

Металофлюоритні та перовскітні аноди для твердооксидних паливних комірок

О. В. Бездорожев¹, О. О. Васильків^{1,2}

¹Інститут проблем матеріалознавства І. М. Францевича НАН України, Київ

²National Institute for Materials Science, Tsukuba, Japan

Виконано огляд та аналіз робіт, присвячених дослідженню анодних матеріалів на основі металофлюориту та перовскіту для твердооксидних паливних комірок. Висвітлено стан сучасних розробок в області нових матеріалів для анодів. Зокрема, розглянуто вплив методів синтезу порошків, мікроструктури та хімічного складу анодів на їх властивості. Крім того, розглянуто такі важливі питання, як стійкість до сірки, повторне окиснення, механічні властивості та деградація анодів. Представлено різноманітні підходи щодо покращення електрохімічних властивостей анода. Запропоновано нові шляхи підвищення характеристик анодних матеріалів.

Ключові слова: анод, кермет, перовскіт.

Вступ

Твердооксидна паливна комірка (ТОПК) представляє собою електрохімічний пристрій, який перетворює хімічну енергію реакції палива з киснем безпосередньо в електричну при відносно високих температурах (700—1000 °С). Основними перевагами ТОПК над звичайними електрогенеруючими системами є висока ефективність (ККД складає ~50%), безшумність роботи, надійність, модульність конструкції та можливість використовувати різні види палива. Однак основним недоліком, що стримує широке використання ТОПК, є високе співвідношення ціна/продуктивність. Здебільшого це зумовлено високою вартістю матеріалів та технології виготовлення ТОПК. Тому створення і застосування нових матеріалів та технологій є запорукою вирішення цієї проблеми.

З початку 2000-х років було опубліковано достатню велику кількість оглядів, присвячених анодним матеріалам [1—5]. У сукупності ці огляди закладають міцну основу для розуміння матеріалознавчих проблем, пов'язаних із створенням нових матеріалів та технологій. З тих пір значний прогрес був зроблений у цьому напрямку. Метою даного огляду є аналіз сучасного стану в області анодних матеріалів для ТОПК, а також узагальнення робіт щодо розробки та вивчення анодів на основі металофлюориту та перовскіту. Значна увага також приділена впливу мікроструктури, методів синтезу порошків, домішок у паливі на властивості анода. Крім того, спеціальні розділи присвячені редокс-стабільності, механічним властивостям та деградації анодів.

Загальна характеристика ТОПК

Як правило, ТОПК складається з щільного іонно-провідного електроліту, пористих анода (паливний електрод) та катода (кисневий електрод) [6]. Кожний компонент ТОПК виконує декілька функцій і повинен відпові-

дати певним вимогам, серед яких найбільш загальними є висока стабільність (хімічна, фазова і розмірна) у окиснювальному або відновлювальному середовищах, сумісність з іншими компонентами ТОПК та висока провідність.

Принцип дії ТОПК полягає у наступному. На катоді відбувається іонізація кисню шляхом прийняття двох електронів із зовнішнього кола. Далі іони кисню проходять через електроліт і попадають на анод, де вступають у реакцію з паливом, тим самим вивільняючи електрони у зовнішнє коло. Також у результаті хімічної реакції на аноді утворюється H_2O або CO_2 .

Конструкція ТОПК зазвичай являє собою пласкі чи трубчасті ПК. Кожна з конструкцій має свої переваги та недоліки. Так, наприклад, пласка ТОПК більш компактна та має менший електричний опір за рахунок більш коротшого шляху струму. У свою чергу, газоізоляція ПК трубчастої конструкції значно простіша.

Як правило, у якості катода для ТОПК використовують перовскіт $LaSrMnO_3$ (LSM) або композит LSM—YSZ. Катод повинен мати високу активність до відновлення кисню, іонну і електронну провідність, стабільність у окиснювальному середовищі, бути сумісним з електролітом.

На даний час оксид цирконію, стабілізований оксидом ітрію (yttria-stabilized zirconia, YSZ), залишається найбільш широко використовуваним матеріалом для електролітів, оскільки він має достатньо високу іонну провідність, хімічну стабільність та механічну міцність. Однак оксид церію, легований оксидами гадолінію або самарію (gadolinium doped ceria, GDC; samarium doped ceria, SDC), чи перовскіт $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{2,85}$ (LSGM) виступають як альтернативні матеріали завдяки вищій іонній провідності.

Анод, як частина ТОПК, де вивільняються електрони, очевидно, має вирішальне значення для високої ефективності паливної комірки. Основними функціями анода є транспорт палива і продуктів реакції, електрохімічне окиснення палива та переніс заряду до електропровідних контактів.

Основні вимоги до анода:

- висока хімічна, морфологічна та розмірна стабільність;
- високі електрохімічні властивості;
- стійкість до шкідливих домішок у паливі;
- достатня пористість для підводу палива та відводу продуктів реакції;
- сумісність з електролітом та інтерконектом;
- висока механічна міцність.

На жаль, ні один з анодних матеріалів повністю не відповідає поставленим вимогам.

Кермет Ni—YSZ

Зазвичай у якості анода використовують кермет або кераміку. Дані матеріали за структурою керамічної складової можна поділити на флюоритні та перовскітні. Як правило, керамічна складова анода виготовляється з того ж матеріалу, що і електроліт, а металічна фаза визначається її каталітичною активністю. Найбільш широко у якості анода застосовують кермет Ni—YSZ з вмістом 35—55% (об.) Ni.

Нікель у керметі використовується завдяки наступним властивостям: стійкості до високої температури та відновлювальної атмосфери, високої

каталітичної активності та відсутності взаємодії з іншими компонентами ТОПК. Отже, нікель виконує функцію каталізатора та електричного провідника. Зазвичай кількість нікелю у аноді складає 40—60% (об.), при якій анод має найбільш оптимальні характеристики для ефективної роботи. Кераміка YSZ запобігає спіканню нікелю, а також забезпечує іонну провідність та коефіцієнт термічного розширення, близький до електроліту. Важливою структурною складовою кермета є пористість, яка повинна складати 20—40%. Разом ці фази утворюють трьохфазову границю — границю розділу, де іонний провідник, електронний провідник та газова фаза зустрічаються разом, утворюючи область, в якій електрохімічні реакції найбільш ймовірно будуть відбуватися. Таким чином, порушення зв'язку у будь-якій з цих трьох фаз призведе до неможливості проходження електрохімічних реакцій. Із викладеного випливає, що ефективність анода сильно залежить від методу виготовлення анода.

Оскільки NiO та YSZ майже не розчинні один в одному, кермет може бути виготовлений звичайним змішуванням та спіканням з наступним відновленням NiO. Відновлення NiO до Ni супроводжується збільшенням пористості з вмістом оксиду нікелю.

Електронна провідність кермета в основному визначається кількістю нікелю. При вмісті <20—30% (об.) Ni кермет має іонну провідність. Збільшення вмісту нікелю вище перколяційного порогу приводить до отримання іонно-електронної провідності. При вмісті >60% (об.) Ni електронна провідність переважає. Тому провідність кермета, як функції від вмісту нікелю, має S-подібну криву [7].

Електрична провідність кермета залежить не тільки від електричної провідності кожної фази, але і від параметрів мікроструктури, таких як розмір, кількість та взаємний розподіл кожної фази. Тому перколяційний поріг може значно варіюватися зі зміною цих параметрів. У роботі [8] показано, що анод з 40% (об.) Ni та каркасу YSZ, виготовленого з грубого (~27 мкм) та дрібного (~0,6 мкм) порошоків, не має значних змін у мікроструктурі та усадці. У даному випадку крупний порошок YSZ виконує функцію каркасу. У свою чергу, функцією дрібного порошку YSZ є забезпечення адгезії з крупним порошком. Крім того, збільшення кількості грубого порошку YSZ до приблизно 20% (мас.) приводить до покращення електричної провідності на три порядки, введення дрібного порошку YSZ — до більш стабільної морфології анода зі значно низьким поляризаційним опором. У роботі [9] вивчали вплив дрібного та грубого порошоків на електричні властивості кермета Ni—YSZ. Кермет з грубого NiO (5—10 мкм) та дрібного YSZ (0,76 мкм) порошоків має опір вищий у порівнянні з керметом Ni—YSZ, виготовленим з грубого YSZ (7,8 мкм) та дрібного NiO (0,84—0,88 мкм) порошоків. У свою чергу, найкращі електричні властивості мав кермет, який був виготовлений з дрібних порошоків NiO та YSZ. Вплив розміру частинок на розподіл фаз та перколяційний поріг стає менш помітним, коли різниця між розмірами частинок порошку складає менше одного порядку [10]. В іншому випадку для забезпечення високої провідності розмір частинок Ni має бути менше розміру частинок YSZ, оскільки дрібні частинки мають тенденцію до скупчення навколо великих частинок. Наприклад, у роботі [11] показано, що кермети Ni—YSZ (39 : 61),

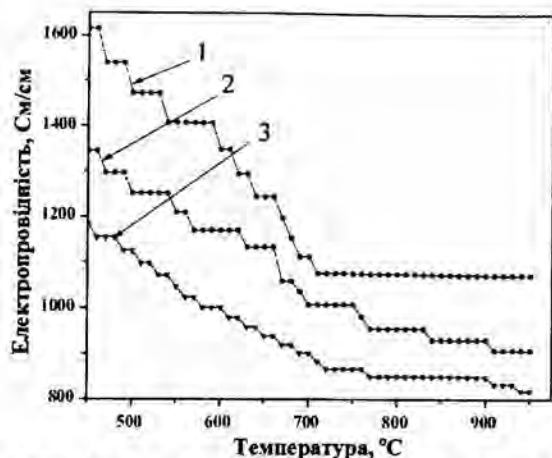


Рис. 1. Залежність електропровідності кермета 50% (об.) Ni—YSZ від температури [12] та пористості (%): 1 — 23; 2 — 34; 3 — 41.

виготовлені з порошків з майже однаковою питомою поверхнею (55,7 та 47 м²/г), але з різних за середнім розміром порошків (0,6 та 14,7 мкм), мали електронну провідність 3999 та 78 См/см

відповідно. У зв'язку з цим можна зробити висновок, що порошок повинен характеризуватися не тільки за своєю питомою поверхнею, але і за розміром агломератів. Таким чином, застосування неагломерованих нанопорошків для виготовлення кермета дозволяє значно покращити його електричну провідність.

Крім згаданих факторів, електрична провідність також суттєво залежить від пористості та розподілу пор (рис. 1). Зазвичай електрична провідність зменшується зі збільшенням пористості та розміру пор за рахунок зменшення зв'язку між зернами, на додаток, пори займають місця, де б розташувалися частинки нікелю [12, 13]. З однієї сторони, зменшення пористості до <30% призведе до сильної концентраційної поляризації, яка зумовлена дифузією палива або продуктів реакції. З іншої — пористість анода не повинна бути дуже високою, щоб запобігти зменшенню механічної міцності та електричних властивостей.

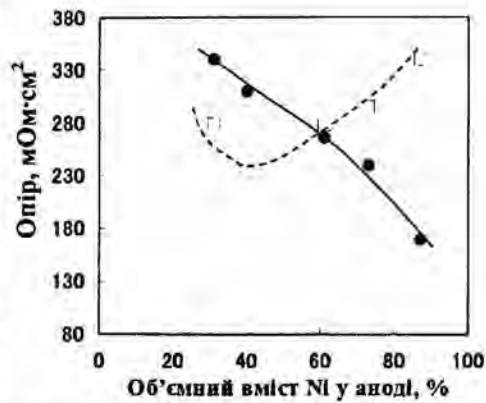
Пористість, так само як і усадка, зазвичай контролюється розміром порошку, пороутворювачами, температурою спікання. Найбільш ефективний та популярний метод отримання пористої мікроструктури є додавання пороутворювачів до вихідних порошків, тому що пориста структура анода сильно залежить від типу, форми, розміру та кількості пороутворювачів [9, 14—16]. Треба зазначити, що при використанні надлишку пороутворювачів за малої товщини анода (менше 80 мкм) перенапряга на аноді стає більшою, однак при товщині анода більше 100 мкм, перенапряга зменшується [17].

Електричні втрати на аноді

При навантаженні ПК її напруга завжди менше напруги холостого ходу, що зумовлено внутрішніми електричними втратами. Ці втрати характеризуються перенапрягою або поляризацією. Перенапряга визначається як різниця між напругою холостого ходу та прикладеною напругою. Перенапряга на аноді Ni—YSZ сильно залежить від характеристик порошку, технології виготовлення, хімічного складу композита, палива і т. д. [18, 19].

Втрата корисної напруги паливної комірки при певній густині струму зумовлена омичною поляризацією, концентраційною та активаційною поляризацією на катоді та аноді. Концентраційна поляризація викликана транспортом газоподібного палива через анод, у той час як активаційна поляризація — реакцією окиснення палива. Активаційна поляризація може

Рис. 2. Залежність опору (●) та поляризації (- -) від вмісту Ni у аноді [22].



бути знижена введенням у анод більш ефективного каталізатора або підвищенням температури окиснення палива. Такі параметри, як пористість електрода, розмір та морфологія пор, довжина трьохфазової границі, визначають концентраційну поляризацію.

Так, наприклад, концентраційна поляризація знижується зі зменшенням товщини анода та зі збільшенням його пористості [20]. Однак за такого підходу необхідно враховувати механічні властивості анода.

Ефективним методом зниження як концентраційної, так і активаційної поляризації є створення анодів з високою довжиною трьохфазової границі, що можна досягти, застосовуючи нанопорошки [21], які збільшують трьохфазову границю завдяки великій питомій поверхні. Наприклад, у роботі [17] показано, що для кермета Ni—3YSZ (70 : 30) опір та поляризаційний опір зменшуються зі зменшенням розміру частинок як нікелю (з 10 до 1 мкм), так і 3YSZ (з 1,5 до 0,1 мкм). Таким чином, такі методи синтезу нанопорошків, як піроліз спрею, гідротермальний синтез, синтез горінням та нановибуховий синтез, є дуже перспективними з цієї точки зору.

Поляризаційний опір також залежить від співвідношення Ni : YSZ. Мінімум поляризаційного опору спостерігається при 40% (об.) Ni [22]. В діапазоні вмісту Ni 40—90% (об.) поляризаційний опір підвищується зі збільшенням вмісту Ni, у той час як внутрішній опір зменшується (рис. 2). Поляризаційний опір також можна зменшити, використовуючи анод з градуйованою пористістю [23]. Таким чином, оптимізація та належний контроль усіх параметрів дозволить отримати високоефективні ТОПК.

Аноди на основі стабілізованого оксиду цирконію

Як вже зазначалося, у керметі Ni—YSZ нікель виконує функцію каталізатора та електропровідника. Використання нікелю як каталізатора, перш за все, зумовлено тим, що цей метал має найвищу каталітичну активність до окиснення водню у порівнянні з іншими металами, як це видно на вулканоподібній кривій (рис. 3), отриманій за допомогою квантово-хімічних розрахунків [24]. Однак ця активність погіршується, коли вуглеводне паливо безпосередньо подається на анод внаслідок утворення вуглецю на поверхні анода. Для того щоб уникнути ускладнення та підвищення вартості ТОПК через окрему установку для парової конверсії, парову конверсію метану проводять безпосередньо на аноді Ni—YSZ. У випадку парової конверсії для запобігання утворення вуглецю співвідношення $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O}$ не повинно бути менше двох, також реакція повинна проходити за високої температури.

Утворення вуглецю також може бути зменшено за умов високої густини струму та низької концентрації (4—9%) сухого CH_4 при температу-

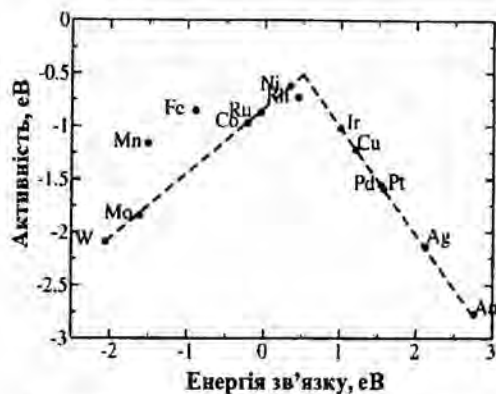


Рис. 3. Залежність розрахованої активності для реакції окиснення на аноді від енергії зв'язку кисню з площиною (111) перехідних металів [24].

рах приблизно 700 °С [25]. Однак висока концентрація пару та низька робоча температура знижують ефективність ПК. Найбільш ефективним рішенням даної проблеми є застосування

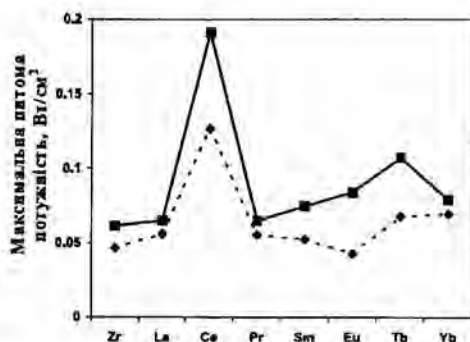
нових матеріалів, які дозволяють уникнути або зменшити негативний ефект прямого використання вуглеводів. У роботі [26] показано, що кермет Ni—ScSZ має вищу ефективність, ніж Ni—YSZ, при роботі на CH₄—3% H₂O при 800—1000 °С. Більш того, спостерігалася сильніша взаємодія Ni з ScSZ, ніж з YSZ, що мало позитивний вплив на стійкість Ni до агломерації.

З метою запобігання утворення вуглецю на аноді група вчених з Пенсільванського університету (США) розробила аноди Cu—CeO₂/YSZ та Cu—SDC/YSZ для прямого окиснення різних вуглеводів при 700—1000 °С [27]. Максимальні питомі потужності 120 та 90 мВт/см² при 700 °С були досягнуті для анодів Cu—CeO₂/YSZ і Cu—SDC/YSZ при їх роботі на бутані. У даних анодах мідь не є каталітично активною для окиснення вуглеводів та виконує роль електричного провідника, у той час як оксид церію забезпечує каталітичну активність. Оскільки оксиди міді мають низьку температуру плавлення, ці аноди не можуть бути отримані за звичайною технологією спікання. Тому вони були одержані просочуванням пористого керамічного каркасу солями CeO₂ та Cu. Інший метод отримання таких анодів полягає у розчиненні у кислоті Ni з кермета Ni—YSZ з наступним просочуванням солями та їх відновленням. Недоліком обох цих методів є те, що операцію просочування слід повторювати багаторазово до набрання необхідної кількості Cu та CeO₂. Як правило, кількість Cu та CeO₂ у аноді складає 20—25% (мас.) та 8—15% (мас.) відповідно [28, 29].

Крім оксиду церію, було досліджено ефективність введення інших оксидів лантанідів у кількості 10% (мас.), а також SDC (0, 5, 10, 15, 20 і 100% (мас.) Sm₂O₃) у анод 20% (мас.) Cu—YSZ [30]. Найбільша питома потужність спостерігалася при введенні оксиду церію, однак такі оксиди, як Tb₄O₇, Eu₂O₃, і Yb₂O₃, також показали високу ефективність при окисненні палива (рис. 4). У випадку окиснення пропілену ефективність анода може бути покращена введенням 10% (мас.) MoO₃.

У роботі [31] було досліджено ефективність кермета Ni—YSZ при його модифікуванні шляхом покриття порового простору частинками SDC. Дана модифікація анода привела до підвищення структурної та каталітичної стабільності при роботі на суміші метану (25%) та кисню (75%) при 700 °С впродовж 1000 год. Даний ефект введення SDC автори пояснюють збільшенням каталітичної активності, іонної провідності та трьохфазової границі.

Рис. 4. Максимальна питома потужність для ТОПК з анодами Cu—RE/YSZ при 700 °С у водні (■) та бутані (◆) [30].



Каталітичну активність анода до окиснення палива, а також його стійкість до осадження вуглецю та редокс-циклів можна покращити заміною нікелю у аноді на благородні метали або їх сплави [32—34]. Однак висока ціна на ці метали та необхідність введення значної кількості металічної фази для досягнення електронної провідності роблять застосування благородних металів у анодах практично не вигідним.

Для підвищення стійкості частинок міді до спікання та каталітичної активності анода у роботі [35] дослідили сплав Cu—Ni (0, 10, 20, 50, 100% Ni), у якому нікель забезпечує каталітичну активність та термічну стабільність. Відповідно до результатів, сплав повинен містити не менше 80% Cu для значного зменшення утворення вуглецю на аноді при роботі ПК на сухому метані при 800 °С впродовж 500 год. Крім того, застосування сплаву значно підвищило питому потужність та каталітичну активність до окиснення водню [36].

Кермет $Ni_{1-x}Fe_x$ —YSZ ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,25, 0,3$) було досліджено у якості анода для ПК, працюючої на вологому водні при 750—900 °С [37]. Максимальну питому потужність 403 мВт/см² та найнижчий поляризаційний опір 0,55 Ом·см² спостерігали для кермета $Ni_{0,75}Fe_{0,25}$ —YSZ, у той час як звичайний кермет Ni—YSZ мав поляризаційний опір 0,75 Ом·см². Покращення властивостей анода автори пояснили унікальною електронною взаємодією між атомами Ni та Fe у сплаві. Однак у роботі [38] було виявлено, що серед досліджених сплавів $Ni_{1-x}Fe_x$ O—YSZ ($x = 0,01, 0,04, 0,08, 0,1, 0,15, 0,2, 0,4, 0,5$) за температур 600—850 °С у вологому водні максимальну питому потужність мав анод $Ni_{0,9}Fe_{0,1}$ O—YSZ (1238 мВт/см²) у порівнянні з Ni—YSZ (~900 мВт/см²).

У свою чергу, у роботі [39] досліджено ряд керметів Ni—Co/YSZ з вмістом 0, 30, 50, 70 та 100% Co при 681—884 °С у вологому H₂. Встановлено, що кермет Co—YSZ має вищий поляризаційний опір, ніж Ni—YSZ. Часткове заміщення нікелю кобальтом дозволило зменшити його. Таким чином, кермети $Ni_{1-x}Co_x$ —YSZ ($x = 0,08, 0,16, 0,31$) мали вищі електрохімічні властивості, ніж Co—YSZ та Ni—YSZ у атмосфері H₂, CH₄, H₂S—CH₄ [40]. Найбільша активність до окиснення метану спостерігалася для кермета $Ni_{0,69}Co_{0,31}$ —YSZ, коли кермет $Ni_{0,92}Co_{0,08}$ —YSZ мав найвищу активність до окиснення водню. У випадку окиснення вуглеводів найвищу ефективність показав анод $Ni_{0,5}Co_{0,5}$ O—YSZ [41].

Нанесення каталітично активного шару на поверхню анода є іншим підходом до підвищення його електрохімічних властивостей. Наприклад, у роботі [42] досліджували вплив шарів Cu—CeO₂, Cu—CeO₂—ZrO₂ або Cu—CeO₂—Al₂O₃ на ефективність та стабільність роботи паливної комірки, працюючої на етанолі, впродовж 80 год. Результати показали, що

одинична ПК з каталізатором Cu—CeO₂ (масове співвідношення 1 : 2) має високу ефективність та стабільність у часі без утворення вуглецю. Також активність до парової конверсії була покращена додаванням ZrO₂ та Al₂O₃. Покращені характеристики ПК, працюючих на вуглеводах, також спостерігалися для анодів з каталітично активними шарами з Ru—CeO₂ [43] та LSCM—CeO₂ [44]. Треба зазначити, що розтріскування або відшарування каталізатору є головною причиною деградації ПК.

Аноди на основі легованого оксиду церію

У випадку твердооксидних паливних комірок, які працюють за температур 500—600 °С, у якості електролітів, як правило, використовують оксид церію, легований гадолінієм або самарієм, завдяки їх вищій іонній провідності у порівнянні з YSZ. У зв'язку з цим аналогічно до анода Ni—YSZ були створені аноди Ni—GDC або Ni—SDC.

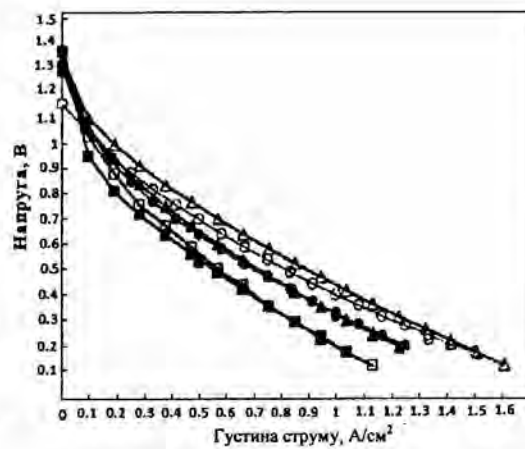
Особливістю цих анодів є те, що як легований, так і нелегований оксид церію має змішану іонно-електронну провідність у відновлювальній атмосфері у результаті зміни ступеня окиснення Ce⁴⁺ до Ce³⁺. Дана зміна ступеня окиснення позитивно впливає на збільшення трьохфазової границі та забезпечує проходження електронів та іонів кисню. Іншою особливістю оксиду церію є здатність запобігати коксуванню завдяки високій каталітичній активності до окиснення CO та вуглеводів, хоча каталітична активність легованого оксиду церію дещо менша [27]. Однак відновлення Ce⁴⁺ до Ce³⁺ супроводжується розширенням кристалічної ґратки, що може призвести до відшарування анода від електроліту. Розширення ґратки може бути мінімізоване легуванням оксиду церію оксидами Sm, Gd або Y.

Згодом також були спроби використати у якості анода оксид церію, легований оксидами металів Ca, Mn, Fe, Ni, Cu [45—47]. Однак ефективність таких анодів була доволі низька внаслідок низької електропровідності або стабільності, що приводило до необхідності додаткового введення незначної кількості Au, Ni або сплаву Cu—Pd для підвищення електропровідності анода [48—50].

Оскільки кермети Ni—YSZ та Ni—GDC (або Ni—SDC) у деякій мірі схожі у тому, що містять металічну та керамічну фази, більшість властивостей цих анодів є співставними між собою. Наприклад, у роботі [51] показано, що анод Ni—SDC з вмістом 50% (об.) Ni має найнижчі поляризаційний опір та перенапругу, що узгоджується з результатами робіт [19, 22] для анода Ni—YSZ. Крім того, перколяційний поріг та електропровідність кермета Ni—GDC (або Ni—SDC) співставні з такими характеристиками анода Ni—YSZ [52, 53].

У роботі [54] було виконано порівняння анодів Ni—YSZ, Ni—GDC та Ni—SDC при їх роботі на сухому CH₄ та H₂ при 900 °С. Ефективність анодів Ni—GDC та Ni—SDC була вища у порівнянні з анодом Ni—YSZ (рис. 5). Дану перевагу цих матеріалів над анодом Ni—YSZ автори пояснюють тим, що завдяки наявності певної долі електронної провідності електрохімічна реакція на вказаних матеріалах відбувається на більших за площею поверхнях, у той час як на аноді Ni—YSZ — тільки на трьохфазовій границі. Якщо порівнювати аноди Ni—GDC та Ni—SDC, то ефективність ПК з цими анодами майже однакова. Крім цього, результати показали, що аноди на основі легованого оксиду церію більш стійки до деградації внаслідок утворення вуглецю.

Рис. 5. Вольт-амперна характеристика ТОПК з анодами Ni—YSZ (60 : 40% (мас.)) (Δ , \blacktriangle), Ni—GDC (55 : 45% (мас.)) (\square , \blacksquare) та Ni—SDC (55 : 45% (мас.)) (\circ , \bullet), працюючими на сухому H_2 (\square , Δ , \circ) и CH_4 (\blacksquare , \blacktriangle , \bullet) [54].



Аналогічно до анодів на основі стабілізованого оксиду цирконію були досліджені аноди Cu—GDC та Cu— CeO_2 /GDC [55]. Як і слід було очікувати, кермет Cu—GDC

швидко деградував при роботі на сухому метані, у той час як кермет Cu— CeO_2 /GDC виявився більш ефективним та стабільним за цих умов. Заміна міді на золото у аноді Me— CeO_2 /SDC не привела до значної різниці у властивостях цих керметів [56]. Це доводить, що мідь виконує роль електропровідника та її каталітичні властивості не є вирішальними.

У випадку додавання міді до кермета Ni—SDC його стійкість до деградації від утворення в порах анода вуглецю значно підвищується, крім того, нікель запобігає спіканню міді [57]. Такий ефект від додавання міді пояснюється тим, що мідь знижує активність нікелю до крекінгу вуглеводів.

Сплави системи Ni—Fe також були досліджені як альтернатива Ni у керметі. Наприклад, у роботі [58] вивчали ефективність ПК з анодами $Ni_{1-x}Fe_x$ —SDC ($x = 0, 0,05, 0,1, 0,2, 0,25, 0,3, 0,67$) при їх роботі на вологому водні при $800\text{ }^\circ\text{C}$. Найвища ефективність спостерігалася для ПК з анодом $Ni_{0,8}Fe_{0,2}$ —SDC: вони мали максимальну питому потужність 1430 мВт/см^2 та поляризаційний опір $0,105\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. У випадку ПК з анодами $Ni_{1-x}Fe_x$ —GDC ($x = 0, 0,1, 0,3, 0,5$), працюючої на сухому метані при $650\text{ }^\circ\text{C}$, найвища ефективність була у ПК з анодом $Ni_{0,9}Fe_{0,1}$ —GDC [59]. Дані результати показують, що для забезпечення високої каталітичної активності кількість заліза у нікелі повинна бути не більше 25%. Це значення збігається з даними, отриманими для ПК з анодами Ni—Fe/YSZ.

У роботі [60] досліджено ефективність ПК з анодом, де металічна фаза представлена трьохкомпонентним сплавом Fe—Co—Ni. Серед анодів $Fe_xCo_{0,5-x}Ni_{0,5}$ /SDC ($x = 0,1, 0,2, 0,25, 0,3, 0,4$) найвища ефективність застосована для анода $Fe_{0,25}Co_{0,25}Ni_{0,5}$ —SDC. Паливна комірка з таким анодом мала опір біля $0,11\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ та максимальну питому потужність приблизно 750 мВт/см^2 у середовищі H_2 —3% H_2O при $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Ефект введення незначної кількості благородних металів у кермети Ni—SDC або Ni—GDC також досліджувався у деяких роботах. Так, наприклад, у роботах [61—63] показано, що введення 1—7% (мас.) Au, Pd або Ru у анод Ni—SDC (або Ni—GDC) значно покращує його характеристики щодо електрохімічного окиснення палива. Дані аноди більш стійкі до деградації від утворення вуглецю у порівнянні зі звичайним анодом Ni—SDC(GDC), хоча у деяких випадках утворення вуглецю повністю не вдалося уникнути. Однак комерційне використання даних анодів, незважаючи на їх більш високу ефективність, на даний момент неможливе внаслідок високої вартості благородних металів.

Стійкість анодів до домішок сірководню у паливі

Одним із недоліків використання природних вуглеводів як палива для ПК є наявність у ньому домішок сірководню, які призводять до деградації анода. Незважаючи на те, що попереднє очищення палива від цієї домішки можливе, це призводить до збільшення вартості електрогенеруючих систем. Тому розробка нових анодів, стійких до сірки, є необхідною умовою для досягнення низьких цін на ПК.

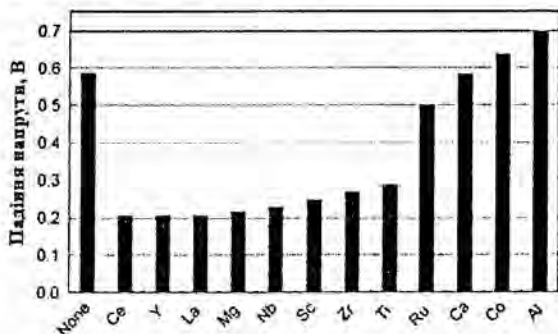
Дослідження впливу сірководню з концентрацією $0,5 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-4}\%$ у паливі на електрохімічні властивості анода Ni—YSZ виконано у роботі [64]. Анод починав деградувати, коли критична концентрація зменшилась від $2 \cdot 10^{-4}\%$ при 1000°C до $5 \cdot 10^{-6}\%$ при 750°C , і за даної концентрації ступінь деградації збільшувався зі зменшенням температури. Однак при припиненні подачі H_2S електрохімічні властивості анода відновились до початкового стану. Причому при підвищенні температури швидкість відновлення властивостей анода зростала. Схожа поведінка анода спостерігалася за концентрацій $2 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}\%$ H_2S при 850°C . Причиною деградації анода Ni—YSZ є адсорбція сірки на поверхні частинок нікелю. При більших концентраціях H_2S ($>1 \cdot 10^{-2}\%$) деградація анода зумовлена утворенням сульфідів нікелю (Ni_3S_2 та Ni_7S_6), що було підтверджено раманівською спектроскопією та рентгенофазовим аналізом [65].

Ступінь деградації анода можна знизити, збільшивши кількість водяної пари до 10% або густину струму [66]. Іншим способом підвищення стійкості анода до шкідливої дії сірководню є заміна керамічної основи анода Ni—YSZ на ScSZ чи ScYSZ [67, 68] або введення таких оксидів, як CeO_2 , Y_2O_3 , La_2O_3 , у пори анода Ni—YSZ методом просочування (рис. 6) [69]. Висока стійкість до сірководню спостерігалася для анода Cu— CeO_2/YSZ [70]. Паливна комірка з цим анодом могла працювати на водні з вмістом $4,5 \cdot 10^{-2}\%$ H_2S при 800°C . Однак при вищій концентрації H_2S утворювався оксисульфід церію ($\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$), що призводило до деградації анода. Підвищення стійкості до сірководню також зафіксовано для анода Ni—YSZ з тонким шаром CeO_2 або SDC, який працював на H_2 з концентрацією 0—0,01% H_2S при 600 — 700°C [71]. Ефективність ПК з покриттям на аноді з CeO_2 або SDC покращилася на 20 та 50% у порівнянні з анодом без покриття. Таке збільшення ефективності ПК автори пояснюють тим, що оксид церію діє як сорбент сірководню, а також збільшує довжину трьохфазової границі.

Якщо порівнювати стійкість анодів Ni—YSZ та Ni—GDC до дії сірководню з концентрацією $0,5 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-4}\%$ у H_2 при 700 — 750°C , то анод Ni—GDC має вищу стійкість до сірководню [72]. Дані результати

автори пояснюють тим, що GDC має вищу іонну провідність у порівнянні з YSZ, за рахунок чого збіль-

Рис. 6. Зниження напруги ПК при 800°C (H_2 — $2 \cdot 10^{-3}\%$ H_2S) в залежності від різноманітних добавок, які були введені у пористий анод Ni—YSZ [69].



шується кількість іонів кисню на аноді, які спричиняють десорбцію сірки з поверхонь частинок нікелю. Однак необхідно проводити подальші дослідження впливу керамічної основи анода на його стійкість до сірководню для більш чіткого виявлення механізмів деградації та відновлення властивостей анода.

Деградація анода

Відомо, що електрична провідність анода Ni—YSZ з часом зменшується внаслідок агломерації, спікання та втрати зв'язку між частинками нікелю за робочих умов ПК [73]. Крім того, електрохімічна ефективність анода також деградує внаслідок зменшення довжини трьохфазової границі, що зумовлено ростом частинок Ni. Як правило, основне зменшення довжини трьохфазової границі відбувається на початковій стадії деградації [74].

Рушійною силою збільшення частинок нікелю є зменшення поверхневої енергії, що може відбуватися через поверхневу, зернограничну та об'ємну дифузії, а також за механізмом випаровування-конденсація. Ріст частинок стає більш вираженим, якщо зменшується початковий розмір частинок нікелю. Як відомо, усі ці процеси значно посилюються з підвищенням температури [73]. Слід відмітити, що деградація анода дещо полегшена внаслідок відсутності змочування кераміки YSZ нікелем.

У роботі [75] досліджено деградацію анодів з дрібною та грубою мікроструктурами впродовж 1000 год роботи ПК при 700—800 °С. Виявилось, що анод з грубою мікроструктурою є більш стабільним на початковій стадії деградації, але на кінцевій стадії результат був протилежним. Щодо впливу мікроструктури на ефективність ПК можна зазначити, що деградація анода відповідальна за загальне зниження ефективності ПК на 18—41%.

Одним із факторів, що впливають на швидкість деградації анода, крім температури та часу роботи ПК, є атмосфера середовища. У роботі [76] показано, що у вологій атмосфері (60% (об.) H₂O, 40% N₂—H₂) швидкість росту частинок нікелю дуже велика (до 140% за 100 год) у початковий період (< 200 год) та зменшується майже до нуля за 100 год при витримці більше 1000 год. Однак у сухій атмосфері швидкість росту частинок нікелю, навпаки, дуже мала, але не зменшується впродовж 2000 год витримки. Перенос нікелю через газову фазу може відбуватися внаслідок утворення летючої сполуки Ni(OH)₂ за наявності вологи, у той час як летючість нікелю за сухих умов дуже низька. Крім складу атмосфери, на швидкість деградації анода також впливають швидкість подачі палива, початковий склад та мікроструктура анода.

Опір анода Ni—YSZ до деградації можна підвищити, додавши у анод оксиди MgO та Al₂O₃. Крім цього, вказаний анод має малі електричні втрати при роботі на біогазі та вологому H₂ [77]. Легування керамічної основи кермета є іншим способом збільшення стійкості нікелю до спікання. Наприклад, у роботі [78] показано, що анод Ni—Y₂Z (YSZ—10% (мол.) TiO₂) втратив лише 8% електричної провідності від початкового значення після 1000 год роботи при 1000 °С на відміну від звичайного анода Ni—YSZ, електропровідність якого знизилася на 21%.

Таким чином, щоб зменшити швидкість деградації анода, умови його роботи, так само як і мікроструктура та хімічний склад, повинні бути оптимізовані з врахуванням наведених факторів.

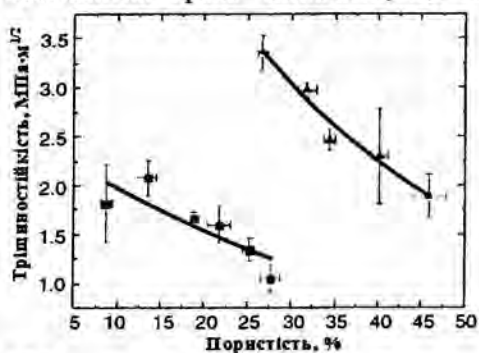
Механічні властивості анода Ni—YSZ

Під час виготовлення та експлуатації паливні комірки зазнають значних механічних навантажень. Ці механічні навантаження в основному виникають в результаті різниці коефіцієнтів термічного розширення компонентів ПК. Оскільки анод дуже часто використовують як несучий елемент ПК, то його механічні властивості відповідають за цілісність та ефективність ПК. Як правило, механічні властивості анода залежать від мікроструктури та складу анода.

Дослідження механічних властивостей анода виконано у роботі [79]. Показано, що модуль пружності невідновленого композита 75% (мол.) NiO—YSZ зменшується від 210 (нульова пористість) до 110 ГПа (пористість 25%). У випадку відновленого композита Ni—YSZ модуль пружності зменшується від 110 до 60 ГПа зі збільшенням пористості від 26 до 43% відповідно. Близькі до цих значень дані отримані у роботі [80], де, крім цього, спостерігали зниження модуля пружності до 40 ГПа при підвищенні температури до 1000 °С. Мікротвердість даного матеріалу зменшується від 5,5 ГПа (пористість 12%) до <1 ГПа для композита після відновлення (пористість ~36%).

Тріщиностійкість композита NiO—YSZ, так само як і модуль пружності, зменшується зі збільшенням пористості для невідновленого та відновленого анодів [79]. Однак, незважаючи на збільшення пористості після відновлення NiO—YSZ, його тріщиностійкість дещо зросла внаслідок наявності в'язкої металічної фази. Наприклад, після відновлення композита NiO—YSZ (пористість 13%) його тріщиностійкість зросла від 2,1 до 3,4 МПа·м^{1/2} при збільшенні пористості до 26% (рис. 7). Порівняння цих даних зі значеннями тріщиностійкості в інших роботах дещо ускладнено внаслідок використання різних методик вимірювання тріщиностійкості та різних за складом композитів.

Міцність при згині анодів Ni—YSZ також зменшується зі збільшенням пористості. Враховуючи дану залежність, механічні властивості анода можна змінювати, оптимізуючи його мікроструктуру [9, 81], умови відновлення [82], кількість та тип пороутворювача [15], кількість NiO [83]. Як правило, міцність анода при згині підвищується з щільністю та знаходиться в межах 20—300 МПа для відновленого та невідновленого композитів. Треба зазначити, що застосування нанопорошків для виготовлення анодів дозволяє, крім електрохімічних властивостей, підвищити механічні властивості анода [81, 84, 85].



Тріщиностійкість композитів NiO—YSZ (■) та Ni—YSZ (▲) від пористості [79].

Рис. 7. Залежність тріщиностійкості композитів NiO—YSZ (■) та Ni—YSZ (▲) від пористості [79].

Іншим підходом до покращення механічних властивостей анода є легування кераміки YSZ оксидами TiO_2 або Al_2O_3 , які підвищують її міцність [86, 87]. До того ж ці оксиди зменшують коефіцієнт термічного розширення анода. В більшості випадків анод Ni—YSZ відповідає поставленим вимогам механічної міцності для виконання функцій несучого елемента ПК [79, 88].

Опір анода Ni—YSZ до повторного окиснення та відновлення

У процесі експлуатації ПК металічна фаза анода знаходиться у відновленому стані. Однак за певних умов може відбуватися окиснення нікелю. Це може бути викликано такими причинами, як погана газоізоляція, високий вміст водяного пару у паливі або припинення подачі палива. У зв'язку з цим при роботі ПК можуть мати місце циклічне відновлення та окиснення кермета, що призводить до деградації анода внаслідок його відшаровування або розтріскування. Дана деформація анода викликана різницею об'ємів NiO і Ni та їх перерозподілом в порах анода [89].

Стійкість кермета до повторного окиснення та відновлення залежить від параметрів його мікроструктури та складу, тобто від розміру частинок, співвідношення Ni : YSZ, пористості, умов спікання та окиснення. Тому редокс-стабільність можна підвищити, змінюючи ці параметри.

Наприклад, у роботі [90] досліджували редокс-стабільність анода з функціональним шаром (дрібнозерниста мікроструктура) та несучим (грубозерниста мікроструктура). Виявилось, що шар з грубозернистою мікроструктурою більш стійкий до редокс-циклів. Це автори пояснюють більшим розміром пор. Однак у роботі [91], навпаки, спостерігалось, що дрібнозерниста мікроструктура анода більш стабільна до повторного відновлення та окиснення. У роботі [92] виконано оптимізацію мікроструктури анода варіюванням кількості NiO, пороутворювачів, розміру частинок NiO та YSZ з метою підвищення редокс-стабільності. Відповідно до результатів, для того щоб отримати редокс-стійкий анод (лінійне розширення при окисненні менше 0,2%), він повинен мати пористість >35%. Основний внесок у зменшення лінійного розширення анода має пороутворювач та грубий порошок YSZ, у той час як вміст 40 або 60% (мас.) NiO не має значного впливу. Такі аноди були здатні витримати 10 повних редокс-циклів при 800 °C без суттєвих змін електрохімічних властивостей ПК.

Крім мікроструктурних параметрів, на редокс-стабільність також впливають умови окиснення нікелю. Наприклад, при окисненні Ni при 600 °C анод більш стійкий до редокс-циклів, в той час як при окисненні за високих температур (1000 °C) анод втрачає цю стабільність. Крім того, за температур вище 850 °C наявність вологи у паливі має негативний ефект на редокс-стабільність.

Таким чином, на даний час намітилися два підходи щодо підвищення редокс-стабільності: контроль умов окиснення анода та створення анодів, стійких до редокс-циклів [93]. Останній підхід більш вигідний з точки зору зниження вартості та складності ТОПК. Наприклад, було запропоновано використовувати анод з вмістом 12—16% (мас.) нікелю, отриманого методом просочування. Однак для цього анода спостерігалась деградація електричних властивостей внаслідок агломерації Ni [94]. Також редокс-

стабільність можна підвищити, збільшивши розмір пор або механічну міцність анода та електроліту [95]. Крім цього, було запропоновано охолоджувати ПК зі швидкістю >3 °C/хв для зменшення ступеня окиснення нікелю з температур від 800 до <600 °C [96]. У даному випадку вища редокс-стабільність досягається за рахунок того, що частинки Ni, які ближче до електроліту, слабше окиснюються, ніж ті, що знаходяться з зовнішньої сторони анода Ni—YSZ. Зазначимо, що застосування благородних металів дозволить одразу вирішити проблему редокс-стабільності, але через високі ціни їх застосування маловірогідне.

Методи синтезу порошків NiO—YSZ

В останні роки значний прогрес був досягнутий у напрямку вдосконалення методів отримання порошків [97] для покращення їх якості, оскільки це суттєво впливає на такі параметри, як довжина трьохфазової границі, електрохімічна активність та міцність кермета Ni—YSZ [9]. Для того щоб збільшити трьохфазову границю та отримати аноди з кращими властивостями, запропоновано велику кількість методів синтезу порошків NiO та YSZ. На даний час найбільш часто використовуваним методом для отримання композита є механічне змішування порошків NiO та YSZ. Незважаючи на те, що цей метод доволі простий, він часто не дозволяє отримати однорідний розподіл частинок NiO та YSZ. У деякій мірі ці перешкоди можна подолати, подрібнюючи порошок мікрокульками [98].

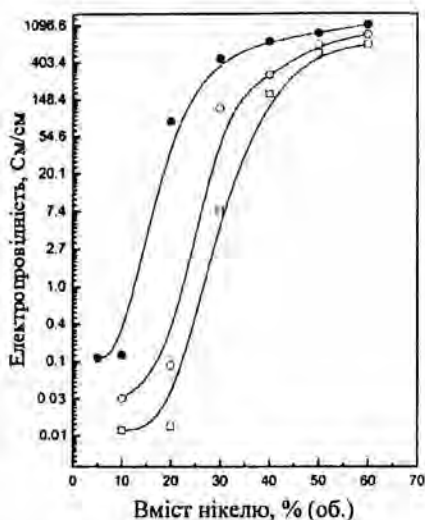
Синтез горінням також широко використовується для отримання порошків анодів завдяки своїй простоті та універсальності. Наприклад, у роботі [99] методом горіння одержали порошки композита NiO—YSZ, що дозволило досягти вищих електрохімічних властивостей ПК у порівнянні з анодом, виготовленим методом механічного змішування порошків NiO та YSZ. Даний ефект пояснювався дрібною та гомогенною мікроструктурою нанопорошків і розширеною тривимірною транспортною мережею анода.

Схожий висновок зроблений у роботі [100], де методом співосадження отримали анод Ni—YSZ з двічі більшою електронною провідністю та паливну комірку з максимальною питомою потужністю 400 мВт/см² при 750 °C, у той час як паливна комірка з анодом, виготовленим з механічно змішаних порошків, мала максимальну питому потужність 250 мВт/см².

Композиційні мікрочастинки з сферичною формою можуть бути виготовлені методом піролізу спрею. Більш того, це метод придатний до синтезу композиційних частинок з капсульною та матричною структурами [18]. Незважаючи на те, що капсульна структура запобігає агломерації частинок (металічне ядро), частинки з матричною структурою мають більшу площу контакту між металічною та керамічною фазами. Тому, як показано у роботі [18], ПК з анодом, виготовленим з частинок з матричним типом мікроструктури, мають вищу питому потужність ($\sim 1,4$ Вт/см²) порівняльно до ПК з анодом з капсульною структурою частинок ($\sim 1,1$ Вт/см²) при 750 °C.

Іншим методом отримання композитів ядро—оболонка є хімічне осаження металу на керамічні частинки [101]. Головною особливістю цього методу є те, що перколяційний поріг може бути знижений до

Рис. 8. Залежність електропровідності кермета Ni—YSZ від вмісту нікелю та методу отримання композиційних порошків: ● — хімічне осадження; ○ — метод рідкої суміші; □ — механічне змішування [102].



20—30% (об.) металічної фази (рис. 8) без втрати електричної провідності, тому що утворюється неперервний ланцюг нікель—нікель [102]. В той же час анод, виготовлений за цим методом, схильний до значної деградації внаслідок легкої агломерації та спікання нікелю за високих температур.

Метод Печіні також успішно використано для отримання композиційних частинок [103]. Одержаний таким методом анод мав електронну провідність приблизно 1400 См/см при 800 °С на відміну від анода, виготовленого механічним змішуванням порошків NiO—YSZ (800 См/см). Крім того, електронна провідність анода з композиційних порошків деградувала лише на 10% після 20 термічних циклів, у той час як деградація анода зі змішаних порошків склала 47% [104].

Більшість розглянутих методів отримання порошків також придатні для отримання порошків легованого оксиду церію та перовскітів.

Беручи до уваги те, що застосування нанопорошків для виготовлення з них компонентів для ТОПК зазвичай приводить до вищої ефективності, каталітичної активності, механічної міцності та провідності завдяки меншому розміру зерна, нановибуховий та гідротермальний методи синтезу розглядаються як прогресивні методи для одержання наноагрегатів, оскільки вони дозволяють гнучко контролювати морфологію нанопорошків. Ці методи успішно застосовані для синтезу нанопорошків GDC, YSZ, Pt—YSZ та виготовлення з них кераміки з покращеними властивостями [105—107].

Аноди на основі перовскітів

На даний час матеріали зі структурою перовскіту розглядаються як альтернативні анодні матеріали, оскільки їх стійкість до деградації від вуглецю, сірководню або редокс-циклів в деяких випадках значно переважає стійкість традиційних анодів Ni—YSZ. Оксиди зі структурою перовскіту мають загальну формулу ABO_3 , де катіон А (наприклад, La, Sr, Ca та ін.) має ступінь окиснення +2, а катіон В (наприклад, Cr, Ti, Fe, Co, Ni та ін.) — +4. Властивості перовскітів можна змінювати у широких межах, легуючи їх різними елементами. Як правило, перовскіти мають достатню каталітичну активність, електронну та іонну провідності для використання їх у якості анодів [108]. Провідність деяких перовскітів у відновлювальному середовищі наведена у таблиці.

Наприклад, перовскіт $SrTiO_3$ має провідність *n*-типу. Легування даного перовскіту ітрієм дозволило отримати перовскіт $Sr_{0,92}Y_{0,08}TiO_{3-\delta}$ (SYT),

який має електричну провідність 82 См/см при 800 °С у відновлювальній атмосфері [109]. Крім того, ітрію прискорює спікання цього оксиду. Однак надлишок оксиду ітрію призводить до зниження електричної провідності внаслідок утворення електроізолюючої фази $Y_2Ti_2O_7$ [110]. Цей матеріал має високу стійкість до редокс-циклів та коефіцієнт термічного розширення, близький до YSZ та LSGM. Але його електрохімічні властивості доволі низькі, їх можна покращити введенням CeO_2 [111, 112]. Заміщення ітрію оксидом танталу призводить до зниження електронної провідності до 1,1 См/см при 800 °С у $H_2 + 3\% H_2O$ [113], що робить необхідним введення 3% (мас.) CeO_2 та 1% (мас.) Pd для зменшення поляризаційного опору.

Як альтернативний анодний матеріал також розглядається перовскіт $La_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ (LST), який має електронну провідність, стійкість до сірководню та стабільність у відновлювальній атмосфері [114]. На жаль, його каталітичні властивості досить низькі [115], вони в деякій мірі підвищуються завдяки введенню просочуванням GDC та Cu або створенню композита LST—GDC [116, 117]. Легування LST такими металами, як Co, Cu, Ni, Cr, Fe та Ce, показало, що найбільш ефективним легуючим елементом є оксид церію [118]. У свою чергу, легування перовскіту LST марганцем та галієм дозволило отримати перовскіт $La_4Sr_8Ti_{11}Mn_{1-x}Ga_xO_{38-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$), який мав високу ефективність при роботі на вологому H_2 та CH_4 , а також електричну провідність 7,9—6,8 См/см при 900 °С [119].

У роботі [120] досліджено перовскіт $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,97}V_{0,03}O_3$ (LSCV), який був високостабільним у часі та стійким до утворення вуглецю, тим не менш цей матеріал мав доволі низьку активність до електрохімічного окиснення вологого метану при 800 °С. Однак композит LSCV—YSZ з невеликою добавкою Ru мав електрохімічні властивості, порівняні з анодом Ni—YSZ після 48 год роботи.

Провідність деяких перовскітів у відновлювальному середовищі

Перовскіт	Провідність, См/см	Температура, °С	Посилання
$Sr_{0,92}Y_{0,08}TiO_{3-\delta}$	82	800	[109]
$SrTa_{0,01}Ti_{0,99}O_{3-\delta}$	1,1		[113]
$La_{0,33}Sr_{0,66}TiO_{3-\delta}$	40		[114]
$La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,95}Ru_{0,05}O_{3-\delta}$	0,6		[121]
$La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_{3-\delta}$	1—3		[123]
$La_4Sr_8Ti_{11}Mn_{1-x}Ga_xO_{38-\delta}$ ($x = 0-1$)	7,9—6,8	900	[119]
$Pr_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_{3-\delta}$	0,14		[126]
$Pr_{0,7}Sr_{0,3}Cr_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-\delta}$	1,37		[127]
$Sr_2Mg_{1-x}Mn_xMoO_{6-\delta}$	10	800	[130]
$Sr_2MgMoO_{6-\delta}$	1,9		[132]
$Sr_{1,4}Sm_{0,6}MgMoO_{6-\delta}$	16		[133]
$Sr_2FeMoO_{6-\delta}$	16		[134]
$Sr_{1,6}K_{0,4}FeMoO_{6-\delta}$	~415		[136]

Перовскіт $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$ ($x = 0,2, 0,3, 0,4$ і $y = 0,02, 0,05$) досліджено при роботі ПК на H_2 та CH_4 при 750 та 850 °C у роботі [121]. Найвища ефективність анода до окиснення палива спостерігалася при вмісті 30% (мол.) стронцію, у той час як рутеній значного впливу не мав. Згодом вивчено перовскіт $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Cr}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$, однак його каталітичні властивості виявилися нижче, ніж у Ni—YSZ [122].

Серед багатьох перовскітів перовскіт $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ (LSCM) є найбільш вивченим, оскільки легування оксиду LaSrCrO_3 манганом виявилось найбільш ефективним з точки зору отриманих властивостей. Цей матеріал є стабільним у відновлювальній та окиснювальній атмосферах, а також каталітично активним до окиснення вуглеводів [123]. На жаль, LSCM має низьку електропровідність та стійкість до сірководню. Дані недоліки можна подолати у деякій мірі, наприклад, створенням композита LSCM—GDC або осадженням в порах LSCM частинок Ni , Cu , GDC, що робить ПК з даними анодами майже рівними по потужності у порівнянні з ПК з анодом Ni—GDC [124, 125].

У роботі [126] досліджено перовскіт зі складом $\text{Pr}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ у відновлювальному та окиснювальному середовищах. Загальна провідність цього матеріалу складає 0,14 См/см у 5% H_2 — Ar при 900 °C, а також цей перовскіт є сумісним з електролітом YSZ. Максимальна питома потужність ПК з цим анодом склала 180 мВт/см² у 5% H_2 — Ar при 910 °C. У випадку перовскіту $\text{Pr}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ його ефективність виявилася низькою для використання його у якості анода [127].

Одним із потенційних матеріалів для анодів є перовскіт $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ (LSCFO) [128]. Однак його ефективність у порівнянні з металокерамічними анодами доволі низька. Більш вища ефективність до електрохімічного окиснення палива спостерігається для композита LSCFO—GDC, а також при введенні у нього 10% (мас.) Ni , що дозволяє використовувати цей анод для прямого окиснення метану без утворення у порах вуглецю [129].

Крім одинарних перовскітів, запропоновано застосовувати подвійний перовскіт $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{MoO}_{6-\delta}$ [130]. Даний перовскіт має високу ефективність при окисненні H_2 та CH_4 за температур 600—1000 °C. Для ПК з анодом $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ може бути досягнута максимальна питома потужність 840 та 440 мВт/см² при роботі на H_2 та CH_4 при 800 °C. Цей матеріал стійкий до негативної дії сірководню. Однак основним недоліком цього перовскіту є його взаємодія з матеріалом електроліту (LSGM, GDC, YSZ) за температур вище 1000 °C [131, 132].

У роботі [133] досліджено перовскіт $\text{Sr}_{2-x}\text{Sm}_x\text{MgMoO}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,8$), який показав збільшення електропровідності при його легуванні самарієм (16 См/см у H_2 при 800 °C для $x = 0,8$). Однак найбільш оптимальні властивості спостерігалися при $x = 0,4$. Потужність ПК з анодом з цього матеріалу склала 726 мВт/см² при 850 °C у CH_4 з домішками сірководню.

Високі характеристики також спостерігалися для перовскіту $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ (SFMO), який продемонстрував стійкість до шкідливої дії вуглецю та H_2S з концентрацією 0,01% у паливі [134]. Крім того, цей матеріал виявився сумісним з електролітом LSGM [135].

Недавно у якості анода та катода досліджено подвійні перовскіти $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{FeO}_{3-\delta}$ та $\text{Sr}_{1,6}\text{K}_{0,4}\text{FeMoO}_{6-\delta}$. Загальна провідність $\text{Sr}_{1,6}\text{K}_{0,4}\text{FeMoO}_{6-\delta}$

складала 407—452 См/см у H_2 при 750—820 °С, максимальна питома потужність — 937 мВт/см² у H_2 при 850 °С. На додаток, цей матеріал виявився дуже стабільним до дії сірководню та показав малу деградацію після більше як півсотні циклів (зміна напруги ПК від 1,28 до 0,2 В і назад за 20 хв) [136].

Висновки

За останнє десятиріччя досягнуто значний прогрес у створенні та удосконаленні анодних матеріалів. Збереження існуючих позитивних тенденцій у розробці нових матеріалів та технологій дозволить досягти більш швидкого впровадження ТОПК в життя суспільства. Незважаючи на певні недоліки, на даний момент аноди на основі металофлюориту залишаються найбільш імовірним матеріалом для їх використання у якості анодів для ТОПК, тому що цей тип матеріалів найбільш повно відповідає поставленим вимогам.

Для досягнення кращої ефективності ТОПК анод повинен містити 40—50% (об.) металічної фази, яка представлена у вигляді дво- або трьохкомпонентного каталітично активного сплаву на основі нікелю. Зазначимо, що введення оксиду церію у аноди на основі металофлюориту чи перовскіту значно підвищує їх активність до електрохімічного окиснення різних видів палива. На жаль, відсутність стандартів щодо дослідження електрохімічних властивостей анодів дещо ускладнює порівняння їх ефективності.

Нові матеріали для анодів дозволяють суттєво зменшити негативну дію домішок у паливі. Однак на даний момент значно бракує досліджень щодо стійкості анодів до одночасної дії різноманітних домішок у паливі. Оптимізація мікроструктури анода та умов його роботи дозволяє підвищити його стійкість до редокс-циклів, деградації з часом та механічних напружень. Механічна міцність керметів у багатьох випадках відповідає поставленим експлуатаційним вимогам. Проте механічна міцність анодів на основі перовскітів та їх можливість застосування у якості несучого елемента ТОПК майже не досліджена.

Матеріали на основі перовскітів позиціонуються як альтернативні по відношенню до керметів. Однак їх ефективність доволі низька. Значно вища ефективність спостерігається для анодів на основі подвійних перовскітів. Тим не менш, потрібно проводити подальші дослідження їх фазової стабільності та сумісності з іншими елементами ТОПК.

Аноди з наноструктурою мають кращі властивості, ніж аноди з грубою мікроструктурою, оскільки наявність наноструктури у аноді позитивно впливає на підвищення його стійкості до редокс-циклів, електрохімічних та механічних властивостей. Таким чином, застосування методів отримання нанопорошків з необхідною морфологією та розподілом частинок є запорукою досягнення високої ефективності ТОПК. За даного підходу також можна суттєво збільшити трьохфазову границю анода та досягти однорідного розподілу наночастинок Ni та SeO_2 у пористому каркасі анода.

Мікроструктура анода є найбільш важливим фактором, який визначає властивості анода. У зв'язку з цим пористість, розмір пор, товщина анода повинні мати оптимальні значення для зниження втрат на поляризацію.

Пористу мікроструктуру анода можна змінювати у широких межах за допомогою застосування різних пороутворювачів, методів формування та спікання анодів. На нашу думку, метод іскрового плазмового спікання (spark plasma sintering, SPS) є перспективним для цієї мети, оскільки він дозволяє точно маніпулювати структурою анода за допомогою варіювання температури, часу та тиску під час спікання порошку. А отже, цей метод консолідації є ефективним методом підвищення фізико-хімічних та механічних властивостей анода.

1. Zhu W. Z. A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells / W. Z. Zhu, S. C. Deevi // *Mater. Sci. Eng., A.* — 2003. — **362**, No. 1—2. — P. 228—239.
2. Atkinson A. Advanced anodes for high-temperature fuel cells / [A. Atkinson, S. Barnett, R. J. Gorte et al.] // *Nat. Mater.* — 2004. — **3**, No. 1. — P. 17—27.
3. Fergus J. W. Oxide anode materials for solid oxide fuel cells // *Solid State Ionics.* — 2006. — **177**, No. 17—18. — P. 1529—1541.
4. Goodenough J. B. Alternative anode materials for solid oxide fuel cells / J. B. Goodenough, Y.-H. Huang // *J. Power Sources.* — 2007. — **173**, No. 1. — P. 1—10.
5. Sun C. Recent anode advances in solid oxide fuel cells / C. Sun, U. Stimming // *Ibid.* — 2008. — **171**, No. 2. — P. 247—260.
6. Haile S. M. Fuel cell materials and components // *Acta Mater.* — 2003. — **51**. — P. 5981—6000.
7. Lee J.-H. Quantitative analysis of microstructure and its related electrical property of SOFC anode, Ni-YSZ cermet / [J.-H. Lee, H. Moon, H.-W. Lee et al.] // *Solid State Ionics.* — 2002. — **148**, No. 1—2. — P. 15—26.
8. Itoh H. Configurational and electrical behavior of Ni—YSZ cermet with novel microstructure for solid oxide fuel cell anodes / [H. Itoh, T. Yamamoto, M. Mori et al.] // *J. Electrochem. Soc.* — 1997. — **144**, No. 2. — P. 641—646.
9. Yu J. H. Microstructural effects on the electrical and mechanical properties of Ni—YSZ cermet for SOFC anode / [J. H. Yu, G. W. Park, S. Lee et al.] // *J. Power Sources.* — 2007. — **163**, No. 2. — P. 926—932.
10. Dees D. W. Conductivity of porous Ni/ZrO₂—Y₂O₃ cermets / [D. W. Dees, T. D. Claar, T. E. Ealser et al.] // *J. Electrochem. Soc.* — 1987. — **134**, No. 9. — P. 2141—2146.
11. Tietz F. Evaluation of commercial nickel oxide powders for components in solid oxide fuel cells / [F. Tietz, F. J. Dias, D. Simwonis et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2000. — **20**, No. 8. — P. 1023—1034.
12. Kakade M. B. Gel-combustion, characterization and processing of porous Ni-YSZ cermet for anodes of solid oxide fuel cells (SOFCs) / M. B. Kakade, S. Ramanathan, D. Das // *Ceram. Int.* — 2011. — **37**, No. 1. — P. 195—200.
13. Chen K. Characteristics of NiO—YSZ anode based on NiO particles synthesized by the precipitation method / K. Chen, Z. Lu, X. Chen et al. // *J. Alloys Compd.* — 2008. — **454**, No. 1—2. — P. 447—453.
14. Clemmer R. M. C. Influence of porous composite microstructure on the processing and properties of solid oxide fuel cell anodes / R. M. C. Clemmer, S. F. Corbin // *Solid State Ionics.* — 2004. — **166**, No. 3—4. — P. 251—259.
15. Kim M. Fabrication of anode support for solid oxide fuel cell using zirconium hydroxide as a pore former / M. Kim, J. Lee, J.-H. Han // *J. Power Sources.* — 2011. — **196**, No. 5. — P. 2475—2482.
16. Hu J. Effect of composite pore-former on the fabrication and performance of anode-supported membranes for SOFCs / J. Hu, Z. Lü, K. Chen et al. // *J. Membr. Sci.* — 2008. — **318**, No. 1—2. — P. 445—451.
17. Jiang S. P. Fabrication and performance of Ni/3% (mol) Y₂O₃—ZrO₂ cermet anodes for solid oxide fuel cells / S. P. Jiang, C. J. Pallus, S. P. S. Badwal // *Solid State Ionics.* — 2000. — **132**, No. 1—2. — P. 1—14.
18. Suda S. Preparation of matrix-type nickel oxide/samarium-doped ceria composite particles by spray pyrolysis / [S. Suda, K. Kawahara, M. Kawano et al.] // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2007. — **90**, No. 4. — P. 1094—1100.
19. Fukui T. Performance and stability of SOFC anode fabricated from NiO/YSZ composite particles / [T. Fukui, S. Ohara, M. Naito et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2003. — **23**, No. 15. — P. 2963—2967.

20. Zhao F. Dependence of polarization in anode-supported solid oxide fuel cells on various cell parameters / F. Zhao, A. V. Virkar // *J. Power Sources*. — 2005. — **141**, No. 1. — P. 79—95.
21. Muecke U. P. Electrochemical performance of nanocrystalline nickel/gadolinia-doped ceria thin film anodes for solid oxide fuel cells / [U. P. Muecke, K. Akiba, A. Infortuna et al.] // *Solid State Ionics*. — 2008. — **178**, No. 33—34. — P. 1762—1768.
22. Koide H. Properties of Ni/YSZ cermet as anode for SOFC / [H. Koide, Y. Someya, T. Yoshida et al.] // *Ibid.* — 2000. — **132**, No. 3—4. — P. 253—260.
23. Ni M. Micro-scale modelling of solid oxide fuel cells with micro-structurally graded electrodes / M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung // *J. Power Sources*. — 2007. — **168**, No. 2. — P. 369—378.
24. Rossmeisl J. Trends in catalytic activity for SOFC anode materials / J. Rossmeisl, W. G. Bessler // *Solid State Ionics*. — 2008. — **178**, No. 31—32. — P. 1694—1700.
25. Liu J. Operation of anode-supported solid oxide fuel cells on methane and natural gas / J. Liu, S. A. Barnett // *Ibid.* — 2003. — **158**, No. 1—2. — P. 11—16.
26. Ke K. Effect of oxide on carbon deposition behavior of CH₄ fuel on Ni—ScSZ cermet anode in high temperature SOFCs / [K. Ke, A. Gunji, H. Mori et al.] // *Ibid.* — 2006. — **177**, No. 5—6. — P. 541—547.
27. Park S. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell / S. Park, J. M. Vohs, R. J. Gorte // *Nature*. — 2000. — **404**. — P. 265—267.
28. Qiaoa J. Ni/YSZ and Ni—CeO₂/YSZ anodes prepared by impregnation for solid oxide fuel cells / [J. Qiaoa, K. Suna, N. Zhanga et al.] // *J. Power Sources*. — 2007. — **169**, No. 2. — P. 253—258.
29. Ye X.-F. Improvement of Cu—CeO₂ anodes for SOFCs running on ethanol fuels / [X.-F. Ye, S. R. Wang, Q. Hu et al.] // *Solid State Ionics*. — 2009. — **180**, No. 2—3. — P. 276—281.
30. McIntosh S. An examination of lanthanide additives on the performance of Cu-YSZ cermet anodes / S. McIntosh, J. M. Vohs, R. J. Gorte // *Electrochim. Acta*. — 2002. — **47**, No. 22—23. — P. 3815—3821.
31. Yoon S. P. Improvement of anode performance by surface modification for solid oxide fuel cell running on hydrocarbon fuel / [S. P. Yoon, J. Han, S. W. Nam et al.] // *J. Power Sources*. — 2004. — **136**, No. 1. — P. 30—36.
32. Suzuki M. High power density solid oxide electrolyte fuel cells using Ru/Y₂O₃ stabilized zirconia cermet anodes / [M. Suzuki, H. Sasaki, S. Otoshi et al.] // *Solid State Ionics*. — 1993. — **62**, No. 1—2. — P. 125—130.
33. Kikuchi R. Novel anode materials for multi-fuel applicable solid oxide fuel cells / [R. Kikuchi, N. Koashi, T. Matsui et al.] // *J. Alloys Compd.* — 2006. — **408—412**. — P. 622—627.
34. Cantos-Gómez A. Ag as an alternative for Ni in direct hydrocarbon SOFC anodes / A. Cantos-Gómez, R. Ruiz-Bustos, Duijn van J.] // *Fuel Cells*. — 2011. — **11**, No. 1. — P. 140—143.
35. Kim H. Cu—Ni cermet anodes for direct oxidation of methane in solid-oxide fuel cells / [H. Kim, C. Lu, W. L. Worrell et al.] // *J. Electrochem. Soc.* — 2002. — **149**, No. 3. — P. A247—A250.
36. Lee S.-I. A study of SOFC anodes based on Cu—Ni and Cu—Co bimetallics in CeO₂—YSZ / S.-I. Lee, J. M. Vohs, R. J. Gorte // *Ibid.* — 2004. — **151**, No. 9. — P. A1319—A1323.
37. Lu X. C. Fe alloying effect on the performance of the Ni anode in hydrogen fuel / X. C. Lu, J. H. Zhu, Z. H. Bi // *Solid State Ionics*. — 2009. — **180**, No. 2—3. — P. 265—270.
38. Ding J. Fabrication and study on Ni_{1-x}Fe_xO—YSZ anodes for intermediate temperature anode-supported solid oxide fuel cells / J. Ding, J. Liu, W. Guo // *J. Alloys Compd.* — 2009. — **480**, No. 2. — P. 286—290.
39. Ringuede A. Ni_{1-x}Co_x/YSZ cermet anodes for solid oxide fuel cells / A. Ringuede, D. Bro-nine, J. R. Frade // *Electrochim. Acta*. — 2002. — **48**, No. 4. — P. 437—442.
40. Grgicak C. M. Synergistic effects of Ni_{1-x}Co_x—YSZ and Ni_{1-x}Cu_x—YSZ alloyed cermet SOFC anodes for oxidation of hydrogen and methane fuels containing H₂S / [C. M. Grgicak, M. M. Pakulska, J. S. O'Brien et al.] // *J. Power Sources*. — 2008. — **183**, No. 1. — P. 26—33.
41. Resini C. Ytria-stabilized zirconia (YSZ) supported Ni—Co alloys (precursor of SOFC anodes) as catalysts for the steam reforming of ethanol / [C. Resini, M. C. H. Delgado, S. Presto et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. — 2008. — **33**, No. 14. — P. 3728—3735.
42. Ye X.-F. Use of a catalyst layer for anode-supported SOFCs running on ethanol fuel / [X.-F. Ye, S. R. Wang, Z. R. Wang et al.] // *J. Power Sources*. — 2008. — **177**, No. 2. — P. 419—425.
43. Zhan Z. Use of a catalyst layer for propane partial oxidation in solid oxide fuel cells / Z. Zhan, S. A. Barnett // *Solid State Ionics*. — 2005. — **176**, No. 9—10. — P. 871—879.

44. *Huang B.* Characterization of the Ni—ScSZ anode with a LSCM—CeO₂ catalyst layer in thin film solid oxide fuel cell running on ethanol fuel / [B. Huang, X.-J. Zhu, W.-Q. Hu et al.] // *J. Power Sources.* — 2010. — **195**, No. 10. — P. 3053—3059.
45. *Liu R.-H.* Preparation and properties of Ce_{0.8}Ca_{0.2}O_{1.8} anode material by glycine-nitrate process / [R.-H. Liu, W.-H. Ma, H. Wang et al.] // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* — 2007. — **17**, No. 4. — P. 874—879.
46. *Lv H.* Synthesis and electrochemical behavior of Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} as a possible SOFC anode materials / [H. Lv, H.-Y. Tu, B.-Y. Zhao et al.] // *Solid State Ionics.* — 2007. — **177**, No. 39—40. — P. 3467—3472.
47. *Tu H.-Y.* Ce_{0.8}M_{0.2}O_{2-δ} (M = Mn, Fe, Ni, Cu) as SOFC anodes for electrochemical oxidation of hydrogen and methane / [H.-Y. Tu, H. Lv., Q. Yu et al.] // *J. Fuel Cell Sci. Technol.* — 2008. — **5**, No. 3. — P. 31203—31207.
48. *Marina O. A.* High-temperature conversion of methane on a composite gadolinia-doped ceria-gold electrode / O. A. Marina, M. Mogensen // *Appl. Catal., A.* — 1999. — **189**, No. 1. — P. 117—126.
49. *Primdahl S.* Ni catalyst for hydrogen conversion in gadolinia-doped ceria anodes for solid oxide fuel cells / S. Primdahl, Y. L. Liu // *J. Electrochem. Soc.* — 2002. — **149**, No. 11. — P. A1466—A1472.
50. *Bi Z. H.* Cu_{1-x}Pd_x/CeO₂-impregnated cermet anodes for direct oxidation of methane in LaGaO₃-electrolyte solid oxide fuel cells / Z. H. Bi, J. H. Zhu // *J. Power Sources.* — 2010. — **195**, No. 10. — P. 3097—3104.
51. *Chen M.* Effect of Ni content on the microstructure and electrochemical properties of Ni—SDC anodes for IT-SOFC / [M. Chen, B. H. Kim, Q. Xu et al.] // *Solid State Ionics.* — 2010. — **181**, No. 23—24. — P. 1119—1124.
52. *Chen M.* Synthesis and performances of Ni—SDC cermets for IT-SOFC / M. Chen, B. H. Kim, Q. Xu // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2008. — **28**, No. 15. — P. 2947—2953.
53. *Muecke U.* Microstructure and electrical conductivity of nanocrystalline nickel- and nickel oxide/gadolinia-doped ceria thin films / [U. Muecke, S. Graf, U. Rhyner et al.] // *Acta Mater.* — 2008. — **56**, No. 4. — P. 677—687.
54. *Levy C.* Electrochemical characteristics of Ni/Gd-doped ceria and Ni/Sm-doped ceria anodes for SOFC using dry methane fuel / [C. Levy, S. Hasegawa, S. Nakamura et al.] // *Ceram. Eng. Sci. Proc.* — 2007. — **27**, No. 4. — P. 175—182.
55. *Brett D.* Methanol as a direct fuel in intermediate temperature (500—600 °C) solid oxide fuel cells with copper based anodes / [D. Brett, A. Atkinson, D. Cumming et al.] // *Chem. Eng. Sci.* — 2005. — **60**, No. 21. — P. 5649—5662.
56. *Lu C.* A comparison of Cu-Ceria-SDC and Au-Ceria-SDC composites for SOFC anodes / C. Lu, W. L. Worrell, J. M. Vohs et al.] // *J. Electrochem. Soc.* — 2003. — **150**, No. 10. — P. A1357—A1359.
57. *Wang Z.* Catalytic modification of Ni—Sm-doped ceria anodes with copper for direct utilization of dry methane in low-temperature solid oxide fuel cells / [Z. Wang, W. Weng, K. Cheng et al.] // *J. Power Sources.* — 2008. — **179**, No. 2. — P. 541—546.
58. *Lu X. C.* Ni—Fe + SDC composite as anode material for intermediate temperature solid oxide fuel cell / X. C. Lu, J. H. Zhu // *Ibid.* — 2007. — **165**, No. 2. — P. 678—684.
59. *Kan H.* Enhanced stability of Ni—Fe/GDC solid oxide fuel cell anodes for dry methane fuel / H. Kan, H. Lee // *Catal. Commun.* — 2010. — **12**, No. 1. — P. 36—39.
60. *Xie Z.* Fe_xCo_{0.5-x}Ni_{0.5}-SDC anodes for low-temperature solid oxide fuel cells / [Z. Xie, W. Zhu, B. C. Zhu et al.] // *Electrochim. Acta.* — 2006. — **51**, No. 15. — P. 3052—3057.
61. *Niakolas D. K.* Au-doped Ni/GDC as a new anode for SOFCs operating under rich CH₄ internal steam reforming / [D. K. Niakolas, J. P. Ouweltjes, G. Rietveld et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy.* — 2010. — **35**, No. 15. — P. 7898—7904.
62. *Babaei A.* Electrocatalytic promotion of palladium nanoparticles on hydrogen oxidation on Ni/GDC anodes of SOFCs via spillover / A. Babaei, S. P. Jiang, J. Li // *J. Electrochem. Soc.* — 2009. — **156**, No. 9. — P. B1022—B1029.
63. *Hibino T.* Ru-catalyzed anode materials for direct hydrocarbon SOFCs / [T. Hibino, A. Hashimoto, M. Yano et al.] // *Electrochim. Acta.* — 2000. — **48**, No. 17. — P. 2531—2537.
64. *Matsuzaki Y.* The poisoning effect of sulfur-containing impurity gas on a SOFC anode: Part I. Dependence on temperature, time, and impurity concentration / Y. Matsuzaki, I. Yasuda // *Solid State Ionics.* — 2000. — **132**, No. 3—4. — P. 261—269.
65. *Dong J.* Identification of nickel sulfides on Ni—YSZ cermet exposed to H₂ fuel containing H₂S using Raman spectroscopy / [J. Dong, Z. Cheng, S. Zha et al.] // *J. Power Sources.* — 2006. — **156**, No. 2. — P. 461—465.

66. *Li T. S.* Sulfur-poisoned Ni-based solid oxide fuel cell anode characterization by varying water content / T. S. Li, W. G. Wang // *J. Power Sources*. — 2011. — 196, No. 4. — P. 2066—2069.
67. *Sasaki K.* H₂S poisoning of solid oxide fuel cells / [K. Sasaki, K. Susuki, A. Iyoshi et al.] // *J. Electrochem. Soc.* — 2006. — 153, No. 11. — P. A2023—A2029.
68. *Hagen A.* Durability of solid oxide fuel cells using sulfur containing fuels / A. Hagen, J. F. B. Rasmussen, K. Thydén // *J. Power Sources*. — 2011. — 196, No. 17. — P. 7271—7276.
69. *Choi S.* Surface modification of Ni—YSZ using niobium oxide for sulfur-tolerant anodes in solid oxide fuel cells / [S. Choi, J. Wang, Z. Cheng et al.] // *J. Electrochem. Soc.* — 2008. — 155, No. 5. — P. B449—B454.
70. *He H.* Highly sulfur tolerant Cu-ceria anodes for SOFCs / H. He, J. M. Vohs, R. J. Gorte // *Electrochem. Solid-State Lett.* — 2005. — 8, No. 6. — P. A279—A280.
71. *Yun J. W.* Analysis of the regenerative H₂S poisoning mechanism in Ce_{0.8}Sm_{0.2}O₂-coated Ni/YSZ anodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells / [J. W. Yun, S. P. Yoon, S. Park et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. — 2011. — 36, No. 1. — P. 787—796.
72. *Zhang L.* A comparative study of H₂S poisoning on electrode behavior of Ni/YSZ and Ni/GDC anodes of solid oxide fuel cells / [L. Zhang, S. P. Jiang, H. Q. He et al.] // *Ibid.* — 2010. — 35, No. 22. — P. 12359—12368.
73. *Pihlatie M. H.* Electrical conductivity of Ni—YSZ composites: Degradation due to Ni particle growth / [M. H. Pihlatie, A. Kaiser, M. Mogensen et al.] // *Solid State Ionics*. — 2011. — 189, No. 1. — P. 82—90.
74. *Chen H.-Y.* Simulation of coarsening in three-phase solid oxide fuel cell anodes / [H.-Y. Chen, H.-Y. Yu, J. S. Cronin et al.] // *J. Power Sources*. — 2011. — 196, No. 3. — P. 1333—1337.
75. *Faes A.* Nickel-zirconia anode degradation and triple phase boundary quantification from microstructural analysis / [A. Faes, A. Hessler-Wyser, D. Presvytes et al.] // *Fuel Cells*. — 2009. — 9, No. 6. — P. 841—851.
76. *Holzer L.* Microstructure degradation of cermet anodes for solid oxide fuel cells: Quantification of nickel grain growth in dry and in humid atmospheres / [L. Holzer, B. Iwanschitz, Th. Hocker et al.] // *J. Power Sources*. — 2011. — 196, No. 3. — P. 1279—1294.
77. *Shiratori Y.* Ni_{1-x-y}Mg_xAl_yO—ScSZ anodes for solid oxide fuel cells / Y. Shiratori, T. Te-raoka, K. Sasaki // *Solid State Ionics*. — 2006. — 177, No. 15—16. — P. 1371—1380.
78. *Skarmoutsos D.* Physical characterization of Y_{0.25}Zr_{0.60}Ti_{0.15}O_{2-x} and its performance as a Ni/Y_{0.25}Zr_{0.60}Ti_{0.15}O_{2-x} anode cermet in an SOFC / [D. Skarmoutsos, P. Nikolopoulos, F. Tietz et al.] // *Ibid.* — 2004. — 170, No. 3—4. — P. 153—158.
79. *Radovic M.* Mechanical properties of tape cast nickel-based anode materials for solid oxide fuel cells before and after reduction in hydrogen / M. Radovic, E. Lara-Curzio // *Acta Mater.* — 2004. — 52, No. 20. — P. 5747—5756.
80. *Biswas S.* Evaluation of elastic properties of reduced NiO—8YSZ anode-supported bi-layer SOFC structures at elevated temperatures in ambient air and reducing environments / [S. Biswas, T. Nithyanantham, N. T. Saraswathi et al.] // *J. Mater. Sci.* — 2009. — 44, No. 3. — P. 778—785.
81. *Kim S.-D.* Ni—YSZ cermet anode fabricated from NiO—YSZ composite powder for high-performance and durability of solid oxide fuel cells / [S.-D. Kim, H. Moon, S.-H. Hyun et al.] // *Solid State Ionics*. — 2007. — 178, No. 21—22. — P. 1304—1309.
82. *Wang Y.* Effects of powder sizes and reduction parameters on the strength of Ni—YSZ anodes / [Y. Wang, M. E. Walter, K. Sabolsky et al.] // *Ibid.* — 2006. — 177, No. 17—18. — P. 1517—1527.
83. *Droushiotis N.* Characterization of NiO-yttria stabilised zirconia (YSZ) hollow fibres for use as SOFC anodes / [N. Droushiotis, U. Doraswami, K. Kanawka et al.] // *Ibid.* — 2009. — 180, No. 17—19. — P. 1091—1099.
84. *Yoo J.-Y.* Fabrication and characterization of a Ni—YSZ anode support using high-frequency induction heated sintering (HFIHS) / [J.-Y. Yoo, I.-J. Shon, B.-H. Choi et al.] // *Ceram. Int.* — 2011. — 37, No. 7. — P. 2569—2574.
85. *Pusz J.* Fracture strength of micro-tubular solid oxide fuel cell anode in redox cycling experiments / [J. Pusz, A. Smirnova, A. Mohammadi et al.] // *J. Power Sources*. — 2007. — 163, No. 2. — P. 900—906.
86. *Mori M.* Evaluation of Ni and Ti-doped Y₂O₃ stabilized ZrO₂ cermet as an anode in high-temperature solid oxide fuel cells / [M. Mori, Y. Hiei, H. Itoh et al.] // *Solid State Ionics*. — 2003. — 160, No. 1—2. — P. 1—14.
87. *Tekeli S.* Fracture toughness (K_{1C}), hardness, sintering and grain growth behaviour of 8YSZ/Al₂O₃ composites produced by colloidal processing // *J. Alloys Compd.* — 2005. — 391, No. 1—2. — P. 217—224.

88. Xie Y. Mechanical strength and interface adhesion of a solid oxide fuel cell with doped ceria electrolyte / [Y. Xie, X. Zhang, R. Mark et al.] // *Mater. Sci. Forum.* — 2007. — 539—543, No. 2. — P. 1421—1426.
89. Klemenso T. The mechanism behind redox instability of anodes in high-temperature SOFCs / [T. Klemenso, C. Chung, P. H. Larsen et al.] // *J. Electrochem. Soc.* — 2005. — 152, No. 11. — P. A2186—A2192.
90. Waldbillig D. Thermal analysis of the cyclic reduction and oxidation behaviour of SOFC anodes / D. Waldbillig, A. Wood, D. G. Ivey // *Solid State Ionics.* — 2005. — 176, No. 9—10. — P. 847—859.
91. Fouquet D. Kinetics of oxidation and reduction of Ni/YSZ cermets / [D. Fouquet, A. C. Müller, A. Weber et al.] // *Ionics.* — 2003. — 9, No. 1—2. — P. 103—108.
92. Faes A. Design of experiment approach applied to reducing and oxidizing tolerance of anode supported solid oxide fuel cell. Part I: Microstructure optimization / [A. Faes, J.-M. Fuerbringer, D. Mohamedi et al.] // *J. Power Sources.* — 2011. — 196, No. 17. — P. 7058—7069.
93. Wood A. Initial testing of solutions to redox problems with anode-supported SOFC / [A. Wood, M. Pastula, D. Waldbillig et al.] // *J. Electrochem. Soc.* — 2006. — 153, No. 10. — P. A1929—A1934.
94. Busawon A. N. Ni infiltration as a possible solution to the redox problem of SOFC anodes / A. N. Busawon, D. Sarantaridis, A. Atkinson // *Electrochem. Solid-State Lett.* — 2008. — 11, No. 10. — P. B186—B189.
95. Pihlatie M. Testing and improving the redox stability of Ni-based solid oxide fuel cells / M. Pihlatie, T. Ramosa, A. Kaisera // *J. Power Sources.* — 2009. — 193, No. 1. — P. 322—330.
96. Vedasri V. A possible solution to the mechanical degradation of Ni-yttria stabilized zirconia anode-supported solid oxide fuel cells due to redox cycling / V. Vedasri, J. L. Young, V. I. Birss // *J. Power Sources.* — 2010. — 195, No. 17. — P. 5534—5542.
97. Badica P. 'Beautiful' unconventional synthesis and processing technologies of superconductors and some other materials / [P. Badica, A. Crisan, G. Aldica et al.] // *Sci. Technol. Adv. Mater.* — 2011. — 12, No. 1. — P. 1—13.
98. Suárez G. Zirconia nanoceramic via redispersion of highly agglomerated nanopowder and spark plasma sintering / [G. Suárez, H. Borodianska, Y. Sakka et al.] // *J. Nanosci. Nanotechnol.* — 2010. — 10, No. 10. — P. 6634—6640.
99. Guo W. The effect of nickel oxide microstructure on the performance of Ni—YSZ anode-supported SOFCs / W. Guo, J. Liu // *Solid State Ionics.* — 2008. — 179, No. 27—32. — P. 1516—1520.
100. Shikazono N. Microstructure and polarization characteristics of anode supported tubular SOFC with co-precipitated and mechanically mixed Ni-YSZ anodes / [N. Shikazono, Y. Sakamoto, Y. Yamaguchi et al.] // *J. Power Sources.* — 2009. — 193, No. 2. — P. 530—540.
101. Rahman A. H. M. E. Microstructure characterization and electrical conductivity of electroless nano Ni coated 8YSZ cermets / [A. H. M. E. Rahman, J.-H. Kim, K.-H. Lee et al.] // *Surf. Coat. Technol.* — 2008. — 202, No. 10. — P. 2182—2188.
102. Pratihari S. K. Processing microstructure property correlation of porous Ni—YSZ cermets anode for SOFC application / S. K. Pratihari, A. Dassharma, H. S. Maiti // *Mater. Res. Bull.* — 2005. — 40, No. 11. — P. 1936—1944.
103. Razpotnik T. Synthesis of nickel oxide/zirconia powders via a modified Pechini method / T. Razpotnik, J. Macek // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2007. — 27, No. 2—3. — P. 1405—1410.
104. Kim S.-D. Performance and durability of Ni-coated YSZ anodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells / [S.-D. Kim, H. Moon, S.-H. Hyun et al.] // *Solid State Ionics.* — 2006. — 177, No. 9—10. — P. 931—938.
105. Vasylykiv O. Nanoexplosion synthesis of multimetal oxide ceramic nanopowders / O. Vasylykiv, Y. Sakka // *Nano Letters.* — 2005. — 5, No. 12. — P. 2598—2604.
106. Vasylykiv O. Multiple nano-blast synthesis of Pt/8Y—ZP composite nanopowders / O. Vasylykiv, Y. Sakka, V. V. Skorokhod // *J. Nanosci. Nanotechnol.* — 2006. — 6, No. 6. — P. 1625—1631.
107. Vasylykiv O. Nano-explosion synthesis of multi-component ceramic nano-composites / O. Vasylykiv, Y. Sakka, V. V. Skorokhod // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2007. — 27, No. 2—3. — P. 585—592.
108. Boukamp B. A. Fuel cells: The amazing perovskite anode // *Nat. Mater.* — 2003. — 2, No. 5. — P. 294—96.

109. *Hui S. H.* Evaluation of yttrium-doped SrTiO₃ as an anode for solid oxide fuel cells / S. H. Hui, A. Petric // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2002. — **22**, No. 9—10. — P. 1673—1681.
110. *Li X.* Synthesis and properties of Y-doped SrTiO₃ as an anode material for SOFCs / [X. Li, H. Zhao, W. Shen et al.] // *J. Power Sources.* — 2007. — **166**, No. 1. — P. 47—52.
111. *He H.* Characterization of YSZ—YST composites for SOFC anodes / [H. He, Y. Huang, J. M. Vohs et al.] // *Solid State Ionics.* — 2004. — **175**, No. 1—4. — P. 171—176.
112. *Sun X.* Evaluation of Sr_{0.88}Y_{0.08}TiO₃—CeO₂ as composite anode for solid oxide fuel cells running on CH₄ fuel / [X. Sun, S. Wang, Z. Wang et al.] // *J. Power Sources.* — 2009. — **187**, No. 1. — P. 85—89.
113. *Smith B. H.* Electrical properties and redox stability of tantalum-doped strontium titanate for SOFC anodes / B. H. Smith, W. C. Holler, M. D. Gross // *Solid State Ionics.* — 2011. — **192**, No. 1. — P. 383—386.
114. *Marina O. A.* Thermal, electrical, and electrocatalytic properties of lanthanum-doped strontium titanate / O. A. Marina, N. L. Canfield, J. W. Stevenson // *Ibid.* — 2002. — **149**, No. 1—2. — P. 21—28.
115. *Canales-Vázquez J.* Electrical properties in La₂Sr₄Ti₆O_{19-δ}: a potential anode for high temperature fuel cells / [J. Canales-Vázquez, S. W. Tao, J. T. S. Irvine // *Solid State Ionics.* — 2003. — **159**, No. 1—2. — P. 159—165.
116. *Savaniu C. D.* La-doped SrTiO₃ as anode material for IT-SOFC / C. D. Savaniu, J. T. S. Irvine // *Ibid.* — 2011. — **192**, No. 1. — P. 491—493.
117. *Yoo K. B.* Performance of La-doped strontium titanate (LST) anode on LaGaO₃-based SOFC / K. B. Yoo, G. M. Choi // *Ibid.* — 2009. — **180**, No. 11—13. — P. 867—871.
118. *Marina O. A.* Novel ceramic anodes for SOFCs tolerant to oxygen, carbon and sulfur. In 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum / O. A. Marina, L. R. Pederson // *J. Huijssmans, Switzerland.* — 2002. — P. 481—489.
119. *Escudero M. J.* Development of anode material based on La-substituted SrTiO₃ perovskites doped with manganese and/or gallium for SOFC / M. J. Escudero, J. T. S. Irvine, L. Daza // *J. Power Sources.* — 2009. — **192**, No. 1. — P. 43—50.
120. *Vernoux P.* Alternative anode material for gradual methane reforming in solid oxide fuel cells / [P. Vernoux, M. Guillo, J. Fouletier et al.] // *Solid State Ionics.* — 2000. — **135**, No. 1—4. — P. 425—431.
121. *Sauvet A.-L.* Electrochemical properties of a new type of anode material La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ru_yO_{3-δ} for SOFC under hydrogen and methane at intermediate temperatures / A.-L. Sauvet, J. Fouletier // *Electrochem. Acta.* — 2001. — **47**, No. 6. — P. 987—995.
122. *Sauvet A.-L.* Catalytic activity for steam methane reforming and physical characterisation of La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ni_yO_{3-δ} / A.-L. Sauvet, J. T. S. Irvine // *Solid State Ionics.* — 2004. — **167**, No. 1—2. — P. 1—8.
123. *Tao S.* A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells / S. Tao, J. T. S. Irvine // *Nat. Mater.* — 2003. — **2**. — P. 320—323.
124. *Lu X. C.* Cu(Pd)-impregnated La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} anodes for direct utilization of methane in SOFC / X. C. Lu, J. H. Zhu // *Solid State Ionics.* — 2007. — **178**, No. 25—26. — P. 1467—1475.
125. *Chen X. J.* High-performance (La, Sr)(Cr, Mn)O₃/(Gd,Ce)O_{2-δ} composite anode for direct oxidation of methane / [X. J. Chen, Q. L. Liu, K. A. Khor et al.] // *J. Power Sources.* — 2007. — **165**, No. 1. — P. 34—40.
126. *Raj E. S.* Synthesis and characterization of (Pr_{0.75}Sr_{0.25})_{1-x}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} as anode for SOFCs / E. S. Raj, J. T. S. Irvine // *Solid State Ionics.* — 2010. — **180**, No. 40. — P. 1683—1689.
127. *Tao S.* Structural and electrochemical properties of the perovskite oxide Pr_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-δ} / S. Tao, J. T. S. Irvine // *Ibid.* — 2008. — **179**, No. 19—20. — P. 725—731.
128. *Weston M.* La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ as an anode for direct methane activation in SOFCs / M. Weston, I. S. Metcalfe // *Ibid.* — 1998. — **113**—**115**. — P. 247—251.
129. *Faro M. Lo.* Electrochemical behaviour of propane-fed solid oxide fuel cells based on low Ni content anode catalysts / [M. Lo. Faro, D. La Rosa, I. Nicotera et al.] // *Electrochem. Acta.* — 2009. — **54**, No. 22. — P. 5280—5285.
130. *Huang Y. H.* Double perovskites as anode materials for solid-oxide fuel cells / [Y. H. Huang, R. I. Dass, Z. L. Xing et al.] // *Science.* — 2006. — **312**, No. 5771. — P. 254—257.
131. *Marrero-López D.* Redox behaviour, chemical compatibility and electrochemical performance of Sr₂MgMoO_{6-δ} as SOFC anode / [D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, J. C. Ruiz-Morales et al.] // *Solid State Ionics.* — 2010. — **180**, No. 40. — P. 1672—1682.

132. Xie Z. Synthesis and electrical properties of Al-doped $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ as an anode material for solid oxide fuel cells / [Z. Xie, H. Zhao, T. Chen et al.] // Int. J. Hydrogen Energy. — 2011. — 36, No. 12. — P. 7257—7264.
133. Zhang L. Performance of double-perovskite $\text{Sr}_{2-x}\text{Sm}_x\text{MgMoO}_{6-\delta}$ as solid-oxide fuel-cell anodes / L. Zhang, T. He // J. Power Sources. — 2011. — 196, No. 20. — P. 8352—8359.
134. Xiao G. $\text{Sr}_2\text{Fe}_{4/3}\text{Mo}_{2/3}\text{O}_6$ as anodes for solid oxide fuel cells / [G. Xiao, Q. Liu, X. Dong et al.] // Ibid. — 2010. — 195, No. 24. — P. 8071—8074.
135. Wang Z. Direct CH_4 fuel cell using $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ as an anode material / Z. Wang, Y. Tian, Y. Li // Ibid. — 2011. — 196, No. 15. — P. 6104—6109.
136. Hou S. Fe-based perovskites as electrodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / [S. Hou, A. Aguadero, J. A. Alonso et al.] // Ibid. — 2011. — 196, No. 13. — P. 5478—5484.

Металлофлюоритные и перовскитные аноды для твердооксидных топливных элементов

А. В. Бездорожев, О. О. Василькив

Выполнен обзор и анализ работ, посвященных исследованию анодных материалов на основе металлофлюорита и перовскита для твердооксидных топливных элементов. Отражено состояние современных разработок в области новых материалов для анодов. В частности, исследуется влияние методов синтеза порошков, микроструктуры и химического состава анодов на их свойства. Рассмотрены такие важные вопросы, как устойчивость к сере, повторному окислению, механические свойства и деградация анодов. Представлены различные подходы по улучшению электрохимических свойств анода. Предложены новые пути повышения характеристик анодных материалов.

Ключевые слова: анод, кермет, перовскит.

Metal-fluorite and perovskite anodes for solid oxide fuel cells

O. V. Bezdorozhev, O. O. Vasylkiv

The review and analysis of the literature devoted to the study of anode materials based on metal-fluorite and perovskite for solid oxide fuel cells was conducted. The state-of-the-art in the field of new anode materials is given. In particular, the influence of powder synthesis techniques, microstructure and chemical composition of the anodes on their properties is discussed. In addition, such important issues as resistance to sulfur poisoning, re-oxidation, mechanical properties, and degradation of the anodes are reviewed. Various approaches for improvement of electrochemical properties of the anode materials are presented. Furthermore, new ways to improve the performance of the anode materials are proposed.

Keywords: anode, cermet, perovskite.