

KERAMIČNI MATERIALI ZA VISOKOTEMPERATURNE GORIVNE CELICE S TRDNIM ELEKTROLITOM - SOFC

CERAMIC MATERIALS FOR HIGH TEMPERATURE SOLID OXIDE FUEL CELLS (SOFC)

Marko Hrovat, Janez Holc, Slavko Bernik

Institut Jožef Stefan, Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

Prejem rokopisa – received: 1998-11-10; sprejem za objavo – accepted for publications: 1999-03-09

Gorivna celica je element, ki pretvarja kemijsko energijo goriva naravnost v električno. V prispevku podajamo kratek pregled karakteristik gorivnih celic. Visokotemperaturne gorivne celice s trdnim elektrolitom (SOFC) delujejo danes pri temperaturah okrog 1000°C, težnja pa je znižanje temperature delovanja na okrog 800°C. Zaradi visokih temperatur delovanja SOFC uporabljajo za komponente v glavnem keramične materiale. Osnovne zahteve zanje so stabilnost in kompatibilnost pri visokih temperaturah. Za trdni elektrolit se večinoma uporablja z Y₂O₃ stabilizirana kubična oblika ZrO₂, ki ima visoko ionsko prevodnost in nizko elektronsko. Alternativna materiala za SOFC z nižjo temperaturo delovanja sta predvsem dopirana CeO₂ in LaGaO₃. Za katodo se uporabljajo perovskiti na osnovi dopiranega LaMnO₃, LaFeO₃ ali LaCoO₃. Perovskiti reagirajo pri povišanih temperaturah z ZrO₂ in lahko tvorijo na stiku nezaželene visokouporovne faze. Preiskovali smo fazne relacije med prevodnimi perovskiti in materiali za trdne elektrolite. Študirali smo vpliv zamenjave dela kationov na mestih "A" in "B" v perovskitni strukturi na karakteristike in reaktivnost katodnih materialov.

Ključne besede: gorivne celice, SOFC, perovskiti, trdni elektrolit, interakcije

A fuel cell is a device for direct conversion of chemical energy into electrical energy. Short review of fuel cells technology and characteristics is given. High temperature solid oxide fuel cells (SOFC) work at temperatures of up to 1000°C while the next generation will have lower operating temperatures around or under 800°. Due to high working temperatures mostly ceramic materials, which must be stable and compatible, are used for SOFC construction. The solid electrolyte in SOFC cells is usually yttria stabilized cubic zirconia (YSZ) with high ionic and low electronic conductivity. Alternative solid electrolytes for lower temperature SOFC are doped CeO₂ and LaGaO₃. Conductive perovskites based on doped LaMnO₃, LaFeO₃, and LaCoO₃ are used for cathodes (air electrodes). Perovskites react with YSZ at elevated temperatures forming an undesirable high resistivity phases on the interface. Phase relations between perovskites and materials for solid electrolyte were investigated. The influence of partial exchange of "A" and "B" sites cations on characteristics and reactivity of cathode materials were studied.

Key words: fuel cells, SOFC, perovskites, solid electrolyte, interactions

1 UVOD

V članku bomo predstavili materiale za visokotemperaturne gorivne celice s trdnim elektrolitom, ki danes delujejo pri temperaturah okrog 1000°C, vendar želimo znižati temperaturo delovanja na okrog 800°C. Zaradi visokih temperatur delovanja SOFC uporabljajo za komponente v glavnem keramične materiale. Opisali bomo karakteristike, ki jih morajo izpolnjevati materiali in možne (večinoma nezaželene) interakcije med njimi, predvsem med katodo in trdnim elektrolitom. Navedli bomo nekaj rezultatov modifikacije katodnih materialov na osnovi perovskitov z namenom, da bi zmanjšali reaktivnost med njimi in trdnim elektrolitom na osnovi ZrO₂.

2 GORIVNE CELICE

Gorivna celica je element, ki pretvarja kemijsko energijo goriva naravnost v električno namesto s pretvorbo preko toplotne energije v mehansko delo in naprej v električno energijo. To je njena prednost pred toplotnimi stroji, kjer je idealen oz. najvišji možen izkoristek omejen z razliko temperatur med toplotnim ponorom in temperaturo delovanja naprave. Gorivna celica je sestavljena iz dveh elektrod, anode in katode,

med katerima je elektrolit. Oksidant prihaja na katodo, reducent (gorivo) pa na anodo. Elektrolit, skozi katerega tečejo ioni, preprečuje mešanje goriva in oksidanta. Sam koncept je star skoraj 160 let. Sir William Grove je o gorivni celici (v tem primeru je bila to "obrnjena" elektroliza vode) poročal leta 1839¹. Reducent je bil vodik, oksidant kisik, oba pod rahlim nadpritiskom, elektrolit pa je bil razredčena žveplena kislina. Pregled razvoja gorivnih celic je podan v referencah²⁻⁴.

Karakteristike pomembnejših tipov gorivnih celic so podane v **tabeli 1**^{3,5}. Po sestavi elektrolita jih delimo na:

- alkalne gorivne celice (AFC - alkaline fuel cell)
- gorivne celice s trdnim protonskim prevodnikom v obliki polimerne membrane (SPFC-solid proton conductor fuel cell)
- gorivne celice s fosforno kislino (PAFC - phosphoric acid fuel cell)
- gorivne celice s staljenimi karbonati (MCFC - molten carbonate fuel cell)
- gorivne celice s trdnim oksidnim elektrolitom (SOFC - solid oxide fuel cell).

Alkalne gorivne celice se, razen za vojaško in vesoljsko tehniko, praktično ne uporabljajo. Za delovanje potrebujejo kot gorivo zelo čist vodik, kot oksidant pa čist kisik ali zrak. Če vsebujeta CO₂, ta reagira s hidroksidom in degradira oziroma uniči

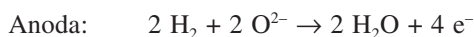
Tabela 1: Karakteristike osnovnih izvedb gorivnih celic

	AFC	SPFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elektrolit	voda + KOH	polimer	H ₃ PO ₄	(K,Li)CO ₃	YSZ
Anoda	porozen Ni	grafit+ PTFE+Pt/C	grafit+ PTFE+Pt/C	porozen Ni	Ni+ZrO ₂
Katoda	porozen Ni	grafit+ PTFE+Pt/C	grafit+ PTFE+Pt/C	NiO +Li ₂ O	(La,Sr)MnO ₃
Temperatura	100°C	100°C	200°C	650°C	1000°C
Gorivo	Čist H ₂	Čist H ₂	H ₂ (brez CO)	H ₂ +CO+ zem. plin	H ₂ +CO+zem. plin

elektrolit. Gorivne celice s polimerno membrano se bodo verjetno uporabljale med drugim za transport (avtobusi, tovornjaki, osebni avtomobili itd). Prototipe avtobusov na polimerne gorivne celice, ki za gorivo uporabljajo stisnjen vodik, so razvili v začetku devetdesetih let pri kanadskem podjetju Ballard. Problem je še vedno visoka cena polimernih membran, okrog 200 USD za kW moči⁶. Gorivne celice s fosforno kislino se bodo uporabljale kot manjši električni generatorji, medtem ko se za visokotemperaturne celice z elektrolitom na osnovi staljenih karbonatov ali s trdnim keramičnim elektrolitom (SOFC) predvideva uporaba v večjih stacionarnih enotah. SOFC naj bi imele od vseh tipov gorivnih celic najboljši izkoristek. Nekateri avtorji omenjajo celo 80%⁷. Zaradi visokih temperatur obratovanja, ki omogoča reforming z vodno paro v sami celici, lahko kot gorivo uporabljajo zemeljski plin, metanol itd⁸.

3 VISOKOTEMPERATURNE GORIVNE CELICE S TRDNIM ELEKTROLITOM

Visokotemperaturne gorivne celice s trdnim elektrolitom (SOFC) delujejo danes pri temperaturah okrog 1000°C. Trdni elektrolit je v večini primerov z Y₂O₃ stabiliziran kubični ZrO₂ (YSZ), ki je dober ionski prevodnik. Na strani katode sprejme kisik elektrone in kot ion potuje skozi gosto keramiko ZrO₂. Kisikovi ioni oddajo elektrone na strani anode in reagirajo z gorivom, ki je lahko vodik, mešanica vodika in ogljikovega monoksida ali pa ogljikovodiki. Princip delovanja je prikazan na **sliki 1**. Elektrodne reakcije za primer vodika kot goriva so:



Kot zanimivost naj omenimo, da so o prvi gorivni celici s trdnim elektrolitom ZrO₂ poročali že leta 1937. Kot anodo so uporabili železov prah, kot katodo pa polprevoden Fe₃O₄⁹. Danes se uporabljata dve osnovni izvedbi gorivnih celic, starejša v obliki cevi in novejša ploščata izvedba. Konstrukciji sta shematično prikazani na **slakah 2** (cevesta) in **3** (ploščata). Posamezne gorivne celice so povezane z vmesnikom (interconnect) zaporedno, tako da dobimo višje napetosti, in vzporedno za večje tokove. Napetost odprtega kroga SOFC je podana z Nernst-ovo enačbo:

$$U_o = (R \times T / 4F) \times \ln (p(\text{O}_2 \text{ ox.}) / p(\text{O}_2 \text{ red.}))$$

R = plinska konstanta

T = absolutna temperatura

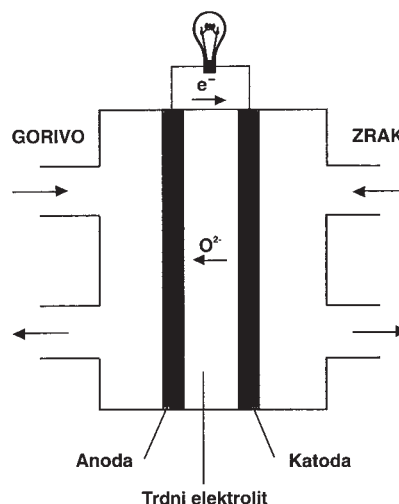
F = Faraday-evo število

P (O₂ ox.) = parcialni tlak kisika na strani katode

P (O₂ red.) = parcialni tlak kisika na strani anode

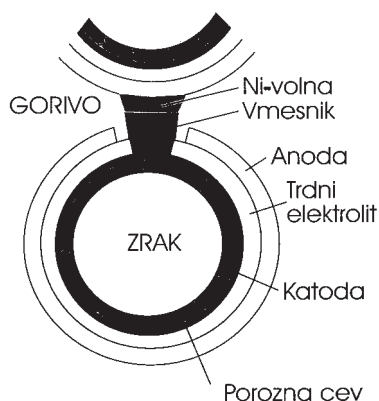
Za SOFC je napetost odprtega tokokroga pri predpostavljenih razmerah delovanja, to je 1000°C, parcialni tlak kisika na strani katode - zrak - 0,21x10⁵ Pa in parcialni parni tlak kisika na strani anode - vlažen vodik - 10⁻¹² Pa, okrog 1 V. Pri obremenitvi je napetost manjša zaradi ohmskih izgub, predvsem v trdnem elektrolitu, in polarizacijskih izgub na elektrodah. Slednje so povezane z aktivacijsko energijo, ki je potrebna (kot primer vzemimo katodno stran), da molekule kisika disociirajo, sprejmejo elektrone, tako da kisikovi atomi postanejo ioni in vstopijo v kristalno mrežo trdnega elektrolita. Na strani anode poteka nasproten proces. Polarizacijske izgube se zmanjšajo, če je elektrodni material poleg elektronskega prevodnika tudi ionski. Značilne vrednosti za SOFC so: napetost okrog 0,7 V in tokovna gostota od 0,2 do 0,7 A/cm².

Kot smo že omenili, so materiali za SOFC zaradi visokih temperatur obratovanja v glavnem na osnovi keramike. Temeljit pregled materialov za SOFC je pripravil Minh¹⁰. Trdni elektrolit mora imeti čim višjo



Slika 1: Princip delovanja visokotemperaturnih gorivnih celic (shematično). Oksidant priteka na katodo, gorivo pa na anodo. Skozi trdni elektrolit potujejo kisikovi ioni od katode k anodi

Figure 1: Schematic diagram of the solid oxide fuel cell (SOFC). Air is fed to the cathode and fuel to the anode. The electrolyte, through which the ion current is flowing, also prevents the mixing of oxidant and fuel



Slika 2: Presek cevne konstrukcije SOFC (shematično). Znotraj je porozna nosilna cev. Na njej je nanosena katoda, na katodi trden elektrolit, na elektrolitu pa anoda. Vmesnik, ki povezuje gorivno celico z naslednjo, sega do katode. Električni kontakt z anodo naslednje celice je dosežen s plastjo nikljeve pletenine. Zrak teče skozi cev, gorivo pa ob cevi

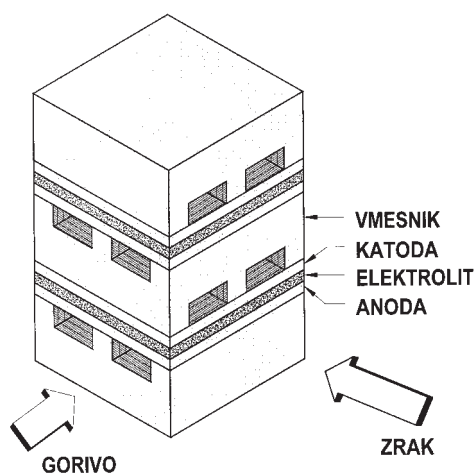
Figure 2: Schematic crosssection of a tubular construction of an SOFC. On the porous zirconia tube cathode, electrolyte and anode are deposited. Fuel elements are connected with the nickel felt

ionsko prevodnost in čim nižjo elektronsko, da ne povzroča kratkega stika med anodo in katodo. Material mora biti stabilen v oksidacijski in redukcijski atmosferi ter neporozen. Katoda in anoda morata imeti čim višjo elektronsko prevodnost in biti stabilni, prva v oksidacijski atmosferi, druga pa v redukcijski. Če je material tudi ionsko prevoden, se znižajo polarizacijske izgube. Elektrodi morata biti porozni, da ima zrak ali gorivo dostop do elektrolita. Vmesnik mora imeti čim višjo elektronsko prevodnost in nizko ionsko, da skozi njega ne "uhaja" kisik (kot kisikovi ioni) s strani z zrakom na stran z gorivom. Mora biti stabilen v oksidacijski in redukcijski atmosferi ter neporozen. Te zaželene karakteristike so zbrane v tabeli 2. Materiali morajo biti kompatibilni pri visokih temperaturah (na primer ujemanja temperaturnega razteznostnega koeficienta, komponente ne smejo reagirati med seboj in tvoriti nezaželenih reakcijskih produktov na stikih).

Tabela 2: Zaželene karakteristike materialov za SOFC

Komponenta	Odpornost proti oksidaciji	redukcijski	Ionska prevodnost	Elektronska prevodnost
Trdni elektrolit	DA	DA	DA	NE
Katoda	DA	ni nujna	zaželena	DA
Anoda	ni nujna	DA	zaželena	DA
Vmesnik	DA	DA	NE	DA

Za vmesnik se večinoma uporablja LaCrO_3 , ki ima pri 1000°C na zraku specifično upornost okrog $1 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$, v redukcijski atmosferi pa za en do tri velikostne razrede višjo. Sam lantanov kromit se v oksidacijski atmosferi zelo slabo sintra; potrebne so temperature nad 1600°C . Eden izmed načinov znižanja temperature sintranja je zamenjava dela lantanovih ionov s kalcijevimi. To tudi zniža specifično upornost na okrog $30 \text{ mohm}\cdot\text{cm}$ ¹⁰⁻¹³. Sam LaCrO_3 ima TEC (temperaturni razteznostni



Slika 3: Ploščata konstrukcija SOFC (shematično). Elementi gorivne celice - anoda / trdni elektrolit / katoda so zaporedno povezani z vmesnikom. V vmesniku so kanali, po katerih teče ob katodi zrak, ob anodi pa gorivo

Figure 3: Schematic crosssection of a planar construction of an SOFC. Fuel cell elements - anode/solid electrolyte/cathode - are serially connected with an interconnect. Through the channels in the interconnect air flows over the cathode and fuel over the anode

koeficient) $9,5 \times 10^{-6}/\text{K}$, zamenjava dela lantana s kalcijem pa dvigne TEC do $10,8 \times 10^{-6}/\text{K}$, kar je zelo blizu TEC YSZ¹⁴. Ker vmesnik povezuje posamezne celice, je v stiku tako s katodo kot z anodo. Po staranju pri povišanih temperaturah lahko nastane na stiku med anodo na osnovi kovinskega niklja in YSZ spinel NiCr_2O_4 , in če je kromit dopiran s kalcijem, tudi CaZrO_3 ¹⁵. V stiku s katodo na osnovi LaMnO_3 se tvorijo trdne raztopine. Trdna topnost je okrog 30% LaCrO_3 v LaMnO_3 ^{16,17}.

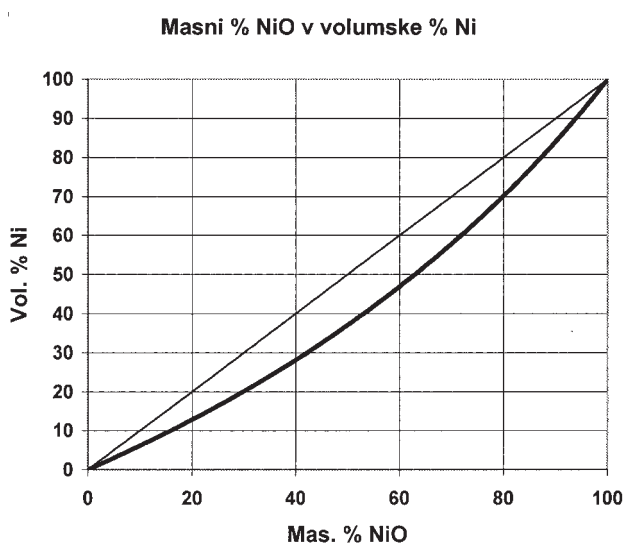
Za anodo se zaradi reducirnih pogojev uporabljajo kovine, ki pa morajo biti do neke mere odporne proti oksidaciji, saj parcialni tlak kisika v gorivu narašča od vhoda proti izhodu. Kot anoda se pri visokih temperaturah delovanja SOFC uporablja predvsem nikelj, dispergirani v YSZ. Samega niklja se v glavnem ne uporablja, ker ima previsok temperaturni razteznostni koeficient ($\text{TEC}=14,5 \times 10^{-6}/\text{K}$). TEC zmesi kovinskega niklja in YSZ pada precej linearno z naraščanjem molskega deleža YSZ.

Material za anodo se navadno izdelava tako, da se naredi zmes nikljevega oksida in YSZ, ki se nanese na trdni elektrolit in žge na zraku pri temperaturah nad 1000°C , da se material zasintra v porozno strukturo in veže na YSZ podlago. NiO se potem reducira v kovinski nikelj v stiku z reducentom v gorivni celici. Če je kovinski nikelj naključno razporejen v keramični YSZ-matriki, je upornost tega kompozita do koncentracije med 30 in 40 vol.% Ni kar enaka upornosti YSZ, to je okrog $10 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ pri 1000°C . Pri višjih koncentracijah, ko so delci Ni v stiku, pa upornost pade za tri do štiri velikostne razrede. Nekateri avtorji so opisali zamenjavo YSZ-keramične matrike s CeO_2 ^{18,19}. Del Ce^{4+} ionov se namreč v redukcijski atmosferi reducira v Ce^{3+}

in material postane mešan elektronski in ionski prevodnik. To pripomore k zmanjšanju polarizacijskih izgub. Zveza med masnimi procenti NiO in volumskimi procenti kovinskega niklja v keramični matrici po redukciji je prikazana na **sliki 4**.

Trdni elektrolit je osnovna komponenta SOFC, ki je "odgovorna" za difuzijo kisikovih ionov in s tem povezano ustvarjanje električne napetosti. Druge komponente, to so katoda, anoda in vmesnik, morajo biti z njim kompatibilne tako kemijsko kot po podobnih temperaturnih razteznostnih koeficientih. Kot smo že omenili, je v visokotemperaturnih gorivnih celicah trdni elektrolit navadno YSZ - z Y_2O_3 stabiliziran ZrO_2 . Specifična upornost je okrog 10 ohm.cm pri 1000°C. Elektronska prevodnost je zelo nizka, okrog desetina procenta ionske prevodnosti²⁰. V literaturi so navedeni različni temperaturni razteznostni koeficienti YSZ, med 9, 3 in $11 \times 10^{-6}/\text{K}$, vendar večina avtorjev navaja TEC med 10 in $10,5 \times 10^{-6}/\text{K}$. TEC drugih materialov, to so katoda, anoda in vmesnik, naj bi bil v mejah +/- 20% razteznostnega koeficienta YSZ²¹.

Za katodo se v glavnem uporabljajo materiali na osnovi LaMnO_3 , kjer je del lantana zamenjan s stroncijem. LaCoO_3 bi bil sicer skoraj idealen katodni material. Ima za okrog dva velikostna razreda nižjo upornost in bistveno večjo ionsko prevodnost kot LaMnO_3 , vendar pa je njegov TEC previsok, precej večji kot pri YSZ. Specifične električne upornosti (to je vsota elektronske in ionske upornosti), ionske upornosti in TEC LaMnO_3 in LaCoO_3 so podani v **tabeli 3**. Ionske upornosti so podane za sestave, kjer je 20% lantana zamenjano s stroncijem. Za primerjavo so navedene tudi vrednosti za YSZ. Kot smo že omenili, je elektronska upornost kubičnega YSZ okrog tisočkrat večja kot njegova ionska upornost²¹⁻²⁴.



Slika 4: Zveza med masnimi odstotki NiO in volumskimi kovinskega niklja v keramični matrici po redukciji

Figure 4: Wt.% of NiO vs. vol.% of metallic nickel in anode ceramic matrix after reduction

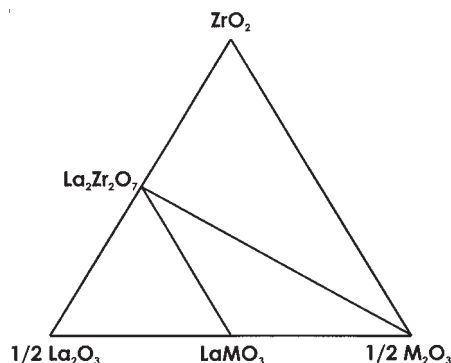
Tabela 3: Specifične električne upornosti, ionske upornosti in temperaturni razteznostni koeficienti LaMnO_3 , LaCoO_3 in YSZ

	Električna upornost, 1000°C (ohm.cm)	Ionska upornost, 900°C (ohm.cm)	TEC ($10^{-6}/\text{K}$)
LaMnO_3	100×10^{-3}	107	11,2
LaCoO_3	1×10^{-3}	10	21,5
YSZ	10	12	10,5

Poleg LaMnO_3 in LaCoO_3 so študirali tudi druge prevodne perovskite kot možne katodne materiale, na primer LaFeO_3 ali LaNiO_3 ²⁵⁻²⁸. Vsi lantanovi perovskiti reagirajo z YSZ in tvorijo piroklor $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Ta faza, ki nastaja po staranju pri povišanih temperaturah med katodno plastjo in YSZ, ima visoko specifično upornost. Upornost je pri 1000°C 1,5 kohm.cm²⁹ ali celo 25 kohm.cm³⁰, to je za dva do tri velikostne razrede več kot upornost YSZ, tako da nastanek $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ med katodo in trdnim elektrolitom lahko precej poveča notranjo upornost SOFC. Shematični ternarni fazni diagram La_2O_3 - ZrO_2 - M_2O_3 (M = Fe, Mn, Co ali Ni)^{31,32} je podan na **sliki 5**. Potek zveznic kaže, da lantanovi manganiti reagirajo z ZrO_2 , tako da nastaja $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ in M_2O_3 . Kot zanimivost naj omenimo, da specifične upornosti omenjenih perovskitov padajo po naslednjem vrstnem redu: LaFeO_3 , LaMnO_3 , LaCoO_3 in LaNiO_3 , po istem redu pa narašča tudi reaktivnost oziroma kinetika tvorbe $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Hitrost nastajanja $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ se lahko zavre z delno zamenjavo lantanovih ionov s stroncijevimi, kar zniža tudi specifično upornost materialov. Če pa je vsebnost stroncija previsoka, začne namesto $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nastajati prav tako nezaželen SrZrO_3 ^{33,34}.

Drug način, ki ga bomo opisali, pa je zamenjava dela ionov na "B"-mestih z ioni aluminija. Študirali smo perovskite z nominalnimi sestavami $\text{LaMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ in $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ z namenom, da bi znižali reaktivnost perovskitov z YSZ, ne da bi pri tem preveč "pokvarili" električne lastnosti^{35,36}. Z zamenjavo dela LaCoO_3 z LaAlO_3 smo želeli tudi približati TEC kobaltita TEC-u



Slika 5: Shematični prikaz ternarnega faznega diagrama (v trdnem) sistema La_2O_3 - ZrO_2 - M_2O_3 (M = Fe, Mn, Co ali Ni). Zveznici sta med LaMO_3 in $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ter med $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ in M_2O_3

Figure 5: Subsidiary phase equilibria in the La_2O_3 - ZrO_2 - M_2O_3 (M = Fe, Mn, Co or Ni) system. Tie lines are between LaMO_3 - $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - M_2O_3

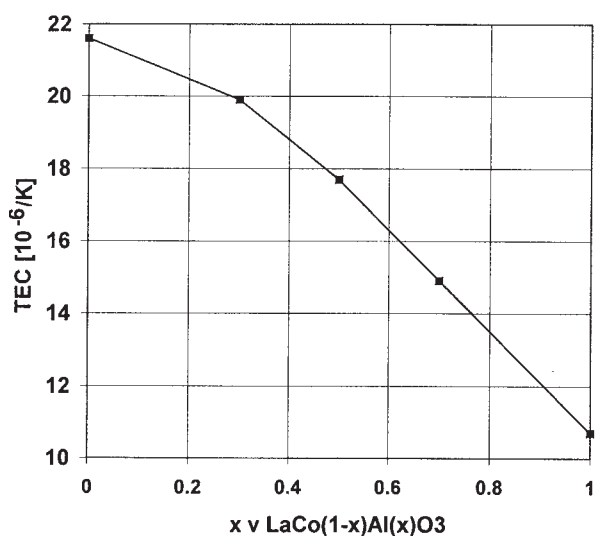
YSZ. Specifične upornosti v odvisnosti od temperature in sestave, to je od vsebnosti LaAlO_3 , so navedene v **tabeli 4**. Specifične upornosti obeh perovskitov, manganita in kobaltita, rastejo z naraščajočim "x", to je z naraščajočo "vsebnostjo" LaAlO_3 . Pri primerljivih sestavah so upornosti kobaltitov nižje kot manganitov.

Tabela 4: Specifične upornosti materialov z nominalno sestavo $\text{LaMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ in $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$

Nominalna sestava	R (ohm.cm)		
	25°C	400°C	900°C
LaMnO_3	1,41	40×10^{-3}	20×10^{-3}
$\text{LaMn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$	3,64	0,20	0,14
$\text{LaMn}_{0,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_3$	14,7	0,56	0,24
$\text{LaMn}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_3$	695	10	2,9
LaCoO_3	0,65	8×10^{-3}	3×10^{-3}
$\text{La}(\text{Co}_{0,7}\text{Al}_{0,3})\text{O}_3$	250	0,45	80×10^{-3}
$\text{La}(\text{Co}_{0,5}\text{Al}_{0,5})\text{O}_3$	$1,1 \times 10^3$	1,2	0,1
$\text{La}(\text{Co}_{0,3}\text{Al}_{0,7})\text{O}_3$	27×10^3	15	0,55
$\text{La}(\text{Co}_{0,1}\text{Al}_{0,9})\text{O}_3$	/	505	12

Na **sliki 6** je prikazan TEC materialov z nominalno sestavo $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$, ki precej linearno pada od LaCoO_3 ($21,6 \times 10^{-6}/\text{K}$) do $10,7 \times 10^{-6}/\text{K}$ za LaAlO_3 . Šele pri sestavah za "x" med 0,8 in 0,9, to je zelo "bogatih" z LaAlO_3 , pade TEC na sprejemljivih 12 do $13 \times 10^{-6}/\text{K}$.

Vpliv zamenjave dela LaCoO_3 z LaAlO_3 na reaktivnost z YSZ smo študirali tako, da smo žgali zmesi prahov perovskitov in YSZ 50 ur pri 1100°C . Relativno količino $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, nastalega po reakciji med perovskiti in YSZ, smo ocenili na rentgenskih posnetkih prahov z intenziteto uklonov piroklorne faze. Na **sliki 7** so prikazani rentgenski spektri zmesi $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ in YSZ, starih pri povišanih temperaturah. Ti spektri kažejo, da LaCoO_3 oziroma $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ reagirajo zelo intenzivno oziroma da je hitrost nastajanja piroklora $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ velika. Če primarjamo te rezultate s tistimi v literaturi,



Slika 6: Temperaturni razteznostni koeficienti materialov z nominalno sestavo $\text{La}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$

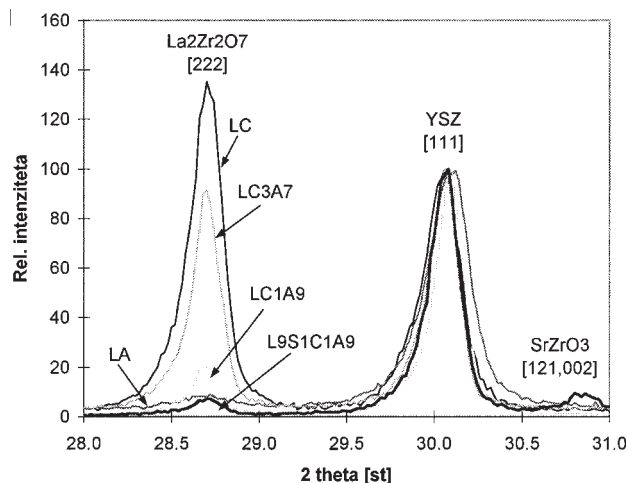
Figure 6: Temperature expansion coefficients of materials with the nominal composition $\text{La}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$

vidimo, da reakcije med LaCoO_3 in YSZ potekajo pecej hitreje in pri nižjih temperaturah kot med, na primer, LaMnO_3 in YSZ. Šele pri skoraj popolni zamenjavi kobaltovih ionov z aluminijevimi je reakcija minimizirana. Naj povzamemo. Za materiale $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ je potrebna 80- do 90-odstotna zamenjava LaCoO_3 z LaAlO_3 , da se minimizirajo interakcije z YSZ in da se zniža TEC do sprejemljivih vrednosti. Pri tem pa upornosti preveč narastejo, zato z LaAlO_3 modificiran LaCoO_3 verjetno ni uporaben kot katoda za SOFC.

4 MATERIALI ZA VISOKOTEMPERATURNE GORIVNE CELICE S TRDNIM ELEKTROLITOM Z NIŽJO TEMPERATURNO DELOVANJA

Naslednja generacija SOFC bo imela nižje temperature delovanja, okrog ali celo pod 800°C . Eden izmed glavnih razlogov za znižanje temperature je, da bo vmesnik lahko narejen iz visokotemperaturnih jeklenih zlitin namesto iz krhkega lantanovega kromita. To je pomembno zlasti za ploščate SOFC, kjer morajo biti v vmesniku oblikovani kanali za pretok zraka in goriva.

Kot smo omenili, je za SOFC, ki delajo pri 1000°C , katoda na osnovi $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$. Pri nižjih temperaturah pa polarizacijske izgube manganita, ki ima zelo nizko ionsko prevodnost, preveč narastejo. Zato so preskusili celo vrsto prevodnih perovskitov, ki bi lahko zamenjali manganite. Eden izmed načinov je zamenjava dela manganovih ionov s kobaltovimi ali železovimi in zamenjava dela lantanovih ionov s praseodimovimi, kar oboje zniža polarizacijske izgube³⁷⁻⁴⁰. Podatki v literaturi pa nakazujejo, da bo kot potencialni material za katodo izbran na osnovi $(\text{La},\text{Sr})(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$ in sicer s sestavo $x=0,2$, ker naj bi imel optimalne lastnosti, tako s stališča



Slika 7: Rentgenski ukloni zmesi $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ in YSZ, starih 50 ur pri 1150°C . LaCoO_3 je označen z LC, $\text{LaCo}_{0,3}\text{Al}_{0,7}\text{O}_3$ z LC3A7 in $\text{LaCo}_{0,1}\text{Al}_{0,9}\text{O}_3$ z LC1A9

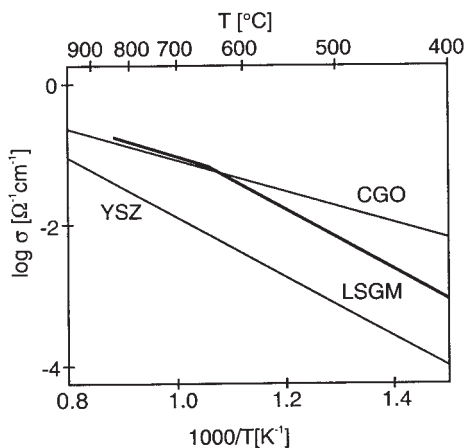
Figure 7: Superimposed X-ray spectra of $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ and YSZ mixtures after high temperature ageing for 50 hours at 1150°C . The sample with LaCoO_3 is denoted LC, the sample with $\text{LaCo}_{0,3}\text{Al}_{0,7}\text{O}_3$ LC3A7, and sample with $\text{LaCo}_{0,1}\text{Al}_{0,9}\text{O}_3$ LC1A9

električnih karakteristik kot primerne temperaturega razteznostnega koeficienta⁴¹⁻⁴⁴.

V ploščatih izvedbah SOFC je trdni elektrolit nosilec, nanj se nanesejo elektrode. Biti mora dovolj mehansko odporen, zato je njegova debelina nekaj sto mikrometrov. Pri znižanju temperature delovanja SOFC na okrog 800°C se upornost YSZ poveča približno za velikostni razred, kar preveč dvigne notranjo upornost celice. Temu se lahko izognemo na dva načina. Prvi način za zmanjšanje upornosti je uporaba zelo tanke plasti trdnega elektrolita. Na predsintrano elektrodo, katodo ali anodo, ki je dovolj debela, da nosi strukturo, nanese tanko plast (na primer nekaj deset mikrometrov) YSZ^{45,46}. Drugi način pa je uporaba drugega ionskega prevodnika z nižjo upornostjo.

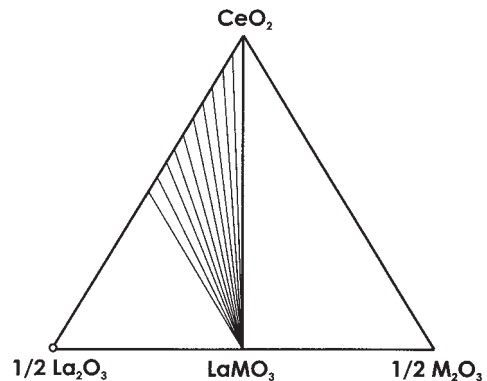
V ta namen so preiskovali vrsto materialov, vendar kaže, da bo izbran trdni elektrolit na osnovi CeO₂, dopiran s trivalentnimi ioni, ali LaGaO₃, dopiran z dvovalentnimi ioni. Na **sliki 8** so prikazane odvisnosti ionskih prevodnosti za YSZ, CeO₂, dopiran z Gd₂O₃, in LaGaO₃, dopiran z SrO in MgO. Vidimo, da imata tako dopiran cerijev oksid kot lantanov galat nižje upornosti v celem temperaturnem območju. V literaturi se omenja tudi visokotemperaturna kubična modifikacija gama-Bi₂O₃, ki je še boljši ionski prevodnik^{47,48}. Vendar njegova uporaba v SOFC ni zelo verjetna zaradi nizkega tališča, 825°C, in odparevanja pri povišanih temperaturah.

V literaturi je bil dopiran CeO₂ kot ionski prevodnik opisan že pred več kot 20 leti^{41,49-51}. Ena njegovih prednosti pred YSZ je nižja upornost, druga pa, da s prevodnim perovskitom (La,Sr)(Fe_{1-x}Co_x)O₃ ne tvori nezaželenih novih faz. To je razvidno iz shematičnega ternarnega faznega diagrama La₂O₃ - CeO₂ - M₂O₃ (M =



Slika 8: Logaritem specifične prevodnosti v odvisnosti od recipročne temperature za kubični ZrO₂, (oznaka YSZ), stabiliziran z Y₂O₃ Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9} (označen s CGO) in La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,9}Mg_{0,1}O_{3-x} (označen z LSGM)

Figure 8: The logarithm of conductivity of yttria stabilised cubic zirconia (denoted YSZ), The logarithm of conductivity of yttria stabilised cubic zirconia (denoted YSZ), Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9} (denoted CGO), and La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,9}Mg_{0,1}O_{3-x} (denoted LSGM) vs. reciprocal temperature vs. reciprocal temperature

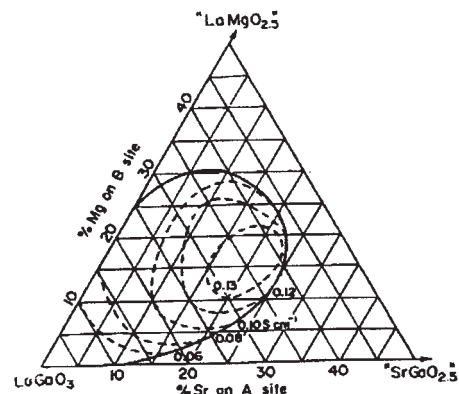


Slika 9: Fazni diagram ternarnega sistema La₂O₃ - CeO₂ - M₂O₃ (M=Fe or Co) (v trdnem). Zveznica leži med LaMO₃ in CeO₂
Figure 9: Subsolidus ternary phase diagram of the La₂O₃ - CeO₂ - M₂O₃ (M=Fe or Co) The tie line is between LaFeO₃ and CeO₂ ss

Fe ali Co)^{52,53}, ki je prikazan na **sliki 9**. Zveznica, ki povezuje LaMO₃ in CeO₂, kaže, da med seboj ne reagirata.

Slaba stran trdnega elektrolita na osnovi CeO₂ pa je, da se v reduktivni atmosferi na anodni strani del Ce⁴⁺ reducira v Ce³⁺, tako da postane material mešan ionsko-elektronski prevodnik, kar zmanjša učinkovitost celice. Nekateri avtorji menijo, da se zato sam dopiran CeO₂ ne bo mogel uporabljati pri temperaturah nad 700°C⁵⁴. Pred redukcijsko atmosfero ga lahko zaščitimo s tanko plastjo YSZ⁵⁵. Pri tem pa lahko nastopijo težave s kompatibilnostjo, ker je temperaturni razteznostni koeficient dopiranega CeO₂ (12,6x10⁻⁶/K⁵⁶) višji kot pri YSZ.

Drugi material za trdni elektrolit, ki vsaj po literarnih podatkih veliko obeta, je dopiran LaGaO₃. Del lantanovih ionov je zamenjan z ioni zemljoalkalnih elementov, predvsem stroncija, del galijevih ionov pa z magnezijevimi. Material ima perovskitno strukturo. Prvič so o njem poročali leta 1994^{57,58}. Material je ionski prevodnik z zanemarljivo elektronsko prevodnostjo v



Slika 10: Območja trdnih raztopin v LaGaO₃, v delu ternarnega faznega diagrama, bogatim z LaGaO₃. V diagramu so označene specifične prevodnosti (S/cm) pri 800°C⁶²

Figure 10: The solid solution domain and isoconductivity lines of strontium and magnesium doped LaGaO₃ in LaGaO₃ rich part of ternary diagram⁶²

zelo širokem območju parcialnih tlakov kisika, od $2,1 \times 10^4$ Pa (zrak) do pod 10^{-15} Pa⁵⁹. Čist LaGaO₃ ima temperaturni razteznostni koeficient $11 \times 10^{-6}/K$, kar je nekoliko višje kot pri YSZ, zamenjava dela La³⁺ s Sr²⁺ in Ga³⁺ z Mg²⁺ pa TEC nekoliko zviša. Tako ima na primer (La_{0,9}Sr_{0,1})(Ga_{0,8}Mg_{0,2})O_{3-y} TEC $11,5 \times 10^{-6}/K$, (La_{0,8}Sr_{0,2})(Ga_{0,8}Mg_{0,2})O_{3-y} pa $12,0 \times 10^{-6}/K$ ^{60,61}.

Območja tvorbe trdnih raztopin in odvisnosti specifičnih prevodnosti pri 800°C v odvisnosti od sestave so prikazane na **sliki 10**⁶². Sestavo trdne raztopine SrO lahko opišemo s formulo (La_{0,9}Sr_{0,1})GaO_{3-z}, trdno raztopino MgO pa La(Ga_{0,75}Mg_{0,25})O_{3-z}. Če izrazimo sestave s splošno formulo (La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y}Mg_y)O_{3-z}, dobimo v območju trdnih raztopin najnižjo specifično upornost (7,7 om.cm pri 800°C) za $x + y = 0,35$.

Zahvala

Ministrstvu za znanost in tehnologijo Republike Slovenije se zahvaljujemo za financiranje projekta. Del predstavljenih rezultatov (z LaAlO₃ modificiran LaMnO₃) je bilo dobljenih v okviru projekta "New SOFC Materials and Technology; JOU-CT92-0063".

5 LITERATURA

- W. R. Grove, On voltaic series and the combination of gases by platinum, *Phil. Mag. S.3*, 14 (1839) 86, 127-130
- A. J. Appleby, From Sir William Grove to today: fuel cells and the future, *J. Power Sources*, 29 (1990) 1, 3-11
- M. Mogensen, N. Christiansen, Fuel cells - familiar principles for electricity generation, *Europhys. News*, 24 (1993) 7-9
- S. Kartha, P. Grimes, Fuel cells: energy conversion for the next century, *Physics Today*, 47 (1994) 11, 54-61
- O. Lindstrom, That incredible fuel cell, *Chemtech*, (1988) 8, 490-497
- G. Hoogers, Fuel cells: power for the future, *Physics World*, 11 (1998) 8, 31-36
- H. Tagawa, Status of SOFC development in Japan, *Proc. 3rd Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells*, The Electrochemical Society, Inc. (Ed. S. C. Singhal, H. Iwahara), Honolulu, 1993, 6-15
- K. Ledjeff, T. Rohrbach, G. Schaumberg, Internal reforming for solid oxide fuel cells, *Proc. 2nd Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells*, Commission of the European Communities (Ed. F. Grosz, P. Zegers, S. C. Singhal, O. Yamamoto), Athens, 1991, 323-333
- Von E. Baur, H. Preis, Uber Brennstoff-Ketten mit Festleitern, *Z. Elektrochem.*, 43 (1937) 9, 727-732
- N. Q. Minh, Ceramic fuel cells, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 3, 563-588
- I. Yasuda, T. Hikita, Electrical conductivity and oxygen chemical diffusion coefficient of calcium-doped lanthanum chromites, *Proc. 2nd Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells*, Commission of the European Communities (Ed. F. Grosz, P. Zegers, S. C. Singhal, O. Yamamoto), Athens, 1991, 645-652
- N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokiya, I. Kojima, Liquid-phase assisted sintering of calcium-doped lanthanum chromites, *J. Am. Cer. Soc.*, 76 (1993) 3, 609-615
- N. M. Sammes, R. Ratnaraj, M. G. Fee, The effect of sintering on the mechanical properties of SOFC ceramic interconnect materials, *J. Mater. Sci.*, 29 (1994) 4319-4324
- M. M. Nasrallah, J. D. Carter, H. U. Anderson, R. Koc, Low temperature air sinterable LaCrO₃ and YCrO₃, *Proc. 2nd Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells*, Commission of the European Communities (Ed. F. Grosz, P. Zegers, S. C. Singhal, O. Yamamoto), Athens, 1991, 637-644
- T. R. Armstrong, L. A. Chick, J. L. Bates, Chemical interactions between interconnect and electrode materials during sintering in solid oxide fuel cells, *Proc. 3rd Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells*, The Electrochemical Society, Inc. (Ed. S. C. Singhal, H. Iwahara), Honolulu, 1993, 632-640
- M. Hrovat, S. Bernik, J. Holc, D. Kuščer, D. Kolar, Preliminary data on solid solubility between LaCrO₃ and LaFeO₃ or LaMnO₃, *J. Mater. Sci. Lett.*, 16 (1997) 2, 143-146
- S. Bernik, M. Hrovat, J. Holc, D. Kolar, Investigations of SOFC interconnect / cathode interface by EDS analysis, *J. Computer Assisted Microscopy*, 9 (1997) 1, 61-62
- M. Mogensen, Properties of CeO₂ based SOFC anode materials, *Proc. 2nd Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells*, The Electrochemical Society, Inc. (Ed. F. Grosz, P. Zegers, S. C. Singhal, O. Yamamoto), Athens, 1991, 577-584
- H. Uchido, N. Mochizuki, M. Watanabe, High-performance electrode for medium-temperature operating fuel cells, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 5, 1700-1704
- W. Weppner, Electronic transport properties and electrically induced p-n junction in ZrO₂+10 m/o Y₂O₃, *J. Solid State Chem.*, 20 (1977) 305-314
- J. Gerretsen, A. Mackor, J. P. G. M. van Eijk, T. P. M. Koster, Standardization of thermal expansion coefficient (TEC) measurements for testing the compatibility of SOFC components, *Proc. 2nd Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells*, Commission of the European Communities (Ed. F. Grosz, P. Zegers, S. C. Singhal, O. Yamamoto), Athens, 1991, 159-166
- Y. Ohno, S. Nagata, H. Sato, Properties of oxides for high temperature solid electrolyte fuel cell, *Solid State Ionics*, 9-10 (1983) 1001-1008
- A. Hammouche, E. Siebert, A. Hammou, Crystallographic, thermal and electrochemical properties of the system La_{1-x}Sr_xMnO₃ for high temperature solid electrolyte fuel cells, *Mat. Res. Bull.*, 24 (1989) 3, 367-380
- R. Koc, H. U. Anderson, Electrical conductivity and Seebeck coefficient of (La,Ca)(Cr,Co)O₃, *J. Mat. Sci.*, 27 (1992) 20, 5477-5482
- L. W. Tai, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, (La_{1-x}Sr_x)(Co_{1-y}Fe_y)O₃, a potential cathode for intermediate temperature SOFC applications, *Proc. 3rd Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells*, The Electrochemical Society, Inc. (Ed. S. C. Singhal, H. Iwahara), Honolulu, 1993, 241-251
- J. Holc, D. Kuščer, M. Hrovat, S. Bernik, D. Kolar, Electrical and microstructural characterisation of (La_{0,8}Sr_{0,2})(Fe_{1-x}Al_x)O₃ and (La_{0,8}Sr_{0,2})(Mn_{1-x}Al_x)O₃ as possible SOFC cathode materials, *Solid State Ionics*, 95 (1997) 259-268
- M. Hrovat, N. Katsarakis, K. Reichmann, S. Bernik, D. Kuščer, J. Holc, Characterisation of LaNi_{1-x}Co_xO₃ as a possible SOFC cathode material, *Solid State Ionics*, 83 (1996) 99-105
- M. T. Colomer, A. M. Juarez, P. Recio, C. Pascual, J. R. Jurado, LaNiO₃ cathode for low temperature SOFC, *Proc. Third European Solid Oxide Fuel Cell Forum* (Ed. P. Stevens), Nantes, 1998, 55-61
- J. A. Labrincha, J. R. Frade and F. M. B. Marques, La₂Zr₂O₇ formed at ceramic electrode/YSZ contacts, *J. Mater. Sci.*, 28 (1993) 14, 3809-3815
- F. W. Poulsen, N. van der Puil, Phase relations and conductivity of Sr- and La-zirconates, *Solid State Ionics*, 53-56 (pt. 2) (1992) 777-783
- D. Kuščer, J. Holc, M. Hrovat, S. Bernik, Z. Samardžija, D. Kolar, Interactions between a thick film LaMnO₃ cathode and YSZ SOFC electrolyte during high temperature ageing, *Solid State Ionics*, 78 (1995) 1, 79-85
- M. Hrovat, D. Kuščer, J. Holc, S. Bernik, D. Kolar, Preliminary data on subsolidus phase equilibria in the La₂O₃ - (Al₂O₃ / Fe₃O₃) - Y₂O₃

- and $\text{La}_2\text{O}_3 - (\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_3) - \text{ZrO}_2$ systems, *J. Mater. Sci. Lett.*, 15 (1996) 4, 339-342
- ³³ G. Stochniol, E. Syskakis, A. Naoumidis, Chemical compatibility between strontium-doped lanthanum manganite and yttria-stabilized zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (1995) 4, 929-932
- ³⁴ G. Ch. Kostoglouidis, Ch. Ftikos, Chemical compatibility of $\text{RE}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+y}$ (RE = La, Pr, Nd, Gd, $0 < x < 0.5$) with yttria stabilized zirconia solid electrolyte, *J. European Ceram. Soc.*, 18 (1998) 12, 1707-1710
- ³⁵ D. Kuščer, M. Hrovat, J. Holc, S. Bernik, D. Kolar, Electrical and microstructural characterisation of Al_2O_3 doped LaMnO_3 , *J. Mater. Sci. Lett.*, 15 (1996) 10, 902-904
- ³⁶ M. Hrovat, S. Bernik, D. Kuščer, J. Holc, D. Kolar, Evaluation of characteristics of $\text{La}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ for SOFC cathodes (Submitted to *J. Mater. Sci. Lett.*)
- ³⁷ D. Kuščer, A. Ahmad-Khanlou, M. Hrovat, J. Holc, S. Bernik, D. Kolar, A. Naoumidis, F. Tietz, Characterization of some perovskites as cathode materials for SOFC, *Proc. Third European Solid Oxide Fuel Cell Forum* (Ed. P. Stevens), Nantes, 1998, 145-152
- ³⁸ S. Carter, A. Selcuk, R. J. Chater, J. Kajda, J. A. Kilner, B. C. H. Steele, Oxygen transport in selected nonstoichiometric perovskite structure oxides, *Solid State Ionics*, 53-56 (1992) 597-605
- ³⁹ T. Ishihara, T. Kudo, H. Matsuda, Y. Takita, Doped perovskite oxide, PrMnO_3 , as a new cathode for solid-oxide fuel cells that decrease the operating temperature, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (1994) 6, 1682-1684
- ⁴⁰ L. Kindermann, F. W. Poulsen, P. H. Larsen, H. Nickel, K. Hilpert, Synthesis and properties of La-Sr-Mn-Fe-O based perovskites, *Proc. Third European Solid Oxide Fuel Cell Forum* (Ed. P. Stevens), Nantes, 1998, 123-132
- ⁴¹ B. C. H. Steele, State-of-the-art SOFC ceramic materials, *Proc. 1st European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, European Fuel Cell Group, Ltd. and IEA Advanced Fuel Cell Programme, (Ed. U. Bossel), Lucerne, 1994, 375-397
- ⁴² L. O. Jerdal, R. Tunold, Kinetics of oxygen reduction on $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$, *Proc. 4th Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells SOFC-IV*, The Electrochemical Society, Inc. (Ed. M. Dokiya, O. Yamamoto, T. Tagawa, S. C. Singhal), Yokohama, 1995, 544-553
- ⁴³ C. C. Chen, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, M. A. Alim, Impedance response of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ based electrochemical cells, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 2, 491-496
- ⁴⁴ D. Waller, J. A. Lane, J. A. Kilner, R. J. Chater, P. S. Manning, B. C. H. Steele, Novel perovskite cathode materials for low temperature SOFC, *Proc. 2nd European Solid Oxide Fuel Cell Forum* (Ed. B. Thorstensen), Oslo, 1996, 737-750
- ⁴⁵ H. P. Buckremer, U. Diekmann, L. G. J. de Haart, H. Kabs, U. Stimming, D. Stover, Advances in the anode supported planar SOFC technology, *Proc. 5th Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells SOFC-V*, The Electrochemical Society, Inc. (Ed. U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert), Aachen, 1997, 160-170
- ⁴⁶ M. Nagata, C. Iwasawa, S. Yamaoka, Y. Seino, M. Ono, Development of self-supporting air electrode SOFC, *Proc. 4th Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells SOFC-IV*, The Electrochemical Society, Inc. (Ed. M. Dokiya, O. Yamamoto, T. Tagawa, S. C. Singhal), Yokohama, 1995, 173-179
- ⁴⁷ A. M. Azad, S. Larose, S. A. Akbar, Bismuth oxide based solid electrolytes for fuel cells, *J. Mater. Sci.*, 29 (1994) 16, 4135-4151
- ⁴⁸ G. Ch. Kostoglouidis, Ch. Ftikos, Thermal expansion and electrical conductivity of $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Pr}_2\text{O}_{11/3})_x$ solid electrolytes, *J. European Ceram. Soc.*, 18 (1998) 12, 1711-1715
- ⁴⁹ H. L. Tuller, A. S. Nowick, Doped ceria as a solid oxide electrolyte, *J. Electrochem. Soc.*, 122 (1975) 1, 255-259
- ⁵⁰ M. Godickemeier, K. Sasaki, L. J. Gauckler, Current-voltage characteristics of fuel cells with ceria-based electrolytes, *Proc. 4th Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells SOFC-IV*, The Electrochemical Society, Inc. (Ed. M. Dokiya, O. Yamamoto, T. Tagawa, S. C. Singhal), Yokohama, 1995, 1072-1081
- ⁵¹ M. Godickemeier, K. Sasaki, L. J. Gauckler, I. Riess, Electrochemical characteristics of cathodes in solid oxide fuel cells based on ceria electrolyte, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 5, 1653-1646
- ⁵² M. Hrovat, J. Holc, S. Bernik, D. Makovec, Subsolidus phase equilibria in the $\text{NiO}-\text{CeO}_2$ and $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ systems, *Mater. Res. Bull.*, 33 (1998) 8, 1175-1183
- ⁵³ M. Hrovat, J. Holc, S. Bernik, Subsolidus phase equilibria in $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2 - \text{Co}_2\text{O}_3$ system (Submitted to *J. Mater. Res.*)
- ⁵⁴ B. C. H. Steele, K. Zheng, R. A. Rudkin, N. Kiratzis, M. Cristie, Properties and applications of $\text{Ce}(\text{Gd})\text{O}_{2-x}$ electrolytes in the temperature range 500-700°C, *Proc. 4th Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells SOFC-IV*, The Electrochemical Society, Inc. (Ed. M. Dokiya, O. Yamamoto, T. Tagawa, S. C. Singhal), Yokohama, 1995, 1028-1030
- ⁵⁵ T. Horita, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, T. Kawada, J. van Herle, K. Sasaki, Ceria - zirconia composite electrolyte for solid oxide fuel cells, *J. Electroceramics*, 1 (1997) 2, 155-164
- ⁵⁶ B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen, K. West, S. Skaarup, Electrochemical determination of the oxygen stoichiometry in doped ceria, *Proc. 3th Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells SOFC-V*, The Electrochemical Society, Inc. (Ed. U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert), Aachen, 1997
- ⁵⁷ T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita, Doped LaGaO_3 perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor, *J. Am. Ceram. Soc.*, 116 (1994) 9, 3801-3803
- ⁵⁸ M. Feng, J. B. Goodenough, A superior oxide ion electrolyte, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, T31 (1994) 663-672
- ⁵⁹ T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, Effects of rare earth cations doped for La site on the oxide ionic conductivity of LaGaO_3 - based perovskite type oxide, *Solid State Ionics*, 79 (1995) 2, 147-151
- ⁶⁰ T. Ishihara, M. Hondo, H. Nishiguchi, Y. Takita, Solid oxide fuel cell operable at decreased temperature using LaGaO_3 perovskite oxide electrolyte, *Proc. 5th Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells SOFC-V*, The Electrochemical Society, Inc. (Ed. U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert), Aachen, 1997, 301-310
- ⁶¹ J. W. Stevenson, T. R. Armstrong, D. E. McCready, L. R. Pederson, W. J. Weber, Processing and electrical properties of alkaline earth - doped lanthanum gallate, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 10, 2631-3620
- ⁶² P. N. Huang, A. Petric, Superior oxygen ion conductivity of lanthanum gallate doped with strontium and magnesium, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 5, 1644-1648