

Аннотация

Электрохимические свойства многофункциональных подслоев электродов твердооксидных топливных элементов

В данной работе исследованы свойства защитных подслоев электродов твердооксидных топливных элементов и их роль в улучшении характеристик топливного элемента. В рамках работы изготовлены образцы из двух различных керамических электролитов на основе стабилизированного диоксида циркония и полуячейки топливных элементов с защитными подслоями из диоксида церия, допированного гадолинием. Измерены импедансные спектры пористых подслоев в условиях разомкнутой цепи, а также под катодной и анодной поляризацией в окислительных и восстановительных условиях, и вольт-амперные характеристики. Анализ результатов показывает, что в условиях, когда значительная часть катионов церия находится в степени окисления $3+$, подслои могут участвовать в электрохимической реакции.

СОДЕРЖАНИЕ

Аннотация	2
Введение	4
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	6
1.1. Типы топливных элементов	6
1.2. Твердооксидные топливные элементы	7
1.3. Подслои ТОТЭ и их свойства	8
1.4. Электрохимическая импедансная спектроскопия	10
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	12
2.1. Приготовление образцов	12
2.2. Метод измерения электропроводности керамических образцов	16
2.3. Измерения электрохимической активности пористых слоев на основе диоксида церия	17
Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ	20
3.1. Электропроводность твердых электролитов	20
3.2. Анализ микроструктуры подслоя	22
3.3. Электрохимические свойства подслоев в атмосферах воздуха и водорода	23
Заключение	27
Список использованных источников	28

Введение

Топливный элемент представляет собой устройство, предназначенное для эффективного преобразования химической энергии топлива в электрический ток и тепло.

Топливный элемент подобен гальваническому элементу (батарее) в том, что генерирует постоянный ток посредством химической реакции. Аналогично гальваническому элементу, топливный элемент состоит из анода, катода и электролита, однако, в отличие от него, неспособен накапливать электроэнергию, но при этом не разряжается и не требует внешнего источника питания для перезарядки. Топливные элементы могут непрерывно производить электроэнергию при наличии достаточного запаса топлива и воздуха.

В отличие от традиционных электрогенераторов, таких как, например, двигатель внутреннего сгорания, работающий на ископаемых видах топлива, в топливном элементе топливо не сжигается, - вместо этого его химическая энергия преобразуется посредством бесшумной электрохимической реакции непосредственно в электричество, тепло и воду.

Основными продуктами реакции топливных элементов являются водяной пар и углекислый газ, который может быть полностью исключен при использовании чистого водорода в качестве топлива, что уменьшает загрязнение атмосферы.

Топливные элементы в последнее время привлекают значительное внимание благодаря своему потенциалу в качестве чистой и эффективной альтернативы традиционным источникам энергии. Законодательные инициативы подчеркивают необходимость в более экологичных источниках энергии, особенно в городских районах, что приводит к росту интереса к транспортным средствам, работающим на топливных элементах. Топливные элементы успешно применяются в различных областях, включая портативные устройства (такие как средства радиосвязи, мобильные устройства, ноутбуки и т.д.), а также в жилых помещениях и на транспорте (подводные лодки, корабли, транспортные средства с рельсовым управлением и

т.д.). Их универсальность и потенциал для интеграции с другими технологиями делают их привлекательным вариантом для будущего производства электроэнергии. Топливные элементы способны непрерывно преобразовывать химическую энергию, запасенную в топливе (таком как водород, метанол или метан) и окислителе, в электрическую энергию с эффективностью до 70%, а также очень низким уровнем выбросов загрязняющих веществ.

Глава 1.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Типы топливных элементов

Подобно тому, как существуют различные типы двигателей внутреннего сгорания, существует множество типов топливных элементов, определяющиеся их предназначением.

Для различения топливных элементов можно использовать следующие признаки [1]:

1. Тип реагента. В качестве топлива топливные элементы могут использовать водород, метанол, метан, монооксид углерода (СО) и другие вещества. В качестве окислителя топливные элементы могут использовать чистый или атмосферный кислород.
2. Тип электролита. Помимо жидких электролитов (т.е. водных растворов кислот, щелочей и солей), в топливных элементах часто используются твердые электролиты (например, ионопроводящие органические полимеры, неорганические оксидные соединения). Твердые электролиты снижают опасность утечки жидкости из элемента (что может привести к коррозионному взаимодействию с конструкционными материалами, а также к короткому замыканию из-за контакта частей электролита в разных элементах батареи). Они также служат в качестве разделителей, предотвращая попадание реагентов в неподходящее пространство между электродами.
3. Рабочая температура:
 - (а) Низкотемпературные топливные элементы - имеют рабочую температуру не более 120-150 °С; требуют в качестве топлива относительно чистый водород, что часто подразумевает необходимость предварительной обработки топлива для преобразования исходного топлива (например, природного газа) в чистый водород. Такая

обработка требует дополнительных затрат энергии и специализированного оборудования;

- (b) Топливные элементы средней температуры - 150-250 °С;
- (c) Высокотемпературные топливные элементы – более 650 °С; не требуют предварительной обработки топлива, поскольку они способны осуществлять "внутреннее преобразование" топлива при повышенных температурах.

К низкотемпературным топливным элементам относятся топливные элементы мембранного типа, а также большинство щелочных топливных элементов. К среднетемпературным топливным элементам относятся топливные элементы с электролитом из фосфорной кислоты. К высокотемпературным топливным элементам относятся топливные элементы с расплавленным карбонатом и рассматриваемые в рамках этой работы твердооксидные топливные элементы.

1.2. Твердооксидные топливные элементы

В твердооксидном топливном элементе (ТОТЭ) используется керамический электролит, такой как стабилизированный диоксид циркония. В таком случае основным носителем заряда является ион кислорода O^{2-} .

Из-за требований к ионной проводимости (проводимости ионов кислорода) керамического электролита необходимы высокие рабочие температуры в диапазоне от 600 до 1000 °С. Эти повышенные рабочие температуры способствуют быстрой кинетике реакций даже при использовании электрокатализаторов, содержащих неблагородные металлы, и позволяют проводить риформинг углеводородного топлива (такого как метан) в топливном элементе. Однако высокая рабочая температура предъявляет значительные требования к материалам и требует тщательного подбора компонентов с соответствующими термомеханическими свойствами.

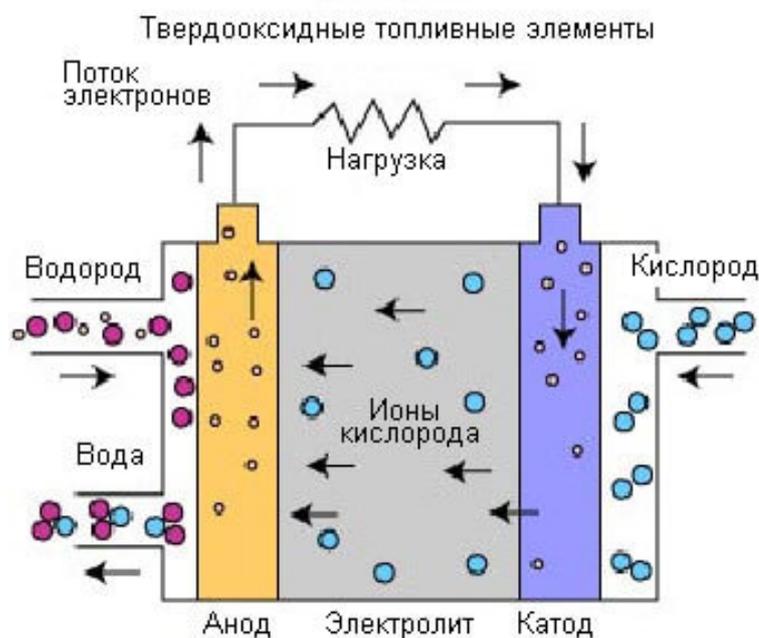


Рис. 1. Схема ТОТЭ

1.3. Подслои ТОТЭ и их свойства

Большинство электродов ТОТЭ могут быть изготовлены с использованием двухслойного метода [2]. Первый слой состоит из тонкого слоя с высокой каталитической активностью, который наносится сразу после электролита. На этом первом слое происходит электрохимическая реакция посредством образования тройной границы раздела фаз, которая также обеспечивает путь как для ионной, так и для электронной проводимости. Второй слой сравнительно толще первого и обеспечивает токосъем [16, 17, 18].

Катодные материалы, обладающие высокой электрохимической активностью, такие как фазы на основе материалов $(La_{1-x}Sr_x)_{1-y}MnO_3$ и $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_3$, вступают в химическое взаимодействие с электролитами на основе стабилизированного диоксида циркония при изготовлении и эксплуатации ТОТЭ. При этом образуются фазы с высоким сопротивлением: $SrZrO_3$ и $La_2Zr_2O_7$, — что приводит к ухудшению характеристик. Поэтому между твердым электролитом и материалом катода необходим барьерный слой, предотвращающий катионную диффузию [3].

Качество этого барьерного слоя имеет решающее значение для снижения взаимодействия. Барьерный слой обычно изготавливается из диок-

сида церия, допированного гадолинием ($Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\frac{x}{2}}$, далее - ГДЦ), из-за инертности этого материала к большинству катодных материалов.

Особенности поведения этого материала в том, что в окислительных условиях он является электролитом, а при восстановлении у него появляется электронная проводимость n-типа за счет восстановления части катионов церия со степени окисления 4+ до 3+ [4, 13, 14, 15]. То есть ГДЦ в восстановительных атмосферах становится смешанным кислородно-ионным и электронным проводником и может участвовать в электрохимической реакции, что способствует снижению как омических, так и поляризационных потерь [4, 7].

Также одной из особенностей работы при создании ТОТЭ является то, что для увеличения области электрохимической реакции и, следовательно, вырабатываемый ток, оба электрода в топливном элементе должны иметь пористую структуру. Оптимальная конструкция и стабильность пористых электродов являются ключевым техническим вопросом, ставящимся для всех типов топливных элементов. Также нужно решать необходимость улучшения трехфазной границы раздела между электролитом, газообразным реагентом и проводящим катализатором внутри электрода.

Одним из способов охарактеризовать работу топливного элемента является измерение стационарной кривой зависимости тока от потенциала. При этом можно получить информацию о топливном элементе в целом, которая включает в себя совокупность электрохимических характеристик на границе раздела электрод/электролит, проводимость электролита, влияние подачи газа и электрические соединения между отдельными компонентами. Для получения кривых зависимости тока от потенциала можно непрерывно сканировать потенциал во всем диапазоне от потенциала разомкнутой цепи (НРЦ) до полной нагрузки при постоянной скорости напряжения и регистрировать результирующий ток. В качестве альтернативы, потенциал может постепенно изменяться, и стабильный ток может быть измерен через определенный промежуток времени. Одной из проблем, связанных с этим методом, является подбор критериев для определения устойчивого состо-

яния. Для этого допускается изменение тока в определенном диапазоне в течение единицы времени, которое не должно превышать, например, 2 мА за 120 секунд. В зависимости от используемых критериев можно получить совершенно разные результаты. Если граничные условия во время измерения стационарной кривой тока/потенциала неизвестны, то сделать сопоставимое заключение невозможно. Кроме того, необходимо учитывать, что кривая соотношения ток/потенциал обычно измеряется исходя из потенциала разомкнутой цепи или состояния полной нагрузки, а затем потенциал либо увеличивается, либо уменьшается.

Одним из методов определения электрохимической активности электродных слоев является электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС).

1.4. Электрохимическая импедансная спектроскопия

Метод ЭИС был первоначально разработан Грэмом в 1947 году [10] и позже усовершенствован Делаксеем в 1965 году [11] для изучения емкости двойного слоя, и он также использовался в полярографии переменного тока, чтобы отличать зарядный ток двойного слоя от общего тока [5]. В настоящее время ЭИС используется для характеристики электродных реакций и сложных интерфейсов, обзор которых был проведен Лазиа в 1999 году [12]. Анализ реакции системы позволяет получить информацию о реактивности и структуре поверхности раздела, а также об электрохимических реакциях и ограничениях массопереноса, происходящих там. Путем анализа импедансных спектров можно описать конкретные физические параметры электрохимического процесса (например, окислительно-восстановительной реакции, вызываемой в присутствии тока) с помощью эквивалентной цепи. Спрингер и др. использовали комбинацию методов моделирования и экспериментов, чтобы описать влияние различных условий эксплуатации и компонентов элемента на спектр полного сопротивления, а также объяснить снижение каталитической активности катода, проводимости слоя катализатора и снижение проводимости электролита низким уровнем влажности в потоке воздуха [9]. Кроме того, в топливном элементе были исследованы

отдельные реакции: восстановление кислорода и окисление водорода[8].

Глава 2

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ

2.1. Приготовление образцов

В рамках проведенной работы использовались коммерчески доступные порошки твердых электролитов, из которых делались керамические образцы с помощью лабораторного гидравлического пресса ПЛГ-20. Используемая пресс-форма имеет диаметр 27 мм, давление пресса – 10 МПа. Спекание электролитов производили при температуре 1650 °С в течение 10 часов. Керамические образцы изготавливались из материалов, состоящих из следующих оксидов:

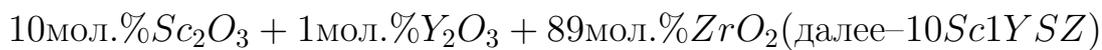


Таблица параметров образцов приведена ниже:

Таблица 1. Характеристики керамических образцов

Материал	Масса электролита m(г)	Диаметр d образца (мм)	Толщина h (мм)	$k = \frac{4h}{\pi d^2} (\text{м}^{-1})$
9Sc1YbSZ	0,485	9,580	1,249	17,332
10Sc1YSZ	4,859	20,557	2,601	7,837

Коэффициент k использовался для расчета электропроводности из измеренного сопротивления: $\sigma = \frac{k}{R}$

На керамические образцы с обеих сторон были нанесены электродные слои из платиновой пасты с последующим отжигом при температуре 950 °С в течение получаса.

Второй тип образцов – полуячейки топливных элементов, состоящие из электролита, рабочего электрода, противоэлектрода и электрода сравнения. Рабочий электрод представлял собой пористый электродный подслой из $Se_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ (ГДЦ10) и токосъемного платинового слоя. В качестве керамического электролита для всех образцов был взят материал 10Sc1YSZ

(технология изготовления была приведена ранее). Приготовление паст защитного и токосъемного подслоев производилось следующим образом:

1) Порошок материала защитного слоя (ГДЦ10 Kseracell, отожженный при 700 °С) весом 49,9983 г смешивался на водяной бане с 37,0036 г α -терпинеола и 2,6107 г этилцеллюлозы (числа были подобраны для весового соотношения, близкого к 85:15). Далее производилось замешивание полученной смеси с помощью циркониевых шаров в миксере ARE-250 по следующей программе: 25 минут перемешивание на 1500 об/мин, 25 минут перемешивание на 800 об/мин.

2) Паста материала токосъемного слоя (Pt, НПП "Дельта-пасты") весом 3,28 г смешивалась с 0,5 г α – терпинеола, затем полученная смесь замешивалась в миксере ARE-250 по программе: 25 минут 800 об/мин, 5 минут 800 об/мин с перерывами на ручное перемешивание шпателем.

Нанесение защитного и токосъемного слоев происходило при помощи технологии трафаретной печати, схематически представленной на рис. 2

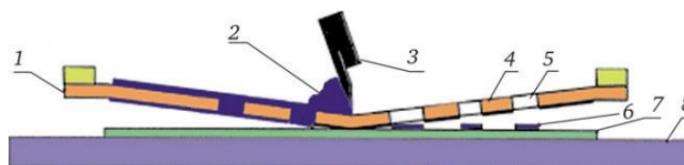


Рис. 2. Принцип метода трафаретной печати и основные элементы

На рис. 2 цифрами обозначены: 1) трафаретная сетка, 2) паста, 3) ракель, 4) закрытая область сетки (эмульсия), 5) открытая ячейка, 6) нанесенный слой, 7) подложка, 8) вакуумный стол.

Таблица параметров нанесенных слоев приведена ниже:

Таблица 2. Параметры нанесенных слоев

Материал	Масса нанесенного слоя m(г)	Площадь электродного слоя (мм ²)	Толщина электродного слоя (мкм)	Температура отжига (°C)	Время отжига (ч)
Образец 1					
ГДЦ10	0,0038	112,90	7,847	1300	2
Pt	0,001	77,41	–	950	0,5
Образец 2					
ГДЦ10	0,0062	132,73	13,90	1300	2
Pt	0,0029	89,73	–	950	0,5

Измерение толщины слоя и исследование его структуры (в том числе, пористости) было проведено с помощью сканирующего электронного микроскопа (далее – СЭМ) SUPRA 50VP. Результаты исследования структуры будут приведены далее.

Вид полученных полужеек приведен на фотографиях ниже:



Рис. 3. Образец №1



Рис. 4. Образец №2

2.2. Измерения электропроводности керамических образцов

Измерение электропроводности керамических образцов производили двухэлектродным методом на переменном токе, который применяется для определения удельного сопротивления образцов с простой геометрией (в нашем случае - цилиндр) и постоянным поперечным сечением. В кристаллических ионных проводниках проводимость термически активируется и может быть описана уравнением Аррениуса:

$$\sigma = \frac{A}{T} e^{-\frac{E_{act}}{RT}}$$

Где σ – удельная электропроводность, A – предэкспоненциальный множитель (константа, не зависящая от T), E_{act} – энергия активации электролита. Далее логарифмированием можно найти через зависимость:

$$\ln(\sigma T) = -\frac{E_{act}}{RT} + const$$

Отсюда линейным аппроксимированием можно найти энергию активации.

Чтобы рассчитать энергию активации в керамическом электролите, необходимо измерить спектры импеданса при различных температурах. На основе оценки спектров импеданса, измеренных при различных температурах, с использованием предложенной модели эквивалентной схемы можно рассчитать набор значений сопротивления. Затем, применяя уравнение Аррениуса, можно определить энергию активации.

Нагрев образцов производили в электропечи; температура изменялась с помощью контроллера «Термолюкс – 010» и определялась более точно с помощью термопары и вольтметра. Измерения спектров проводили с помощью анализатора импеданса Solartron при охлаждении от начальной температуры 974 °С до комнатной температуры с шагом 50 °С. Пример измеренного импеданса можно увидеть на рис. 5.

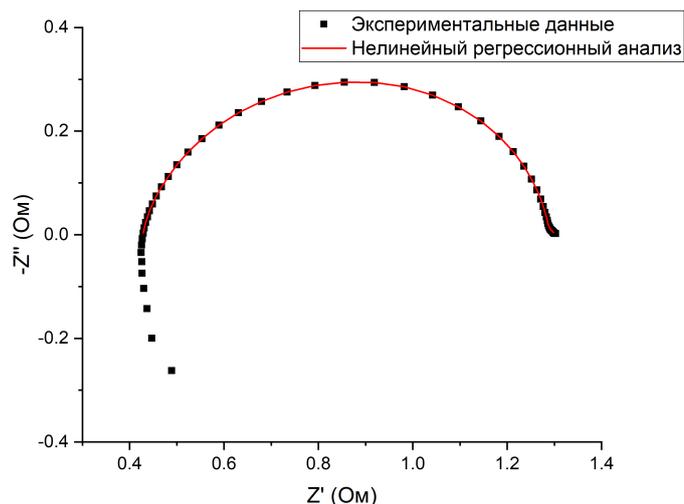


Рис. 5. Импедансный спектр при 850 °С для материала 10Sc1YSZ

Z' – действительная часть импеданса, $-Z''$ – мнимая часть импеданса. Аппроксимация производилась с помощью программы ZView по следующему контуру:

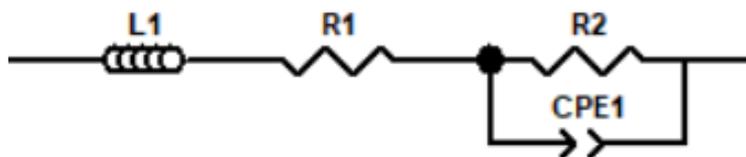


Рис. 6. Аппроксимационный контур

Далее из полученных данных аппроксимации бралось полученное суммарное значение сопротивления $R1+R2$.

2.3. Измерения электрохимической активности пористых слоев из ГДЦ10

Определение характеристик электродов может быть выполнено одним из двух способов:

1) На симметричных элементах, оснащенных двумя номинально идентичными электродами, используя слабый сигнал переменного тока при нулевой поляризации постоянного тока. В этом случае поляризации электродов, полученные из графика импеданса, должны быть уменьшены вдвое, поскольку они вызваны последовательным подключением обоих электро-

дов. Это простое измерение может быть проведено с помощью анализатора импеданса.

2) Трехэлектродным методом. В этом случае может накладываться небольшой сигнал переменного тока на поляризацию постоянного тока. Для этого измерения требуется потенциостат/гальваностат и анализатор импеданса.

В данной работе использован второй способ с помощью прибора Autolab PGSTAT302 в потенциостатическом режиме. После изменения постоянного напряжения, производили выдержку в течение 60 минут перед измерением импедансного спектра. Помимо импедансных измерений, также проводили измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) со скоростями подачи напряжения 0,1 мВ/с, 1 мВ/с, 10 мВ/с, 100 мВ/с и 1 В/с.

При электрохимической трехэлектродной импедансной спектроскопии исследуются элементы, оснащенные рабочим электродом, противэлектродом и электродом сравнения (обозначаемыми соответственно WE, CE и RE).

На рис. 7 показана используемая геометрия расположения электродов в трехэлектродной ячейке.

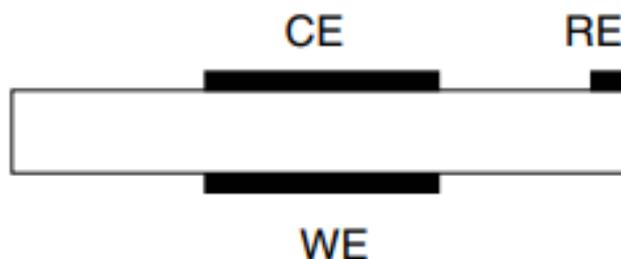


Рис. 7. Модель трехэлектродной твердотельной электролитической ячейки

Отклонения в импедансных спектрах, полученных трехэлектродным методом, из-за несоответствия размеров WE и CE были описаны Рейнхардтом и Гепелем (1998). В результате измерений был выявлен эффект, который можно было бы условно назвать “интерференцией” между WE и CE. Во избежание ошибок, связанных с этим эффектом, нужно использовать строго симметричные WE и CE.

Измерения производили при $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере воздуха или водорода, увлажненного при комнатной температуре, посредством установки, изображенной на рис. 8.



Рис. 8. Установка для измерения полужайки в атмосфере H_2

В качестве нагревательного элемента использована трубчатая печь RS типа «книжка» с каркасом для вертикальной установки; регулирование температуры в обоих случаях осуществлялось контроллером фирмы Nabertherm.

Глава 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Анализ керамических электролитов

Для каждого из керамических электролитов (см. Таблицу 1) построена зависимость $\ln(\sigma T)$ от $\frac{1}{T}$ для вычисления энергии активации. Точность измерений и подсчет энергии активации для всех материалов приведены на рисунках ниже.

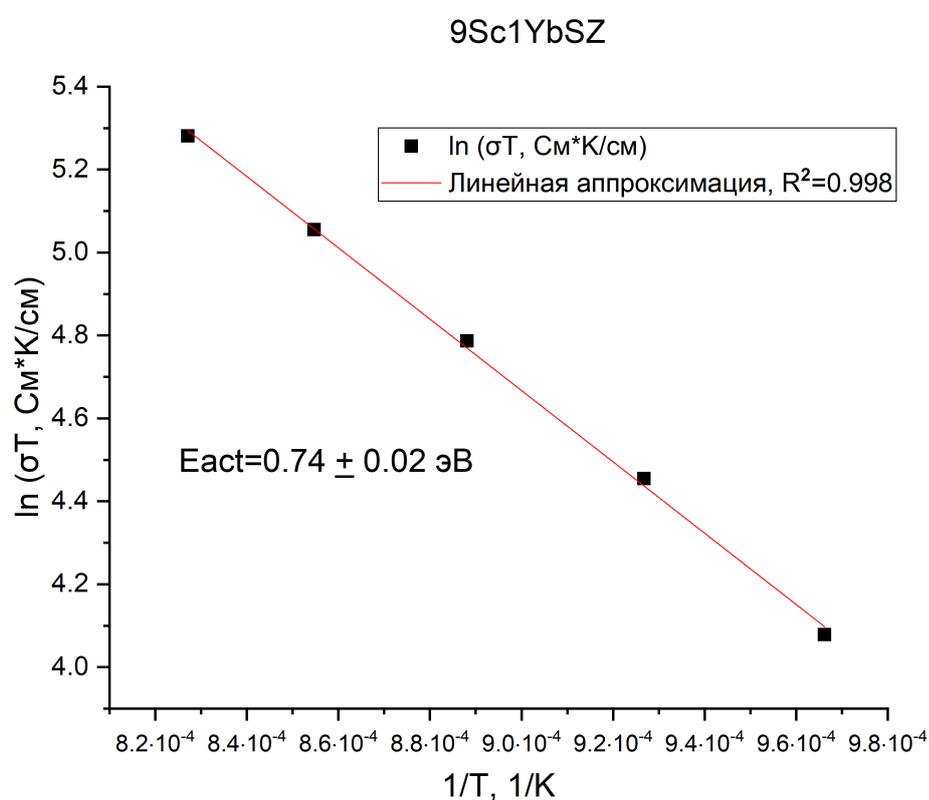


Рис. 9. Аррениусовская кривая для 9Sc1YbSZ

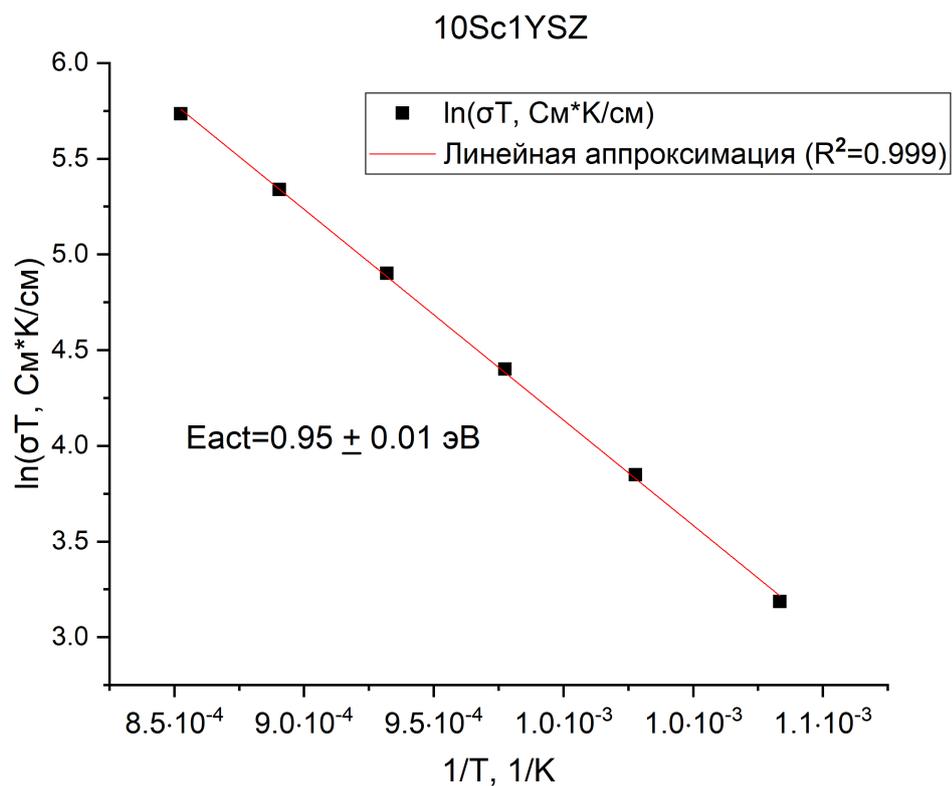


Рис. 10. Аррениусовская кривая для 10Sc1YSZ

Наглядно экспоненциальное уменьшение электропроводности от температуры для всех исследуемых материалов продемонстрировано на графике зависимости $\lg \sigma \left(\frac{10^4}{T} \right)$, изображенном на рис. 11.

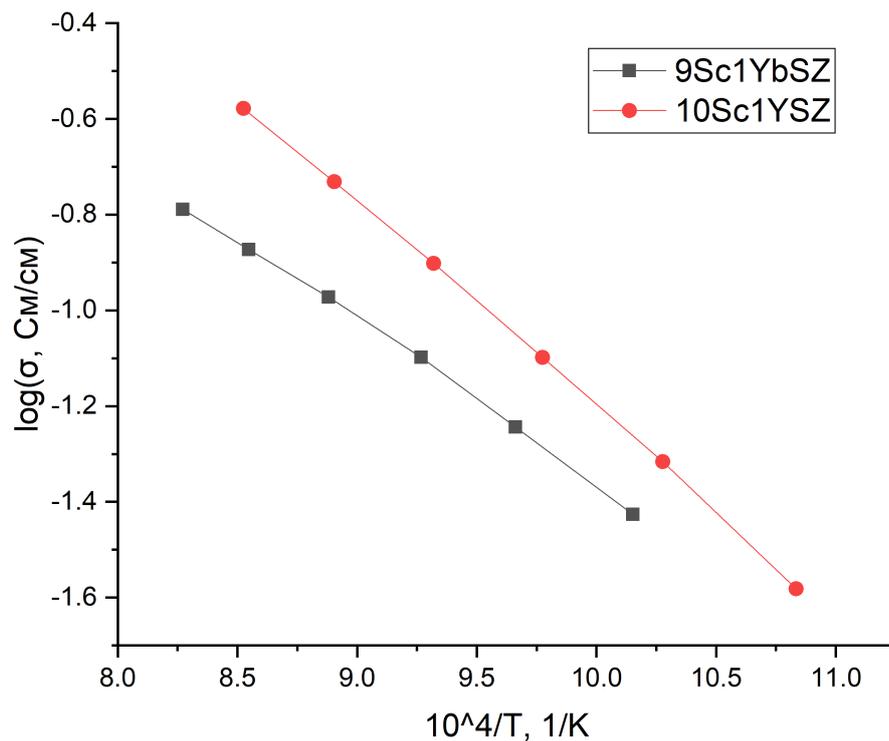


Рис. 11. Аррениусовская кривая для 10Sc1YSZ

Для дальнейших исследований выбран материал твердого электролита, показывающий более высокий уровень ионной проводимости, а именно 10Sc1YSZ.

3.2. Анализ структуры подслоя

Исследование структуры изготовленных на выбранном керамическом электролите полужеек производилось с помощью СЭМ. Ее можно наглядно рассмотреть на рис. 12 и 13. При рассмотрении образца можно подтвердить обсужденную ранее пористую гомогенную структуру материала ГДЦ10; наблюдаемый размер зерен составляет порядка 0,1-0,6 мкм.

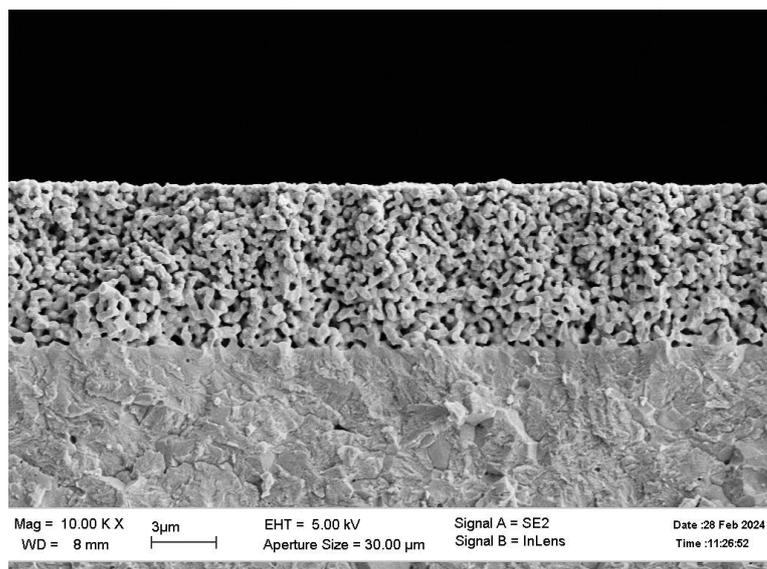


Рис. 12. Изображение поперечного слома образца №1 на СЭМ

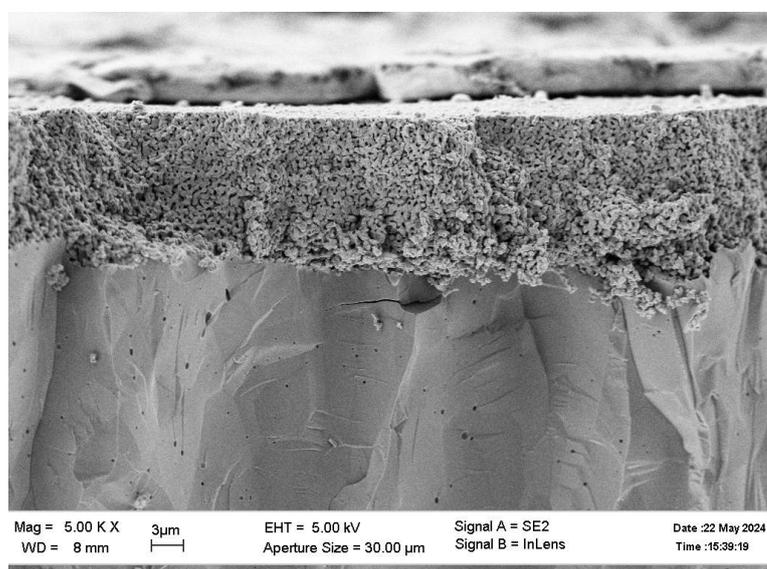


Рис. 13. Изображение поперечного слома образца №2 на СЭМ

3.3. Сравнение результатов измерений в атмосферах воздуха и водорода

Результаты измерения ВАХ полужеек в атмосфере воздуха показаны на рисунке 14.

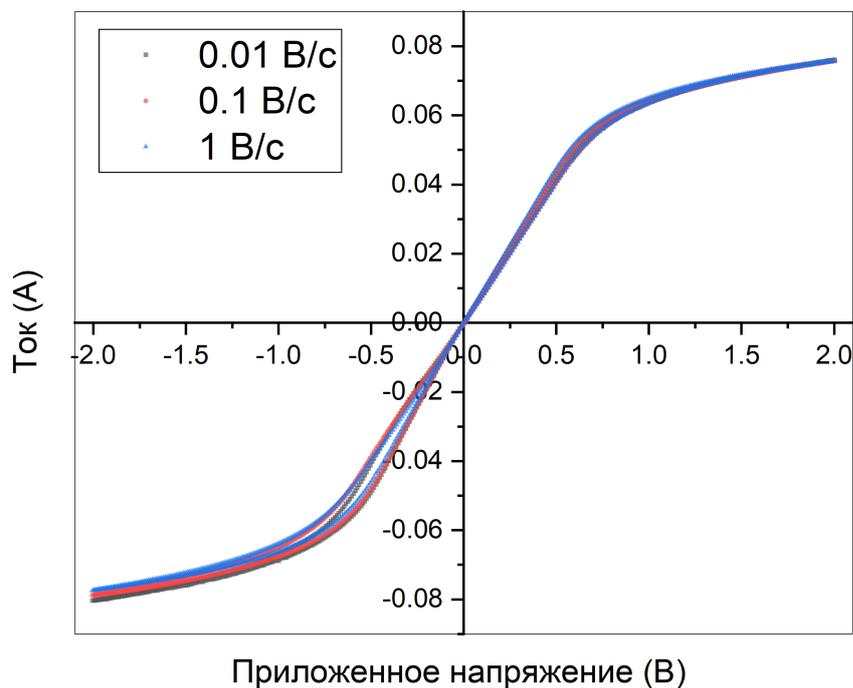


Рис. 14. ВАХ в атмосфере воздуха

В области катодной поляризации наблюдается небольшой гистерезис в диапазоне напряжения от $-0,67$ В до $-0,2$ В. Это может быть связано с окислительно-восстановительными процессами с участием катионов церия, то есть происходит возникновение катионов Ce^{3+} . Их образование обусловлено тем, что при катодной поляризации химпотенциал кислорода на поверхности электрода становится ниже по сравнению с газовой фазой. Результаты измерения ВАХ полужеек в атмосфере водорода показаны на рисунке 15.

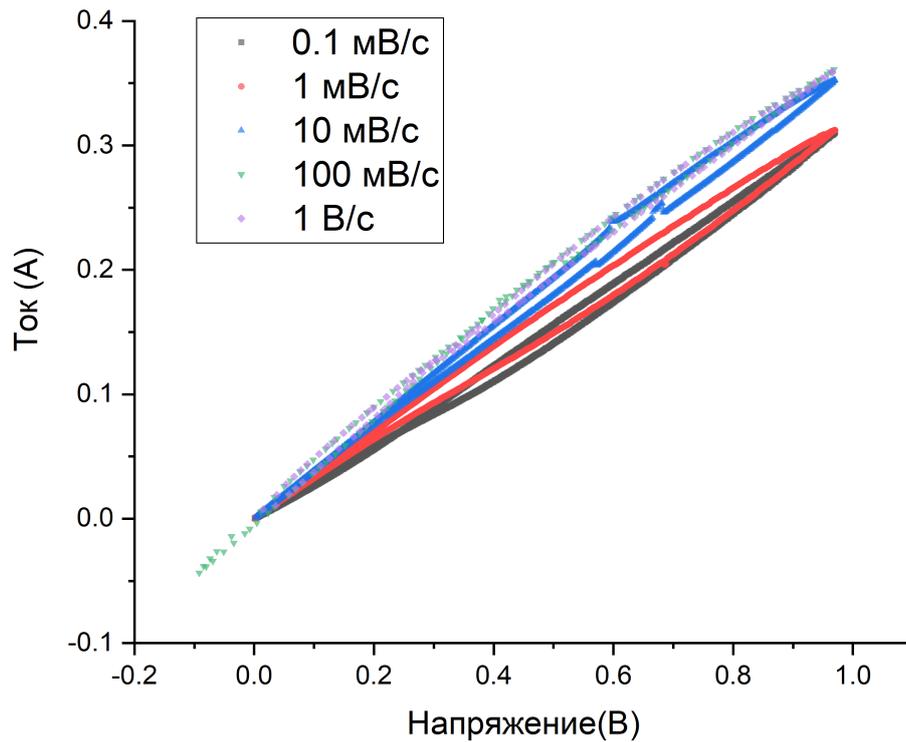


Рис. 15. ВАХ в атмосфере H_2

В восстановительных условиях, когда материал ГДЦ10 становится смешанным проводником, также наблюдается гистерезис в диапазоне напряжений от 0,23 В до 0,93 В. Сравнение характеристик образца в атмосфере воздуха и атмосфере водорода показано на полученных импедансных спектрах при различных токах на рисунках 16 и 17.

Из анализа графиков оценим омический $R_{ОМ}(I)$ (сопротивление по оси Z' до точки начала спектра) и поляризационный $R_{ПОЛ}(I)$ (сопротивление по оси Z' во всем диапазоне спектра) вклады [6]:

$$1) \text{ Воздух: } R_{ОМ}(0) = 17,75 \text{ Ом и } R_{ОМ}(200) = 70,99 \text{ Ом}$$

$$R_{ПОЛ}(0) = 22,75 \text{ Ом и } R_{ПОЛ}(200) = 70,81 \text{ Ом}$$

$$2) H_2: R_{ОМ}(0) = 6,14 \text{ Ом и } R_{ОМ}(400) = 7,31 \text{ Ом}$$

$$R_{ПОЛ}(0) = 4,99 \text{ Ом и } R_{ПОЛ}(400) = 5,39 \text{ Ом}$$

Из полученных оценок можно удостовериться, что благодаря значительной проводимости n-типа в атмосфере водорода сильно уменьшаются как омические, так и поляризационные потери по сравнению со значениями

ми, полученными на воздухе. Причем, анодная поляризация увеличивает омический вклад в обоих случаях из-за частичного окисления катионов цезия на поверхности электрода (что приводит к уменьшению электронной проводимости).

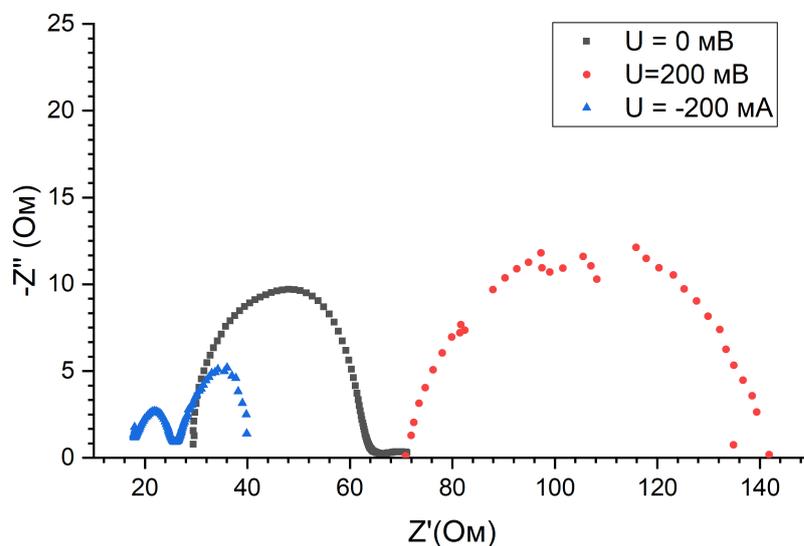


Рис. 16. Импедансный спектр в атмосфере воздуха

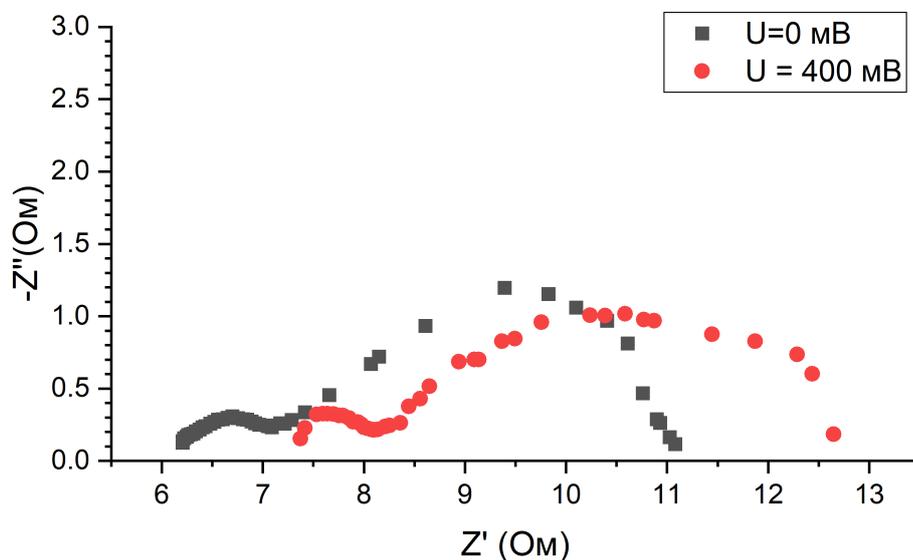


Рис. 17. Импедансный спектр в атмосфере H_2

Заключение

Из результатов проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1) Изготовлены образцы керамических электролитов и полужеек ТОТЭ с защитными подслоями из гадолиний-допированного диоксида церия

2) Исследована электропроводность твердых электролитов на основе стабилизированного диоксида циркония; для дальнейших исследований выбран материал с максимальной ионной проводимостью: $10Sc1Y5Z$

3) Стандартным трехэлектродным методом измерены импедансные спектры и ВАХ защитных подслоев из $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ (ГДЦ10) под катодной и анодной поляризацией в окислительных и восстановительных условиях

4) Показано уменьшение омических и поляризационных потерь в атмосфере водорода по сравнению с воздухом, а также под катодной поляризацией, когда химпотенциал кислорода на поверхности ГДЦ10 становится ниже, чем в газовой фазе.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Bagotsky V. Fuel Cells: Problems and Solutions. Wiley. 2012. 496 p.
2. Sarfraz A. Electrode Materials for Fuel Cells. Raza et al. Encyclopedia of Smart Materials. 2019. Vol. 2
3. Molin S. The role of thin functional layers in solid oxide fuel cells. Chrzan et al., *Electrochimica Acta*. 2016. Vol. 204
4. Jacobson A. Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *Chem. Mater.* 2010, Vol. 22
5. Barsoukov E. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. Macdonald. 2005. 499 p.
6. Riegraf M. Electrochemical Impedance Analysis of Symmetrical Ni/Gadolinium-Doped Ceria (CGO10) Electrodes in Electrolyte-Supported Solid Oxide Cells. Costa et al., *Journal of The Electrochemical Society*, 166
7. Tsai, T., Barnett, S. A. (1997). Increased solid-oxide fuel cell power density using interfacial ceria layers. *Solid State Ionics*, 98(3-4)
8. A. Arico, P. Creti, H. Kim, R. Mantegna, N. Giordano, and V. Antonucci [1996] Analysis of the Electrochemical Characteristics of a Direct Methanol Fuel Cell Based on a Pt-Ru/C Anode Catalyst, *J. Electrochem. Soc.* 143, 3950–3959.
9. T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, M. S. Wilson, and S. Gottesfeld [1996] Characterisation of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 143, 587–599.
10. D. C. Grahame [1947] The Electrical Double Layer and the Theory Of Electro-Capillarity, *Chem. Rev.* 41, 441–501.

11. P. Delahay [1965] *Double Layer and Electrode Kinetics*, Wiley Interscience, New York.
12. A. Lasia [1998] Hydrogen Evolution/Oxidation Reaction on Porous Electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 454, 117–123.
13. Wang, S.; Kobayashi, T.; Dokiya, M.; Hashimoto, T. *J. Electrochem. Soc.* 2000, 147, 3606–3609.
14. Wang, S.; Inaba, H.; Tagawa, H.; Hashimoto, T. *J. Electrochem. Soc.* 1997, 144, 4076–4080.
15. Wang, S.; Kato, T.; Nagata, S.; Kaneko, T.; Iwashita, N.; Honda, T.; Dokiya, M. *Solid State Ionics* 2002, 152- 153, 477–484.
16. Weber, A., Ivers-Tiffée, E., 2004. Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications. *Journal of Power Sources* 127 (1–2), 273–283
17. Sasaki, K., Hori, Y., Kikuchi, R., et al., 2002. Current-voltage characteristics and impedance analysis of solid oxide fuel cells for mixed H₂ and CO gases. *Journal of the Electrochemical Society* 149 (3), A227–A233.
18. Steele, B.C., Heinzel, A., 2011. Materials for fuel-cell technologies. In: *Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*. World Scientific, pp. 224–231