрода при анодном токе 335 мА/см^2 не менее 170 часов без признаков деградации и отслоения (рисунок 6 и 7в).

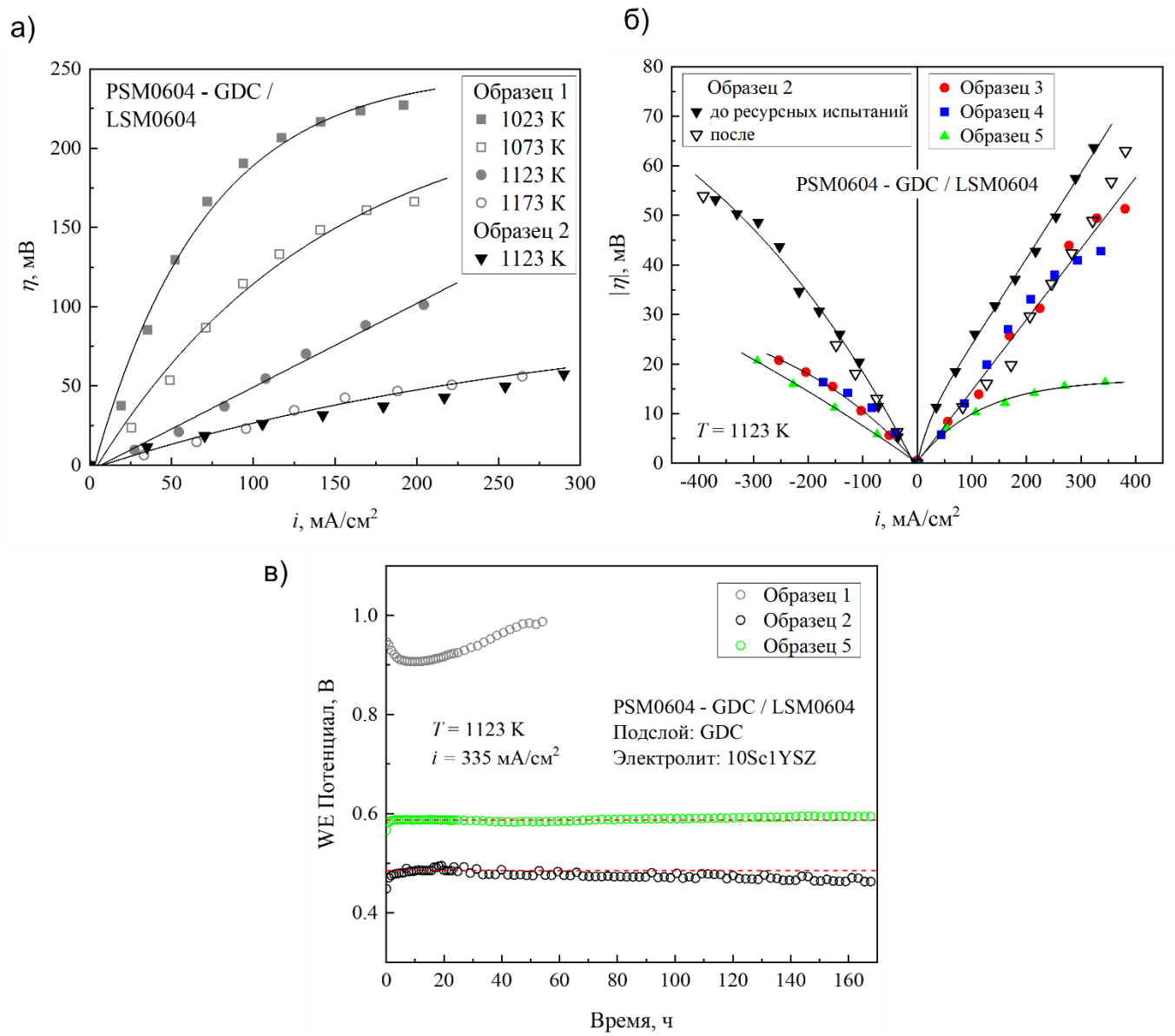


Рисунок 7. Зависимости анодного перенапряжения пористого электрода $(Pr_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_3$ – GDC / $(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_{3-\delta}$ (образец 1) от плотности тока на воздухе в диапазоне температур 1023–1173 К; для сравнения приведены данные при 1123 К образца 2 (а). Сравнение катодных и анодных поляризационных кривых электродов $(Pr_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_3$ – GDC / $(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_{3-\delta}$ (образцы 2–5) при 1123 К (б). Примеры временных зависимостей потенциала рабочего электрода PSM0604 – GDC/LSM0604 относительно электрода сравнения при постоянной анодной плотности тока 335 мА/см^2 и температуре 1123 К (в).

На основе полученных данных по оптимизации были изготовлены и испытаны МЭБ промышленного размера с электродами из стандартных и новых материалов (рисунок 8а). Состав и параметры изготовления ТОТЭ и ТОЭлЭ представлены в таблице 3. Из МЭБ собирали батареи и испытывали на экспериментальном стенде (рисунок 8б, 8в), позволяющем использовать различные топливные смеси. На воздушные электроды подавали воздух (3 л/мин), в анодные камеры в режиме ТОТЭ – увлажненный H_2 (600 мл/мин) или модельные газовые смеси (295 мл/мин), содержащие H_2, CH_4, CO, CO_2 и H_2O. В выбранных случаях, топливный газ содержал примесь H_2S. В режиме ТОЭлЭ на катод подавали газовую смесь H_2O – H_2.

Таблица 3. Состав и параметры изготовления ТОТЭ и ТОЭлЭ исследованных сборок.

Параметр	Функциональный / токосъемный слои воздушного электрода	Функциональный / токосъемный слои топливного электрода	Температура спекания электродов
Сборка №1 (раздел 5.1)	$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO_{3-\delta}$ – GDC (60:40 мас.%) / $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO_{3-\delta}$	NiO – GDC (50-50 мас.%) / NiO – 10Sc1CeSZ (60-40 мас.%) / NiO	1573 К
Сборка №2 (раздел 5.2)	$(Pr_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_{3-\delta}$ – GDC (60:40 мас.%) / $(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_{3-\delta}$		1523 К
Сборка №3 (раздел 5.3)			1573 К / 1473 К **
Сборка №4 (раздел 5.4)		$SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$	1373 К
Сборка №5 (раздел 6)		*	1473 К

* Электрод H_2O-H_2. Аналогично сборкам №1-3.

** Раздельное спекание анод / катод. В остальных случаях – совместное спекание.

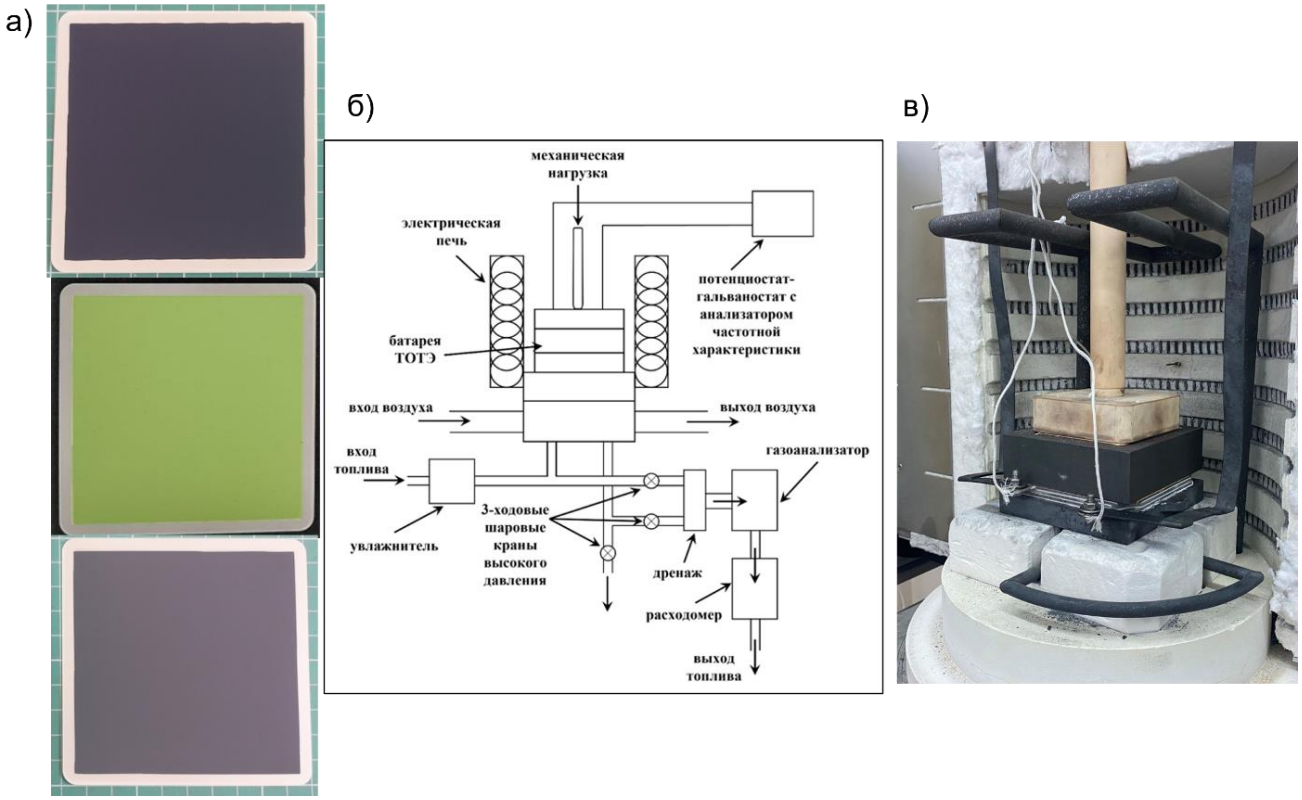


Рисунок 8. Фотографии изготовленных МЭБ сверху вниз со стороны воздушного электрода из $(Pr_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_{3-\delta}$ – GDC и $(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_{3-\delta}$, со стороны анодных слоев ТОТЭ/ катодных ТОЭлЭ на основе NiO и $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$ (а). Схематическое изображение экспериментальной установки для испытаний ТОТЭ (б). Сборка электролит-поддерживающих ТОЭ, помещенная в испытательный стенд (в).

В пятой главе представлены результаты испытаний электролит-поддерживающих ТОТЭ промышленного размера. Сборки №1–4 состояли из двух мембранно-электродных блоков (100×100 мм^2) с электродами из стандартных и новых материалов. Экспериментально доказана возможность работы ТОТЭ на газовых смесях, моделирующих свалочный и сбросные газы без внешнего парового риформинга. Сборка №3 с оптимизированным альтернативным катодом

продемонстрировала максимальную плотность мощности 183 мВт/см^2 при рабочем напряжении 0.7 В на 1 МЭБ и температуре 1123 К и стабильную работу в течение свыше 200 часов (рисунок 9). Этот результат подтверждает эффективность оптимизации электрода. Установлено, что основные потери напряжения связаны с катодными процессами, а постепенная деградация при длительных испытаниях обусловлена процессами, протекающими исключительно в никельсодержащем аноде.

Отдельно были проведены испытания батареи ТОТЭ с альтернативным оксидным анодом из $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$ (сборка №4). При поддержании постоянного соотношения H_2O/H_2 разбавление азотом не вызывало изменений в рабочих характеристиках батареи ТОТЭ. Однако при увеличении содержания водяного пара по отношению к водороду поляризационное сопротивление резко снижалось (рисунок 10). Соответственно, рабочие характеристики батареи под нагрузкой также значительно улучшались. При 1123 К и рабочем напряжении 0.6 В на 1 МЭБ удельная мощность батареи ТОТЭ увеличилась на 85% после выдержки в потоке 70% H_2 – 30% H_2O, достигнув 98 мВт/см^2. Полученные результаты приобретают особую значимость на фоне отсутствия в литературе однозначного мнения о влиянии содержания водяного пара на характеристики анодов из материалов со смешанной ионно-электронной проводимостью, что обусловлено нехваткой систематических исследований в данной области. Таким образом, рост электрохимической активности электрода из $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$ при повышении влажности топливного газа обосновывает перспективность использования данного материала именно в качестве катода ТОЭлЭ.

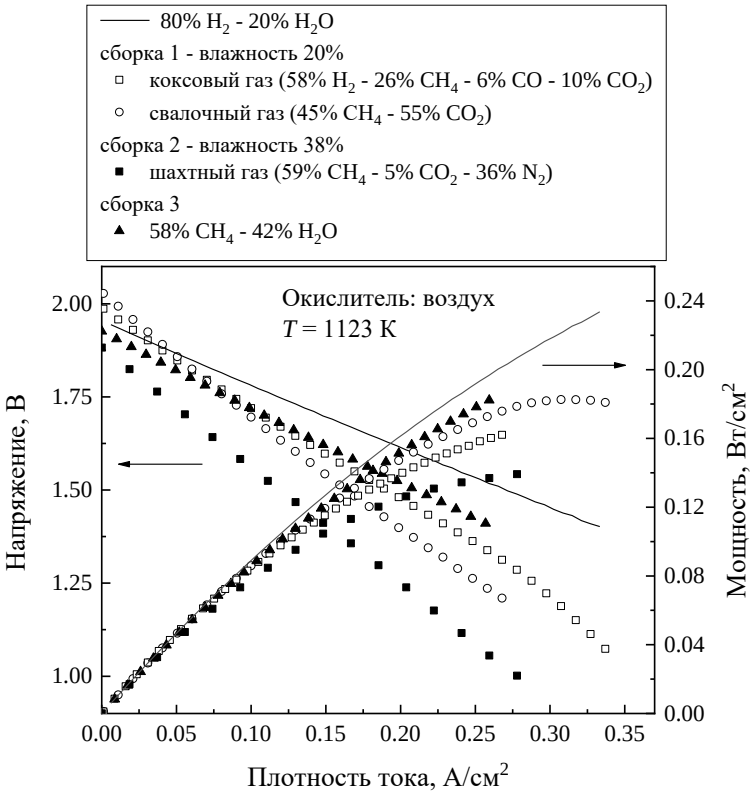


Рисунок 9. Сравнение вольт-амперных характеристик и плотности мощности ТОТЭ, работающей при 1123 К на смеси 80% H_2 – 20% H_2O и на модельных сбросных газах (таблица 3).

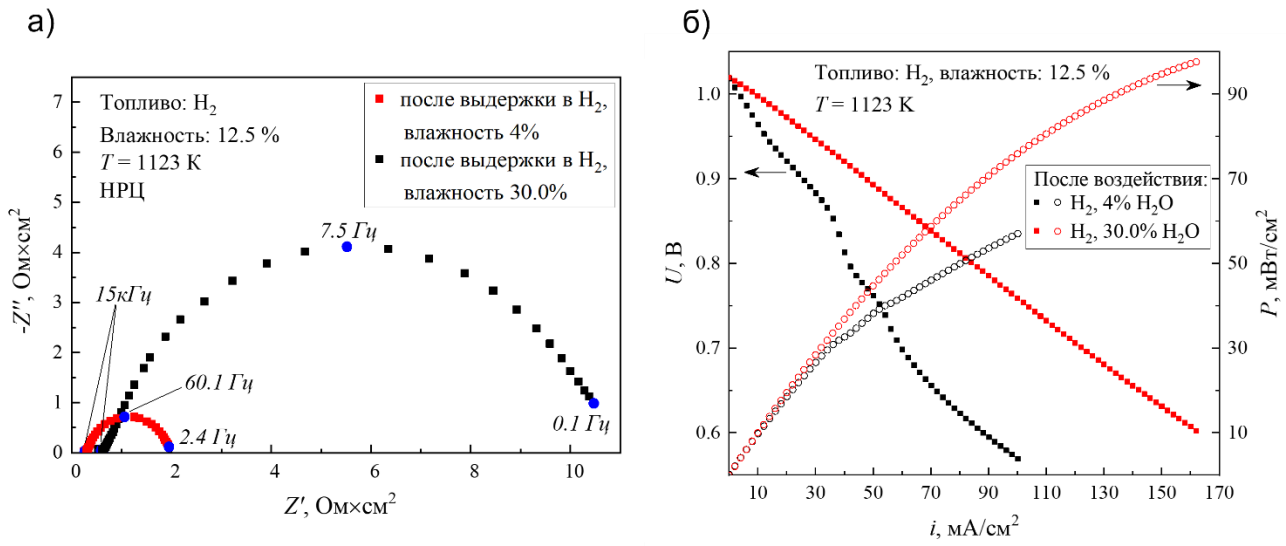


Рисунок 10. Импедансные спектры в условиях разомкнутой цепи (а) и зависимости напряжения (в расчете на один МЭБ) и удельной мощности от тока (б) батареи ТОТЭ, полученные при 1123 К в потоке водорода (0.4 нл/мин, абсолютная влажность 12.5%) после выдержки в атмосфере H_2 с различной влажностью в течение 6–8 ч при той же температуре.

Испытания батареи ТОТЭ на CH_4- и H_2S-содержащих топливах показали, что деградация характеристик, связанная с осаждением серы, носит обратимый характер (рисунок 11а). При переключении атмосферы с водорода на метан, рабочие характеристики незначительно ухудшились. При добавлении 10 ppm сероводорода напряжение не деградировало со временем. Однако при добавлении 50 ppm сероводорода произошло значительное ухудшение характеристик. Разница в напряжении разомкнутой цепи объясняется наличием метана во второй топливной смеси и согласуется с данными по кинетике конверсии метана (рисунок 11б). Параллельный ход ВАХ говорит о том, что способность к окислению водорода не подвержена влиянию даже таких больших концентраций H_2S. Однако после добавки H_2S к метан-содержащим топливным смесям конверсия метана ухудшалась со временем из-за отложения серы на поверхности анода. Данный процесс имеет полностью обратимый характер. Так, при пропускании тока в 3 А в потоке топливной смеси 89% H_2 – 11% CH_4, увлажненной на 12.5%, напряжение на 1 МЭБ вернулось к значению 0.93 В, а после 18-часовой выдержки под тем же током в 25% H_2, была достигнута мощность в 98 мВт/см^2 при плотности тока 160 мА/см^2.

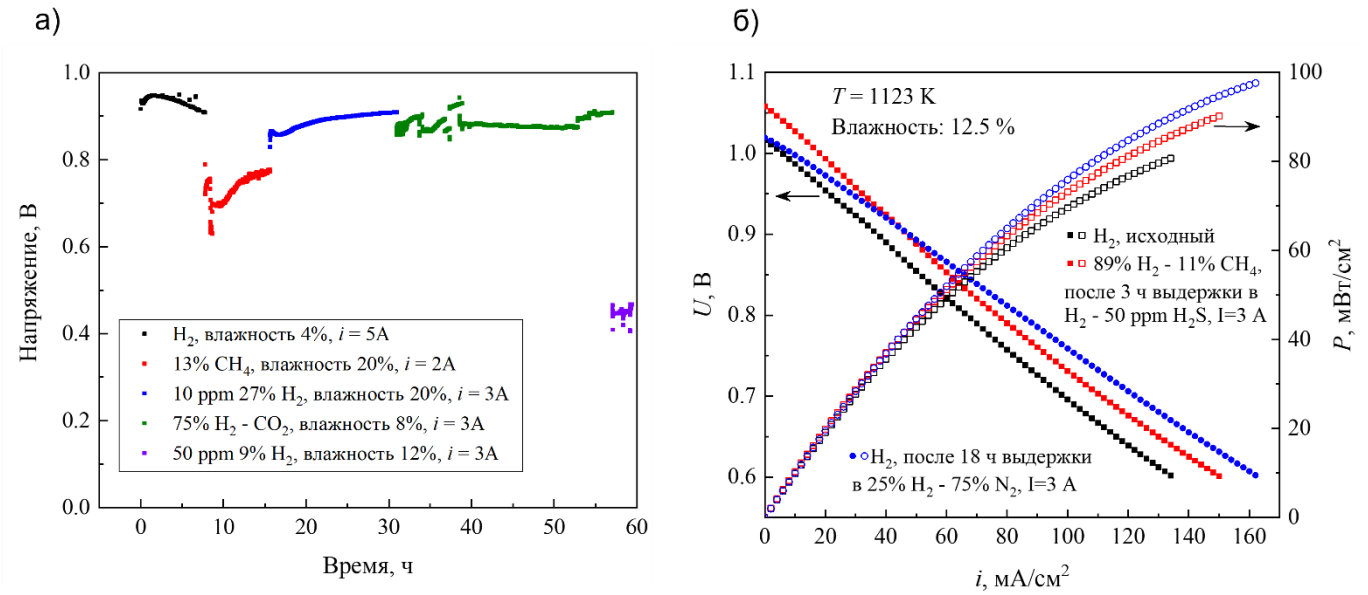


Рисунок 11. Временные зависимости напряжения на 1 МЭБ в различных условиях (а). Сравнение вольт-амперных и мощностных характеристик на один МЭБ батареи ТОТЭ, работающей при 1123 K на увлажненном чистом H_2 до и после отравления 50 ppm H_2S, а также после последующей выдержки в увлажненном 25% H_2 (б).

В шестой главе описаны результаты испытаний батареи твердооксидных электролизеров промышленного размера (сборка №5), состоящей из четырех мембранно-электродных блоков (100×100 мм^2) с анодом на основе $(Pr_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_{3-\delta}$. На рисунке 12а представлены вольт-амперные характеристики батареи ТОЭлЭ, демонстрирующие линейную зависимость во всем диапазоне токов. Фарадеевская эффективность превышает 90% при токах ≥28 А, удельное энергопотребление стабилизируется на уровне ~3.1 кВт·ч/нм^3 H_2 (таблица 4).

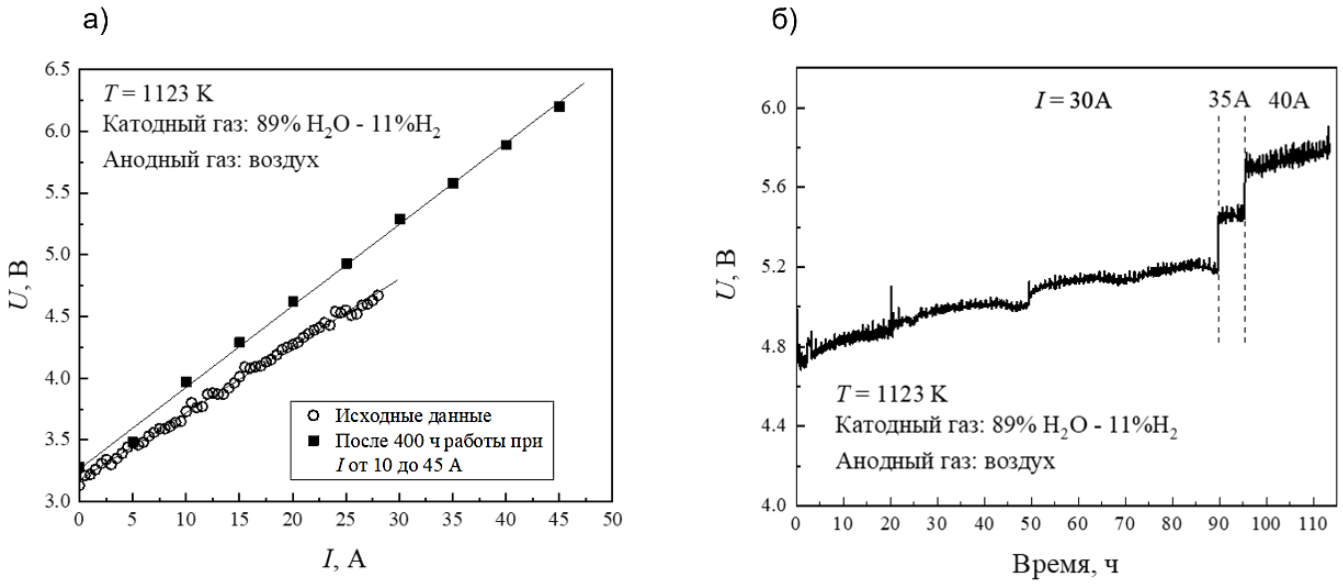


Рисунок 12. Вольт-амперные характеристики батареи ТОЭлЭ при температуре 1123 K до и после 400-часовых испытаний под токовой нагрузкой; на катод подавали газовую смесь состава 89% H_2O – 11% H_2 (а). Ресурсные испытания батареи ТОЭлЭ при постоянных токах 30 А, 35 А и 40 А (б).

Таблица 4. – Скорости генерации водорода (V), фарадеевская эффективность (Ф) и энергопотребление (ΔP) при производстве водорода в батарее ТОЭлЭ.

I, A	U, B	V(H_2), нмл/мин	Ф, %	ΔP, кВт·ч/$нм^3$
10	3.8	141.7	50.8	4.5
15	4.1	283.3	67.7	3.6
20	4.3	425.0	76.2	3.4
25	4.6	566.7	81.2	3.4
30	5	801.9	95.8	3.1
35	5.5	939.4	96.2	3.4
40	5.7	1082.5	97.0	3.5
45	6.1	1205.3	96.0	3.8

Ресурсные испытания (рисунок 12б) при высоких плотностях тока (30–40 А) выявили постепенную деградацию, связанную с микроструктурными изменениями твердого электролита (фасетирование зерен, образование нанопор), а не с деградацией электродов (рисунок 13). Воздушный электрод продемонстрировал стабильную работу без признаков отслоения от мембраны электролита, что подтверждает его преимущество перед традиционными катодами на основе LSM.

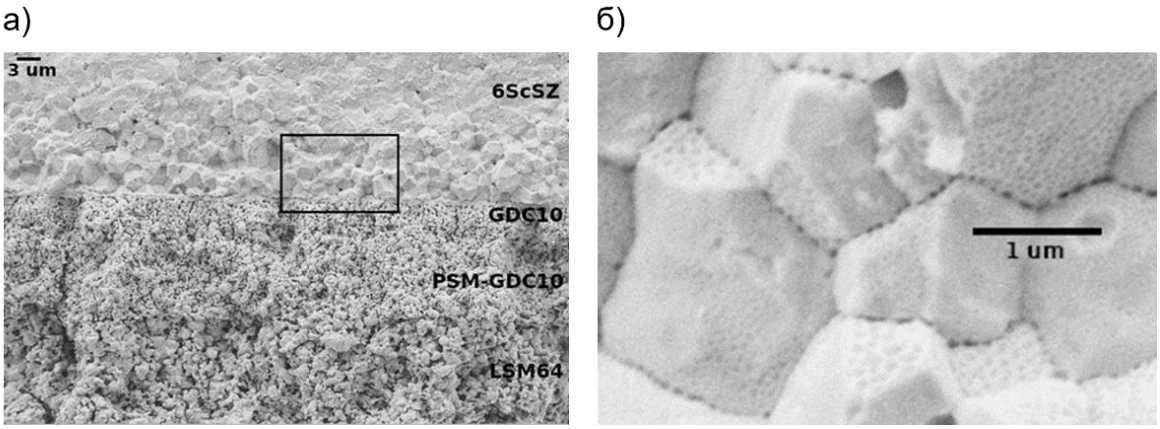


Рисунок 13. СЭМ-изображения скола мембранно-электродного блока (сторона анода) после испытаний в режиме электролиза водяного пара в течение 400 ч под токовой нагрузкой 10–45 А. Участок, обозначенный прямоугольником на изображении (а), показан на изображении (б) при большем увеличении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Однофазные Fe- и Mn-содержащие материалы общих составов (Ln,A)$FeO_{3-\delta}$, (Ln,A)(Fe,Mo)$O_{3-\delta}$ и $(Ln,A)_{1-x}MnO_{3-\delta}$ (Ln и A – редкоземельный и щелочноземельный элементы, соответственно) с перовскитоподобной структурой синтезированы глицин-нитратным и цитрат-нитратным методами. Исследованы их термодинамическая устойчивость и химическое взаимодействие с конструкционными материалами ТОЭ. Определены термические коэффициенты линейного расширения и общая электропроводность керамики из полученных оксидов. Электрохимическая активность пористых электродных слоев исследована трех-электродным методом.

Показано, что ТКЛР исследованных ферритов в высокотемпературной области достигают значений $(18–21)\times10^{-6}$ K^{-1}, что ограничивает их термомеханическую совместимость с твердыми электролитами. Поскольку уровень электронного транспорта $Pr_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-\delta}$, $Nd_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-\delta}$ и $Sr_{0.8}La_{0.2}Fe_{0.8}Mo_{0.2}O_{3-\delta}$ на воздухе является относительно низким (11–47 См/см при 1073 К), соответствующие электроды характеризуются высокими поляризационными сопротивлениями и перенапряжениями. При этом установлено, что анодная поляризация значительно ниже катодной, поэтому данные материалы представляют интерес для применения в качестве анодов ТОЭлЭ. В качестве перспективного анодного материала ТОТЭ был выбран $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$, для которого в условиях, близких к фазовой границе, анодное перенапряжение пористого электродного слоя составляет 160 мВ при плотности тока 140 мА/см^2 и температуре 1123 К.

Установлено, что манганиты термомеханически совместимы с твердыми электролитами и демонстрируют высокую электронную проводимость на воздухе (>100 См/см), возрастающую с увеличением содержания стронция. На основе полученных электродных характеристик, в качестве оптимального материала для изготовления функционального слоя воздушного электрода ТОЭ выбран композит $(Pr_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_{3-\delta}$ – $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$. $(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_{3-\delta}$, показывающий максимальный уровень электропроводности на воздухе, выбран для формирования токосъемного слоя. Рабочие характеристики электрода в основном определялись морфологией функционального слоя, где использование укрупненных порошков манганита с микронным размером зерна является предпочтительным по сравнению с наноструктурированными материалами. Температура спекания электрода должна быть минимально возможной при сохранении достаточной механической прочности. Анодное и катодное перенапряжения оптимизированного многослойного электрода составили 16 и -21 мВ, соответственно, при плотности тока 300 мА/см^2 и 1123 К. Этот электрод продемонстрировал стабильную работу при анодном токе 335 мА/см^2 не менее 170 часов без признаков деградации.

Собраны и испытаны четыре батареи ТОТЭ, состоящие из двух мембранно-электродных блоков планарной геометрии на несущем электролите размером 10×10 $см^2$. В батареях использовались как стандартные электродные материалы, так и альтернативные составы на основе $(Pr_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_{3-\delta}$ и $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$. Испытания батареи ТОТЭ с оксидным анодом из $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$ на CH_4- и H_2S-содержащих топливах показали, что осаждение углерода и серы носит обратимый характер. Значительное снижение поляризационного сопротивления при повышении влажности топлива делает данный материал перспективным для практического использования в качестве катода ТОЭлЭ. Характеристики, полученные для батарей ТОТЭ с воздушным электродом из $(Pr_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_{3-\delta}$ сопоставимы или превосходят показатели для стандартного LSM. Экспериментально доказана возможность работы батарей ТОТЭ на газовых смесях, моделирующих свалочный и сбросные газы, напрямую без внешнего парового риформинга. Максимальная удельная мощность достигла 183 $мВт/см^2$ при рабочем напряжении на один МЭБ 0.7 В при 1123 К.

Проведена оценка производительности батареи ТОЭлЭ с многослойными анодами на основе $(Pr_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_{3-\delta}$. Для этого были изготовлены четыре мембранно-электродных блока промышленного размера 10×10 $см^2$, собраны в батарею и испытаны в режиме высокотемпературного электролиза водяного пара при 1123 К. Получены зависимости скорости генерации водорода, фарадеевской эффективности и удельного энергопотребления, которое составило приблизительно 3 $кВт·ч/нм^3$. Ресурсные испытания, проведенные при плотности тока ≥370 $мА/см^2$, и последующие микроскопические исследования показали, что деградация характеристик связана с микроструктурными изменениями в керамике твердого электролита. Воздушные электроды продемонстрировали высокую электрохимическую активность как в режиме топливного элемента, так и в режиме электролиза, без каких-либо признаков отслоения от мембраны электролита.

На основании полученных в диссертационной работе результатов в дальнейшем планируется провести исследования работы ТОТЭ на реальных свалочных и сбросных промышленных газах в качестве топлива. Успешные испытания батареи ТОТЭ с оксидным анодом из $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$ позволят создать ТОЭлЭ, где на катод может подаваться водяной пар с пониженным содержанием защитного газа-носителя, предотвращающего окисление электрода.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Manganite electrodes for solid oxide electrolysis and fuel cells: effects of microstructural and compositional factors / **M.S. Dyakina**, E.V. Tsipis, D.V. Zhigacheva, A.O. Zhigachev, V.V. Kharton// Journal of Solid State Electrochemistry. –2026.
2. Performance of SOFCs using waste gases: Effects of $CH_4/CO_2/H_2O$ ratio / A.U. Sharafutdinov, E.V. Tsipis, D.V. Matveev, N.V. Demeneva, **M.S. Dyakina**, S.D. Rodionova, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin // Chemical Engineering Journal. – 2025. – Vol. 512. – P. 162725.
3. Structure, oxygen nonstoichiometry, and defect chemistry of $Nd_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-\delta}$ / S.S. Nikitin, **M.S. Dyakina**, O.F. Shakhlevich, E.V. Tsipis, M.V. Patrakeev // Materials Letters. – 2025. – Vol. 383. – P. 138022.
4. Performance of industrial-scale solid oxide electrolysis cells: An assessment of leakage effects / E.V. Tsipis, A.V. Samoilov, D.V. Matveev, Yu.S. Fedotov, **M.S. Dyakina**, D.V. Zhigacheva, D.A. Agarkov, S.I. Bredikhin, V.V. Kharton // International Journal of Hydrogen Energy. – 2025. – Vol. 97. – P. 614–621.
5. Utilization of coal mine gas in solid oxide fuel cells: A performance evaluation / E.V. Tsipis, A.U. Sharafutdinov, D.V. Matveev, **M.S. Dyakina**, D.V. Zhigacheva, D.V. Yalovenko, A.P. Paduchev, S.I. Bredikhin, V.V. Kharton // Journal of Power Sources. – 2024. – Vol. 591. – P. 233834.
6. Performance of SOFCs using model waste gases: A case study / E.V. Tsipis, D.V. Matveev, A.U. Sharafutdinov, D.V. Yalovenko, A.V. Samoilov, Yu.S. Fedotov, **M.S. Dyakina**, D.V. Zhigacheva, D.A. Agarkov, S.I. Bredikhin, V.V. Kharton // Fuel. – 2024. – Vol. 358. – P. 130129.
7. High-temperature mixed conductivity in $PrBaFe_2O_{6-\delta}$ / S.S. Nikitin, M.A. Zavyalov, **M.S. Dyakina**, E.V. Vladimirova, O.V. Merkulov, M.V. Patrakeev // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2024. – Vol. 28. – P. 1839–1847.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Current market status of solid oxide hydrogen technology: From starting materials to system level / K. Ruiz, X. Judez, M. Fantova [et al.] // Energy Reports. – 2026. – Vol. 15. – Art. no. 109091.

[2] Mermelstein, J. Development and demonstration of a novel reversible SOFC system for utility and micro grid energy storage / J. Mermelstein, O. Posdziech // Fuel Cells. – 2017. – Vol. 17, No. 4. – P. 562–570.

[3] Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis / A. Hauch, R. Küngas, P. Blennow [et al.] // Science. – 2020. – Vol. 370, No. 6513. – Art. no. eaba6118.

[4] Waste gas utilization potential for solid oxide fuel cells: A brief review / E. V. Tsipis, D. A. Agarkov, Yu. A. Borisov [et al.] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2023. – Vol. 188. – Art. no. 113880.

[5] Cigolotti, V. Comprehensive Review on Fuel Cell Technology for Stationary Applications as Sustainable and Efficient Poly-Generation Energy Systems / V. Cigolotti, M. Genovese, P. Fragiacomo // Energies. – 2021. – Vol. 14, No. 16. – Art. no. 4963.

[6] Results of continuous 200kW SOFC power generation using biomethane gas from a brewery's wastewater treatment process / K. Kawamura, S. Taniguchi, T. Nomura [et al.] // ECS Transactions. – 2023. – Vol. 111, No. 6. – P. 257–262.

[7] Results from an industrial size biogas-fed SOFC plant (the DEMOSOFC project) / M. Gandiglio, A. Lanzini, M. Santarelli [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – Vol. 45, No. 11. – P. 5449–5464.

[8] Adler, S. B. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes / S. B. Adler // Chemical Reviews. – 2004. – Vol. 104, No. 10. – P. 4791–4843.

[9] Hussain, S. Review of solid oxide fuel cell materials: cathode, anode, and electrolyte / S. Hussain, Y. Li // Energy Transitions. – 2020. – Vol. 4. – P. 113–126.

[10] Jiang, S. P. Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials for solid oxide fuel cells: a review / S. P. Jiang // Journal of Materials Science. – 2008. – Vol. 43, No. 24. – P. 6799–6833.

[11] Tsipis, E. V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. II. Electrochemical behavior vs. materials science aspects / E. V. Tsipis, V. V. Kharton // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2008. – Vol. 12, No. 11. – P. 1367–1391.

[12] Conditions for stable operation of solid oxide electrolysis cells: oxygen electrode effects / B.-K. Park, Q. Zhang, P. W. Voorhees, S. Barnett // Energy & Environmental Science. – 2019. – Vol. 12, No. 10. – P. 3053–3062.

[13] Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review / N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta [et al.] // Progress in Materials Science. – 2015. – Vol. 72. – P. 141–337.

[14] Huang, K. Solid Oxide Fuel Cell Technology : Principles, Performance and Operations / K. Huang, J. B. Goodenough. – Amsterdam : Elsevier, 2009. – 340 p. – ISBN 9781845696511.

[15] Degradation mechanisms of Ni-YSZ anodes in solid oxide fuel cells / H. Yokokawa, N. Sakai, T. Horita [et al.] // Journal of Power Sources. – 2008. – Vol. 175, No. 1. – P. 28–35.

[16] Zha, S. Poisoning of solid oxide fuel cell anodes by sulfur compounds / S. Zha, M. Liu // Journal of Power Sources. – 2007. – Vol. 164, No. 1. – P. 193–198.

[17] Redox cycling of Ni-YSZ anodes for solid oxide fuel cells / J. Malzbender, L. G. J. de Haart, S. Baumann [et al.] // Journal of Power Sources. – 2009. – Vol. 193, No. 1. – P. 415–420.