

УДК 544.6.018.42-16+621.352.6

ТРЕХСЛОЙНЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ПЛАНАРНЫХ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЭЛЕКТРОЛИТ-ПОДДЕРЖИВАЮЩЕЙ КОНСТРУКЦИИ: ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПРИМЕНЕНИЕ¹

© 2020 г. Е. А. Агаркова^{a, *}, Д. А. Агарков^{a, b}, И. Н. Бурмистров^{a, b, **}, О. Ю. Задорожная^c,
Д. В. Яловенко^a, Ю. К. Непочатов^c, С. И. Бредихин^{a, b}

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики твердого тела Российской академии наук
ул. академика Осипьяна, 2, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^bФедеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Московский физико-технический институт (государственный университет)”
Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., 117303 Россия

^cАО “НЭВЗ-Керамикс”
просп. Красный, 220, Новосибирск, 630048 Россия

*e-mail: stepanova.ea@issp.ac.ru

**e-mail: buril@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 09.10.2018 г.

После доработки 11.12.2018 г.

Принята к публикации 04.07.2019 г.

Трехслойные керамические мембраны на основе стабилизированного диоксида циркония для планарных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) были изготовлены методом литья на движущуюся ленту. Внешние слои с составом 94 мол. % ZrO_2 –6 мол. % Sc_2O_3 обеспечивают повышенную механическую прочность, а центральный слой был изготовлен из материала состава 89 мол. % ZrO_2 –10 мол. % Sc_2O_3 –1 мол. % Y_2O_3 , обладающего наиболее высокой анионной проводимостью из ряда твердых растворов ZrO_2 – Y_2O_3 – Sc_2O_3 . Исследование механических характеристик показало, что предел прочности (прочность на изгиб) данных мембран значительно превосходит величину, характерную для однослойных образцов. После исследования анионной проводимости трехслойной керамики методом импедансной спектроскопии в частотном диапазоне от 1 Гц до 1 МГц, были изготовлены мембранно-электродные блоки ТОТЭ и проведены их электрохимические испытания в условиях работы топливного элемента.

Ключевые слова: многослойные мембраны, анионная проводимость, твердые электролиты, трехточечный изгиб, вольт-амперная характеристика, годограф импеданса

DOI: 10.31857/S0424857020020024

ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – одна из наиболее эффективных и многообещающих технологий прямого преобразования химической энергии углеводородных видов топлива в электрическую (с коэффициентом полезного действия (КПД) до 60%) и тепловую (с суммарным КПД более 90%) энергию [1]. Один из наиболее технологичных и надежных вариантов конструкции мембранно-электродных блоков (МЭБ) – планарные топливные элементы с поддерживаю-

щим электролитом [2, 3]. Этот подход позволяет создавать автоматизированные технологические линии для проведения всех операций по изготовлению МЭБ. Полученные топливные элементы отличаются стабильностью характеристик, а также механической прочностью [4]. Методы нанесения, используемые при изготовлении таких топливных элементов, являются дешевыми и технологичными, что позволяет существенно снизить финальную стоимость электрохимических генераторов на базе технологии ТОТЭ.

Ключевым элементом планарных МЭБ ТОТЭ с поддерживающим электролитом является мембрана анионного проводника. Во-первых, именно она несет на себе основные механические на-

¹ Публикуется по материалам V Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Суздаль, 2018.

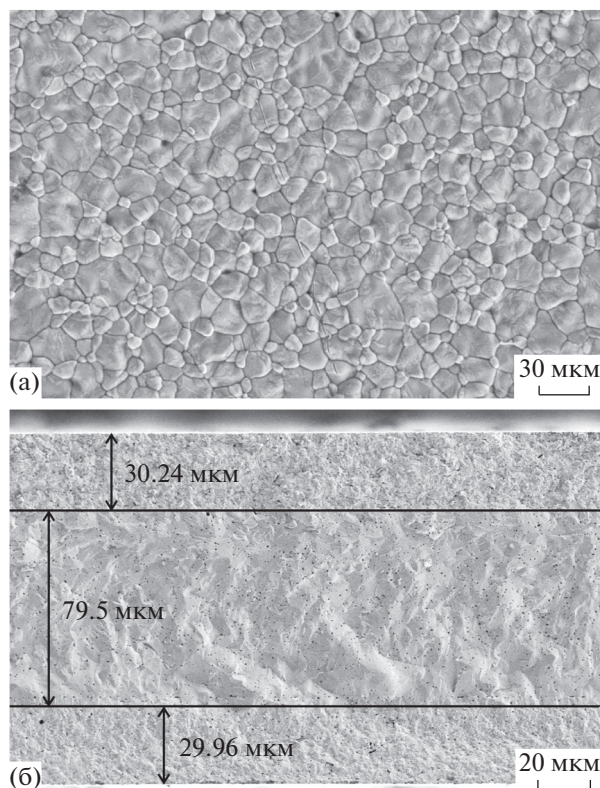


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности (а) и поперечного сечения (б) трехслойных пластин 6ScSZ/10Sc1YSZ/6ScSZ.

грузки, а во-вторых, ее сопротивление составляет около половины полного внутреннего сопротивления топливного элемента [5]. Таким образом, оптимальная толщина несущей мембраны – результат конкуренции противоречащих друг другу принципов оптимизации: уменьшение толщины мембраны приводит к снижению потерь на протекание ионного тока, что положительно влияет на полное внутреннее сопротивление топливного элемента и общую эффективность электрохимической ячейки, а при повышении – улучшаются ее механические характеристики и общая надежность системы.

Эффективно улучшить механические характеристики мембраны анионного проводника позволяет использование многослойных структур [6], в которых часть слоев оптимизированы не по электрохимическим характеристикам, а по механической прочности за счет оптимизации их состава и микроструктуры. Серия наших предыдущих работ [7–9] была направлена на разработку высокоэффективных планарных МЭБ ТОТЭ с поддерживающим электролитом [7–10]. В настоящей статье приводятся результаты исследований электрохимических и механических характеристик трехслойных твердоэлектролитных мембран

отечественного производства и мембранно-электродных блоков, изготовленных на их основе.

МЕТОДИКИ И ОБРАЗЦЫ

В качестве исходного сырья при изготовлении мембран использовались порошки 6ScSZ $((\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.06}-(\text{ZrO}_2)_{0.94})$ и 10Sc1YSZ $((\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}-(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.01}-(\text{ZrO}_2)_{0.89})$ производства ЗАО “Неохим” (Москва, Россия) [11]. Центральный слой изготавливался из состава 10Sc1YSZ: в предыдущих работах с использованием монокристаллических образцов было показано, что диоксид циркония, допированный 10 мол. % оксида скандия и 1 мол. % оксида иттрия или церия демонстрирует максимальную анионную проводимость [12–14]. Состав 6ScSZ демонстрирует высокие механические характеристики при сохранении достаточной величины анионной проводимости [15, 16]. Порошки были получены методом соосаждения и последующего отжига при различных температурах.

Мембраны анионного проводника были изготовлены методом литья на движущуюся ленту с последующей вакуумной ламинацией листов с различным составом анионного проводника в трехслойный пакет и высокотемпературным отжигом полученных пакетов. Микрофотографии поверхности и изображения поперечного сечения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), образцов пластин приведены на рис. 1. Исследования методом СЭМ выполнялись с использованием микроскопа Supra 50VP (CarlZeiss, Великобритания). Как видно из рис. 1а, структура поверхности изготовленной керамики плотная, мелкозернистая, размер зерен не превышает 3 мкм. На изломе (рис. 1б) прослеживается трехслойная сэндвич-структура 6ScSZ/10Sc1YSZ/6ScSZ с хорошей адгезией слоев. Толщина слоев 6ScSZ и 10Sc1YSZ – 30 и 80 мкм соответственно. Внешние слои показывают высокую плотность дефектов в виде границ зерен и дефектов упаковки, препятствующую развитию микротрещин, возникающих при деформациях образцов. Центральный слой более однороден, размер отдельных зерен составляет более 5 мкм, границы зерен слабо различимы. Присутствуют отдельные поры размером менее 1 мкм, не образующие связанной системы, что не может оказать существенного влияния ни на газопроницаемость, ни на транспортные характеристики изготовленных мембран. Изготовленные мембраны имели форму квадрата с закругленными углами со стороной 100 и 50 мм (рис. 2).

Электропроводные и механические свойства изготовленных мембран сравнивались с аналогичными свойствами мембран анионного проводника состава 10Sc1CeSZ $((\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}-(\text{CeO}_2)_{0.01}-(\text{ZrO}_2)_{0.89})$ толщиной 150 мкм производства Н.С. Starck (Гер-

мания) и однослойной мембраны анионного проводника состава 10Sc1YSZ толщиной 240 мкм производства АО “НЭВЗ-Керамикс” (Новосибирск, Россия) [10].

Прочностные характеристики были оценены методом трехточечного изгиба с помощью установки Instron 1195. Образцы размером 24×9 мм закреплялись с помощью специальной оснастки из монокристаллического сапфира для измерений методом трехточечного изгиба; расстояние между крайними нижними точками контакта составляло 21 мм; верхняя точка приложения усилия находилась на равных расстояниях от нижних точек контакта (рис. 3). Деформация образцов проводилась со скоростью 0.5 мм/мин при комнатной температуре. Прочность на изгиб рассчитывалась по следующей формуле (1):

$$\sigma = \frac{3Fl}{2ah^2}, \quad (1)$$

где F – предельная механическая нагрузка, при которой происходит разрушение мембраны, l – расстояние между крайними точками контакта, a – ширина образца, h – его толщина.

Для измерения транспортных свойств двух-контактным 4-проводным методом были изготовлены плоскопараллельные пластины размером 7×7 мм², на которые были нанесены платиновые электроды (платиновая паста CL11-5100 производства Heraeus GmbH, Германия) с последующим отжигом при температуре 950°C в течение 10 мин.

Исследования температурной зависимости анионной проводимости проводились на анализаторе импеданса Solartron SI 1260 в температурном интервале от 350 до 850°C с шагом 50°C. Частотный диапазон измерений – от 1 Гц до 1 МГц, амплитуда сигнала – 24 мВ. Примеры годографов импедансных спектров образцов анионных мембран однослойной (1 – Н.С. Starck, 3 – АО “НЭВЗ-Керамикс”) и трехслойной (2 – АО “НЭВЗ-Керамикс”) конструкции, полученные на воздухе при 350°C, приводятся на рис. 4. Анализ спектров проводился с помощью программного пакета ZView с применением метода эквивалентных схем.

На основе трехслойных пластин размером 50×50 мм² были изготовлены мембранно-электродные блоки с многослойными композиционными электродами на основе порошков GDC ($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, FuelCellMaterials, США) и LSM ($(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_{3-\delta}$, ИФТТ РАН) для катода и GDC, NiO (Aldrich, США) и 10Sc1CeSZ (89 мол. % ZrO_2 + 10 мол. % Sc_2O_3 + 1 мол. % CeO_2 , Qingdao Terio Corporation, Китай) для анода. Исходные материалы проходили предварительную термическую обработку [17], на их основе готовились композиционные порошки путем перемола в планетарной мельнице. Катод и анод наносили

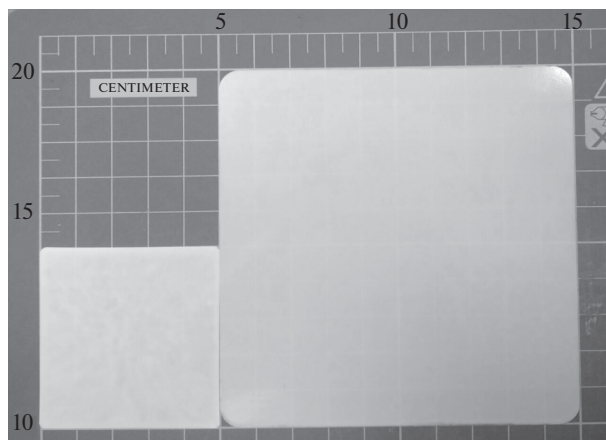


Рис. 2. Фотография трехслойных пластин состава 6ScSZ/10Sc1YSZ/6ScSZ.

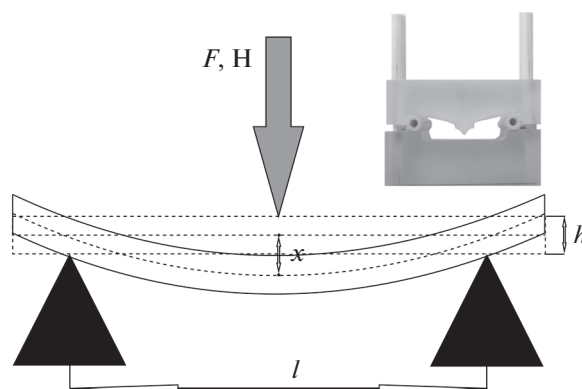


Рис. 3. Схема и фотография сапфировой вставки для измерения механической прочности на изгиб планарных образцов твердого электролита.

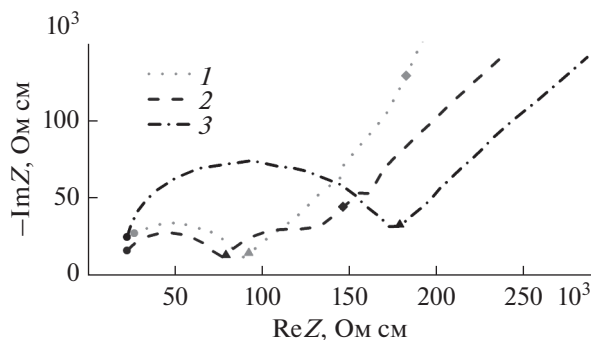


Рис. 4. Годографы импеданса образцов анионных мембран производства: 1 – Stark, 2 и 3 – ОАО “НЭВЗ-керамикс” трехслойной и однослойной конструкции, соответственно, полученные на воздухе при температуре 350°C. Кругами, треугольниками и ромбами отмечены точки, отвечающие частотам 1 МГц, 10 кГц и 100 Гц соответственно.

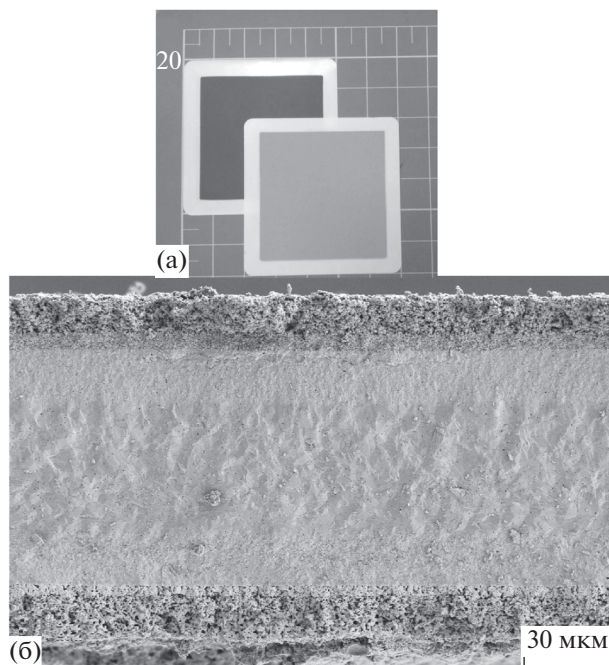


Рис. 5. Структура слоев многослойных керамических мембранно-электродных блоков (а), а также изображение поперечного сечения, полученное методом СЭМ (б).

методом трафаретной печати. После их нанесения топливные элементы подвергались совместному спеканию при 1350°C . Площадь изготовленных электродов составила 16 см^2 (квадрат $40 \times 40\text{ мм}^2$). Фотография и изображение поперечного сечения, полученное методом СЭМ, показаны на рис. 5.

Электрохимические характеристики изготовленных образцов топливных элементов исследовались на газо-температурном стенде при рабочей температуре 850°C , в качестве окислителя и топлива использовались смеси $\text{O}_2/\text{N}_2 = 21/79$ и $\text{H}_2/\text{N}_2 = 50/50$, соответственно. Вольт-амперные характеристики и годографы импедансных спектров были получены с помощью потенциостат-гальваностата и анализатора импеданса Reference 3000 с приставкой Reference 30K Booster (Gamry, Италия). Импедансные спектры измерялись в диапазоне $0.1\text{ Гц} - 300\text{ кГц}$ при постоянной токовой нагрузке 0.44 А/см^2 , амплитуда переменного сигнала 20 мВ .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Механические характеристики

В предыдущих работах было показано [7], что при снижении толщины несущей мембраны менее 250 мкм дальнейшие операции по изготовлению электродной системы сильно осложнены повышенной хрупкостью пластины твердого электро-

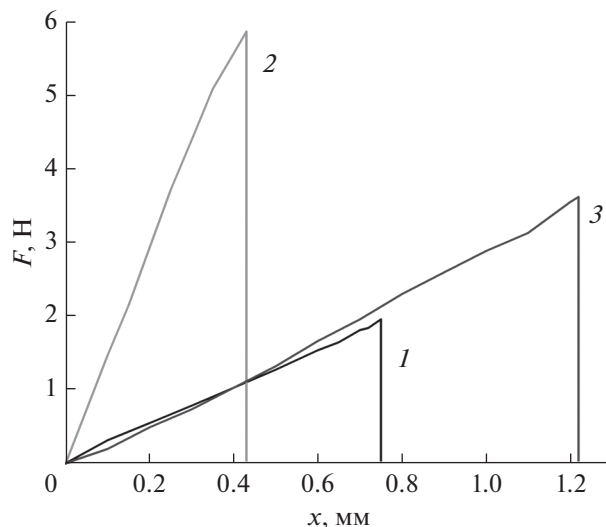


Рис. 6. Нагрузочные кривые, полученные методом трехточечного изгиба при комнатной температуре для: 1 – мембрана производства Н.С. Starck, 2 и 3 – однослойная и трехслойная мембраны производства АО “НЭВЗ-Керамикс”, соответственно.

лита. Для улучшения механических характеристик мембран электролита предложено использовать трехслойную структуру, где центральный слой, обеспечивающий минимальное сопротивление транспорту анионов кислорода, изготавливается из полностью стабилизированного диоксида циркония состава $(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1} - (\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.01} - (\text{ZrO}_2)_{0.89}$. Для изготовления внешних слоев был использован тетрагональный $(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.06} - (\text{ZrO}_2)_{0.94}$, показывающий высокую плотность протяженных дефектов в спеченной керамике [18], что эффективно предотвращает распространение микротрещин и улучшает механические характеристики трехслойного пакета.

Примеры нагрузочных кривых, полученных методом трехточечного изгиба, приводятся на рис. 6. Испытания проводились на 6 образцах каждого вида, после чего результирующие величины усреднялись. Усредненные по сериям измерений результаты сравнительных механических испытаний образцов представлены в табл. 1.

Как видно из рис. 6 и табл. 1, трехслойные мембраны демонстрируют лучшие характеристики по значению поперечного линейного прогиба под нагрузкой до разрушения (до 1.4 мм против менее 0.5 и 1 мм для однослойных мембран). Средняя предельная прочность на изгиб трехслойной мембраны составляет 560 МПа (для однослойных она составляет 273 и 286 МПа).

Во время прочностных испытаний мембран для образцов наблюдался значительный прогиб (до 1.4 мм), что сделало невозможным получение значений модуля Юнга. Для оценки упругого мо-

Таблица 1. Результаты исследования механических характеристик мембран анионного проводника

Мембраны	1	2	3
	Н.С. Starck	АО “НЭВЗ-Керамикс”, однослойный образец	АО “НЭВЗ-Керамикс”, трехслойный образец
Толщина, мкм	150	240	140
Средняя величина предельного прогиба, x , мм	0.66 ± 0.06	0.37 ± 0.02	1.255 ± 0.04
Средняя величина предельной прочности σ , МПа	273 ± 25	286 ± 17	560 ± 25
Среднее отношение предельной прочности к максимальному прогибу σ/x , МПа/мм	413 ± 10	774 ± 30	445 ± 6

дуля использовались значения отношения предельной прочности к максимальному прогибу, при котором происходило разрушение образца. Полученная величина для трехслойной мембраны АО “НЭВЗ-Керамикс” и мембраны производства компании Н.С. Starck составила 445 и 413 МПа/мм, что почти в 2 раза меньше, чем у однослойной мембраны производства АО “НЭВЗ-Керамикс”. Можно сделать вывод, что упругие характеристики изготовленных мембран определяются в большей степени толщиной керамического листа, а не используемым материалом. Таким образом, уменьшение толщины несущего электролита и, как следствие, величины упругого модуля позволяет проводить значительную деформацию изготовленных мембран, не приводящую к появлению критических напряжений в несущей мембране, а использование трехслойной структуры существенно улучшает прочностные характеристики изделия.

Транспортные характеристики

На рис. 7 приводится температурная зависимость полной (без учета одно- или трехслойной структуры) ионной проводимости исследуемых мембран. Для сравнения на рис. 7 показаны данные по монокристаллам 6ScSZ и 10Sc1YSZ [12, 19]. Проводимость однослойных мембран близка к проводимости монокристалла 10Sc1YSZ, что свидетельствует о незначительном влиянии микроструктурных факторов на транспортные свойства исследуемых электролитов. В свою очередь, проводимость трехслойной мембраны во всем температурном диапазоне лежит между кривыми монокристаллов 6ScSZ и 10Sc1YSZ, что свидетельствует как о хорошей адгезии слоев, так и об отсутствии дополнительных слабо проводящих фаз в области контакта слоев керамического пакета.

В табл. 2 приведены значения удельной проводимости керамических и монокристаллических образцов при 850°C и энергий активации в температурном интервале 600–850°C. Величина ионной проводимости трехслойной мембраны во всем температурном диапазоне несколько ниже значений для однослойных мембран и достигает 0.095 См/см при 850°C, что, однако, существенно превосходит проводимость кристалла 6ScSZ (0.036 См/см). Таким образом, применение трехслойной структуры с 6ScSZ в качестве одного из компонентов, обладающим относительно низкой ионной проводимостью, приводит к снижению полной ионной проводимости пакета не более чем на 30% (850°C) относительно проводимости монокристалла состава 10Sc1YSZ.

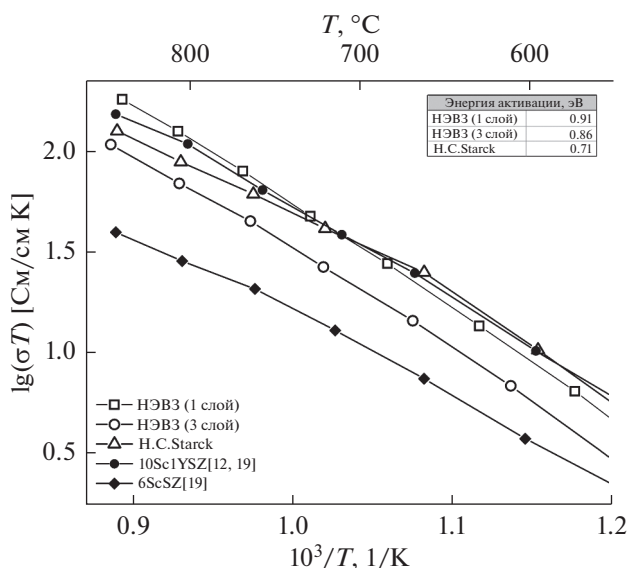


Рис. 7. Температурная зависимость удельной проводимости мембран в сравнении с проводимостью монокристаллических 6ScSZ и 10Sc1YSZ [12, 19].

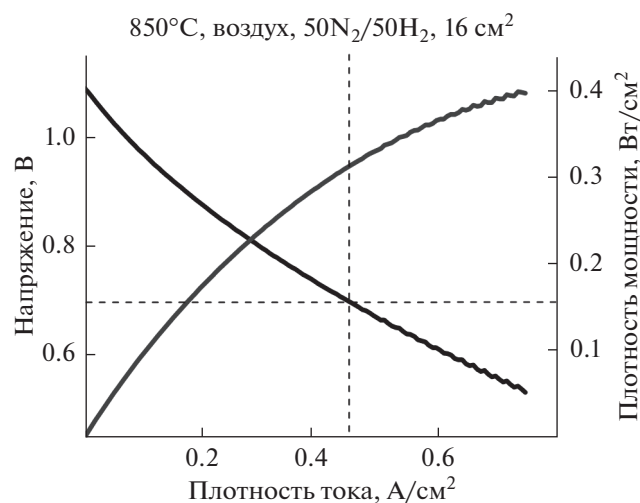
Таблица 2. Удельная проводимость при 850°C и энергия активации в высокотемпературном диапазоне (600–850°C) планарных керамических мембран, а также монокристаллов 6ScSZ и 10Sc1YSZ [12, 19]

Мембрана или монокристалл	Значение удельной проводимости при 850°C, См/см	Энергия активации для $T = 600\text{--}850^\circ\text{C}$, эВ
АО “НЭВЗ-Керамикс” (1 слой)	0.160	0.91
АО “НЭВЗ-Керамикс” (3 слоя)	0.095	0.86
Н.С. Starck	0.111	0.71
10Sc1YSZ [12, 19]	0.134	0.81
6ScSZ [19]	0.036	0.67

Мембранно-электродные блоки

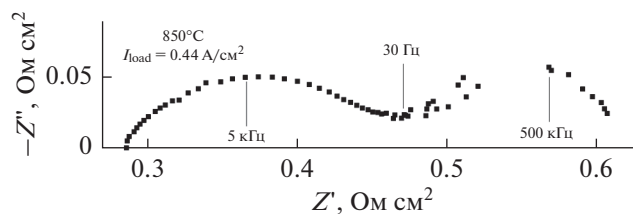
На рис. 8 представлена вольт-амперная и мощностная характеристики МЭБ, полученные с использованием искусственного воздуха в качестве окислителя и водородо-азотной смеси с соотношением $\text{H}_2/\text{N}_2 = 50/50$ в качестве топлива при 850°C. Напряжение открытой цепи составляет около 1.1 В, что свидетельствует о газоплотности и отсутствии электронной проводимости мембраны. Плотность снимаемой мощности при рабочем напряжении 0.7 В превышает значение 300 мВт/см², что подтверждает достаточно низкое внутреннее сопротивление МЭБ.

Для определения структуры внутреннего сопротивления изготовленного МЭБ проводились измерения импедансных спектров. На рис. 9 представлен годограф импедансного спектра

**Рис. 8.** Вольт-амперная и мощностная характеристика мембранно-электродного блока, изготовленного на основе трехслойной мембраны.

МЭБ ТОТЭ, полученного при постоянной токовой нагрузке $I_{\text{load}} = 0.44 \text{ А/см}^2$. Анализ импедансного спектра показал, что полное внутреннее сопротивление при данных условиях измерения составляет около 0.62 Ом/см², а омические потери равны 0.28 Ом/см², что составляет около 45% от полного сопротивления МЭБ. Стоит отметить, что ожидаемая величина сопротивления анионной мембраны, полученная из температурной зависимости ионной проводимости (рис. 6), составляет 0.16 Ом/см² (26% внутреннего сопротивления ТОТЭ), что свидетельствует о наличии дополнительных омических потерь, связанных с влиянием слоевого сопротивления электродов и/или особенностями морфологии внутренних интерфейсов МЭБ.

Таким образом, на основании исследований электрохимических характеристик можно сделать вывод о пригодности полученных трехслойных мембран твердого электролита для использования в качестве несущего элемента планарных ТОТЭ с поддерживающим электролитом. При этом для увеличения эффективности топливных элементов на несущем электролите необходимо улучшение как каталитических, так и транспортных характеристик электродов МЭБ ТОТЭ.

**Рис. 9.** Годограф импедансного спектра мембранно-электродного блока, изготовленного на основе трехслойной мембраны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что использование при изготовлении трехслойной структуры мембран на основе диоксида циркония относительно низкопроводящих компонентов (6ScSZ) приводит к ожидаемому снижению величины ионной проводимости, однако такое снижение не превосходит 30% относительно эталонного образца монокристаллического 10Sc1YSZ . Электрохимические испытания МЭБ с трехслойными мембранами показали достаточно высокую плотность снимаемой мощности, составляющую более 300 мВт/см^2 при напряжении на ячейке 0.7 В и воздухе в качестве окислителя. Анализ импедансных спектров МЭБ показал, что омический вклад в полное внутреннее сопротивление образцов не превышает 45%.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-79-30071 “Разработка научно обоснованных путей оптимизации мощностных и массогабаритных характеристик батарей ТОТЭ планарной конструкции и создание топливного процессора для высокоэффективных транспортных и стационарных энергоустановок”. Методика исследования температурной зависимости анионной проводимости мембран была разработана в рамках государственного задания ИФТТ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Choudhury, A., Chandra, H., and Arora, A., Application of solid oxide fuel cell technology for power generation—A review, *Renew. Sustainable Energy Rev.*, 2013, vol. 20, p. 430.
- Stelter, M., Reinert, A., Mai, B.E., and Kuznecov, M., Engineering aspects and hardware verification of solid oxide fuel cell stack design, *J. Power Sources*, 2006, vol. 154, p. 448.
- Menzler, N.H., Malzbender, J., Schoderböck, P., Kauert, R., and Buchkremer, H.P., Sequential tape casting of anode-supported solid oxide fuel cells, *Fuel Cells*, 2014, vol. 14, p. 96.
- Fleischhauer, F., Bermejo, R., Danzer, R., Mai, A., Graule, T., and Kuebler, J., Strength of an electrolyte supported solid oxide fuel cell, *J. Power Sources*, 2015, vol. 297, p. 158.
- Hsieh, Y.D., Chan, Y.H., and Shy, S.S., Effects of pressurization and temperature on power generating characteristics and impedances of anode-supported and electrolyte-supported planar solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, 2015, vol. 299, p. 1.
- Haydn, M., Ruettinger, M., Franco, T., Uhlenbruck, S., Jung, T., and Ortner, K., *U.S. Patent*, 2015, US 20160118680 A1.
- Burmistrov, I., Agarkov, D., Bredikhin, S., Nepochatov, Y., Tiunova, O., and Zadorozhnaya, O., Multilayered electrolyte-supported SOFC based on NEVZ-Ceramics membranes, *ECS Trans.*, 2013, vol. 57, iss. 1, p. 917.
- Бурмистров, И.Н., Агарков, Д.А., Цыбров, Ф.М., Бредихин, С.И. Изготовление мембранно-электродных блоков ТОТЭ методом совместного спекания электродов. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 749. [Burmistrov, I.N., Agarkov, D.A., Tsybrov, F.M., and Bredikhin, S.I., Preparation of membrane-electrode assemblies of solid oxide fuel cells by co-sintering of electrodes, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 669.]
- Бурмистров, И.Н., Агарков, Д.А., Коровкин, Е.В., Яловенко, Д.В., Бредихин, С.И. Изготовление мембранно-электродных блоков твердооксидных топливных элементов методом совместного спекания электродов при повышенных температурах. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 980. [Burmistrov, I.N., Agarkov, D.A., Korovkin, E.V., Yalovenko, D.V., and Bredikhin, S.I., Fabrication of membrane-electrode assemblies for solid oxide fuel cells by joint sintering of electrodes at high temperature, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 873.]
- Тиунова, О.В., Задорожная, О.Ю., Непочатов, Ю.К., Бурмистров, И.Н., Курицына, И.Е., Бредихин, С.И. Керамические мембраны на основе скандий-стабилизированного ZrO_2 , полученные методом пленочного литья. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 801. [Tiunova, O.V., Zadorozhnaya, O.Yu., Nepochatov, Yu.K., Burmistrov, I.N., Kuritsyna, I.E., and Bredikhin, S.I., Ceramic Membranes Based on Scandium-Stabilized ZrO_2 Obtained by Tape Casting Technique, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 719.]
- Соколов, П.С., Карпюк, П.В., Досовицкий, Г.А., Волков, П.А., Лысков, Н.В., Слюсар, И.В., Досовицкий, А.Е. Наноструктурированные порошки на основе стабилизированного оксида циркония для твердооксидных топливных элементов. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 536. [Sokolov, P.S., Karpyuk, P.V., Dosovitskiy, G.A., Volkov, P.A., Lyskov, N.V., Slyusar, I.V., and Dosovitskiy, A.E., Stabilized zirconia-based nanostructured powders for solid-oxide fuel cells, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 464.]
- Курицына, И.Е., Бредихин, С.И., Агарков, Д.А., Борик, М.А., Кулебякин, А.В., Милович, Ф.О., Ломонова, Е.Е., Мызина, В.А., Табачкова, Н.Ю. Исследование электротранспортных характеристик керамических и монокристаллических материалов состава $(\text{ZrO}_2)_{0.89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.01}$. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 554. [Kuritsyna, I.E., Bredikhin, S.I., Agarkov, D.A., Borik, M.A., Kulebyakin, A.V., Milovich, F.O., Lomonova, E.E., Myzina, V.A., and Tabachkova, N.Yu., *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 481.]
- Агарков, Д.А., Борик, М.А., Бредихин, С.И., Кулебякин, А.В., Курицына, И.Е., Ломонова, Е.Е., Милович, Ф.О., Мызина, В.А., Осико, В.В., Агаркова, Е.А., Табачкова, Н.Ю. Структура с транспортными свойствами кристаллов твердых растворов на

- основе диоксида циркония, солегированных оксидами скандия и церия. *Электрохимия*. Т. 54. С. 530. [Agarkov, D.A., Borik, M.A., Bredikhin, S.I., Kulebyakin, A.V., Kuritsyna, I.E., Lomonova, E.E., Milovich, F.O., Myzina, V.A., Osiko, V.V., Agarkova, E.A., and Tabachkova, N.Yu., Structure and Transport Properties of Zirconia-Based Solid Solution Crystals Co-Doped with Scandium and Cerium Oxides, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 459.]
14. Agarkov, D.A., Borik, M.A., Bublik, V.T., Bredikhin, S.I., Chislov, A.S., Kulebyakin, A.V., Kuritsyna, I.E., Lomonova, E.E., Milovich, F.O., Myzina, V.A., Osiko, V.V., and Tabachkova, N.Yu., Structure and transport properties of melt grown Sc_2O_3 and CeO_2 doped ZrO_2 crystals, *Solid State Ionics*, 2018, vol. 322, p. 24.
 15. Fleischhauer, F., Bermejo, R., Danzer, R., Mai, A., Graule, T., and Kuebler, J., High temperature mechanical properties of zirconia tapes used for electrolyte supported solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, 2015, vol. 273, p. 237.
 16. Varanasi, C., Juneja, C., Chen, C., and Kumar, B., Electrical conductivity enhancement in heterogeneously doped scandia-stabilized zirconia, *J. Power Sources*, 2005, vol. 147(1–2), p. 128.
 17. Burmistrov, I., Agarkov, D., Tartakovskii, I., Kharton, V., and Bredikhin, S., Performance optimization of cermet SOFC anodes: an evaluation of nanostructured Ni, *ECS Trans.*, 2015, vol. 68, iss. 1, p. 1265.
 18. Агарков, Д.А., Бредихин, С.И., Бурмистров, И.Н., Курицына, И.Е., Непочатов, Ю.К., Тиунова, О.В. Мембрана твердого электролита для твердооксидных топливных элементов. Пат. 161024 (Россия). 2016. [Agarkov, D.A., Bredikhin, S.I., Burmistrov, I.N., Kuritsyna, I.E., Nepochatov, Yu.K., and Tiunova, O.V., Membrane of solid electrolyte for solid oxide fuel cells, Patent 161024 (Russia), 2016.]
 19. Borik, M.A., Bredikhin, S.I., Bublik, V.T., Kulebyakin, A.V., Kuritsyna, I.E., Lomonova, E.E., Milovich, F.O., Myzina, V.A., Osiko, V.V., Ryabochkina, P.A., and Tabachkova, N.Yu., Structure and conductivity of yttria and scandia doped zirconia crystals grown by skull melting, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2017, vol. 100(12), p. 5536.