

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Калинина Елена Григорьевна

Физико-химические процессы при формировании электролитных мембран  
твердооксидных топливных элементов методом электрофоретического  
осаждения

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Научный консультант:  
доктор физико-математических наук,  
профессор  
А.П. Сафронов

Екатеринбург – 2024

## Оглавление

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>6</b>
<b>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....</b>	<b>16</b>
<b>1.1 Общие принципы работы, материалы, проблемы и решения в области создания твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).....</b>	<b>16</b>
1.1.1 Электрохимические устройства и топливные элементы.....	16
1.1.2 Кислород-ионные твердые электролиты на основе диоксида циркония.....	17
1.1.3 Протонпроводящие твердые электролиты.....	19
1.1.4 Твердые электролиты на основе допированного диоксида церия.....	21
1.1.5 Варианты решений проблемы внутреннего тока утечки в $\text{CeO}_2$ -электролитах и увеличения эффективности ТОТЭ.....	23
1.1.6 Катодные материалы и их особенности применения в ТОТЭ.....	28
1.1.7 Анодные материалы ТОТЭ.....	34
<b>1.2 Закономерности электрокинетических явлений в коллоидных системах.....</b>	<b>36</b>
1.2.1 Механизм образования двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности частиц в суспензии: устойчивость суспензии и электрокинетический дзета-потенциал.....	37
1.2.2 Механизмы процесса электрофоретического осаждения (ЭФО).....	42
1.2.3 Кинетические особенности процесса ЭФО.....	46
<b>1.3 Практическая реализация технологии электрофоретического формирования покрытий.....</b>	<b>47</b>
1.3.1 Варианты и схемы ячеек для проведения электрофоретического осаждения.....	47
1.3.2 Технология подготовки устойчивых суспензий для ЭФО электролитных материалов ТОТЭ.....	49
1.3.2.1 Дисперсионная среда для приготовления суспензий.....	49
1.3.2.2 Регулирование устойчивости суспензий изменением рН дисперсионной среды.....	50
1.3.2.3 Влияние добавки молекулярного йода на свойства суспензий.....	51
1.3.2.4 Применение дисперсантов и полимерных связующих.....	53
<b>1.4 Применение метода ЭФО при формировании ячеек ТОТЭ.....</b>	<b>53</b>
1.4.1 Электролитные мембраны высокотемпературных ТОТЭ на основе $\text{ZrO}_2$ .....	53
1.4.2 Электролитные мембраны среднетемпературных ТОТЭ на основе $\text{CeO}_2$ .....	56
1.4.3 Протонпроводящие электролитные мембраны среднетемпературных ТОТЭ на основе $\text{BaCeO}_3$ и $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$ .....	57
<b>1.5 Заключение по обзору литературы.....</b>	<b>58</b>
<b>ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....</b>	<b>61</b>
2.1 Методика проведения электрофоретического осаждения.....	61

2.2	Методика определения коэффициентов газопроницаемости.....	64
2.3	Методика измерений дзета-потенциала электроакустическим методом.....	66
2.4	Анализ суспензий методом динамического рассеяния света.....	69
2.5	Определение удельной поверхности порошковых материалов.....	69
2.6	Термический анализ порошковых материалов.....	69
2.7	Элементный анализ порошковых материалов.....	70
2.8	Электронная микроскопия.....	70
2.9	Атомно-силовая микроскопия.....	70
2.10	Оптическая микроскопия.....	70
2.11	Рентгенофазовый анализ.....	70
2.12	Дилатометрия.....	71
2.13	Измерения электропроводности образцов электролитных мембран.....	71
<b>ГЛАВА 3. Закономерности стабилизации и дезагрегирования суспензий наночастиц. Механизмы ЭФО при осаждении наночастиц на плотных и пористых проводящих подложках.....</b>		
3.1	Особенности суспензий на основе наночастиц, полученных методом лазерного испарения-конденсации.....	72
3.2	Особенности осаждения наночастиц и реализуемый механизм электрохимической коагуляции.....	89
3.3	Влияние пористой структуры катодных подложек на осаждение покрытий наночастиц.....	92
3.4	Закономерности стабилизации суспензий наночастиц $Al_2O_3$ -Mg, полученных методом электрического взрыва проволоки. Особенности морфологии ЭФО покрытий при наличии металлической компоненты в составе исходного нанопорошка $Al_2O_3$ -Mg.....	95
3.5	Влияние формы противоиэлектрода в ячейке ЭФО при формировании объемных материалов с применением суспензии наночастиц YSZ.....	110
3.6	Выводы к Главе 3.....	118
<b>ГЛАВА 4. Закономерности стабилизации и дезагрегирования суспензий микроразмерных частиц допированных <math>Ba(Ce,Zr)O_3</math>. Особенности изменения электрокинетических свойств и механизма ЭФО при внесении зарядового агента (молекулярного йода).....</b>		
4.1	Суспензии микроразмерных частиц допированного самарием и гадолинием церата бария $BaCeO_3$ , полученных методом горения из растворов.....	120

4.2 Суспензии микроразмерных частиц допированного иттрием и иттербием $Ba(Ce,Zr)O_3$ , полученных методом горения из растворов.....	126
4.3 Закономерности изменения дзета-потенциала и проводимости суспензий микроразмерных частиц $Ba(Ce,Zr)O_3$ при внесении молекулярного йода. Уточнение механизма ЭФО с участием зарядового агента - молекулярного йода.....	131
4.4 Выводы к Главе 4.....	145
<b>ГЛАВА 5. Формирование спеченных тонкопленочных слоев твердого <math>CeO_2</math> электролита на несущих электродных подложках. Электрические характеристики пленочных мембран.....</b>	<b>147</b>
5.1 Тонкопленочные электролитные покрытия многодопированного $CeO_2$ электролита на модельных плотных и пористых несущих катодных подложках.....	147
5.2 Тонкопленочные покрытия твердого электролита допированного $CeO_2$ на несущих пористых анодных подложках NiO-SDC с различными методами создания проводимости подложки.....	153
5.3 Формирование однослойной электролитной мембраны на основе $CeO_2$ на несущем пористом аноде NiO-BCS с применением прямого ЭФО из суспензий микроразмерных частиц SDC, модифицированных добавками оксидов $Co_3O_4$ , $TiO_2$ и $Al_2O_3$ .....	163
5.4 Выводы к Главе 5.....	179
<b>ГЛАВА 6. Закономерности формирования барьерных электролитных покрытий на несущем плотном электролите SDC.....</b>	<b>182</b>
6.1 Барьерные покрытия YSZ на несущем электролите SDC.....	182
6.2 Барьерные слои BCSCuO на несущем электролите SDC.....	195
6.3 Барьерные покрытия допированного эрбием оксида висмута на несущем электролите SDC.....	202
6.4 Выводы к Главе 6.....	213
<b>ГЛАВА 7. Формирование спеченных тонкопленочных слоев твердого протонпроводящего электролита на несущих электродных подложках. Особенности спекания покрытий и перераспределения катионного состава подложки и покрытия.....</b>	<b>215</b>
7.1 Тонкопленочные электролитные покрытия BCGCuO на модельных плотных и пористых многослойных катодных подложках.....	215
7.2 Осаждение двухслойного тонкопленочного покрытия BCSCuO/SDC на несущих пористых анодных подложках NiO-BCSCuO методом прямого электрофоретического осаждения. Спекание покрытий BCSCuO/SDC в плотную композитную электролитную мембрану.....	241

7.3 Выводы к Главе 7.....	253
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>255</b>
<b>СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....</b>	<b>258</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>260</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность и степень разработанности темы исследования**

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются перспективными электрохимическими устройствами генерации электрической энергии, которые обладают высоким КПД по сравнению с другими энергетическими устройствами с использованием сжигания углеводородного топлива. ТОТЭ могут применяться в составе гибридных энергетических систем, эффективность которых достигает 80 % и более. В настоящее время актуальной тенденцией является разработка стратегий снижения рабочей температуры ТОТЭ при сохранении их эффективности, что направлено на решение проблемы деградации материалов ТОТЭ при высокой температуре эксплуатации и снижение себестоимости. Решение данной проблемы связано с поиском эффективных подходов по применению функциональных материалов при формировании газоплотной электролитной мембраны, пористых электродов для создания ячеек ТОТЭ. Создание тонкопленочных электролитных слоев в составе структуры ТОТЭ позволяет снизить омическое сопротивление и повысить генерируемую мощность ячейки ТОТЭ. Среди известных методов формирования тонкопленочных покрытий перспективен метод электрофоретического осаждения (ЭФО), который позволяет проводить формирование керамических покрытий на подложках различной формы и размера с достаточно высокой скоростью с обеспечением воспроизводимой толщины покрытия, которая может регулироваться выбранными режимами осаждения. Развитие принципов применения метода ЭФО является актуальным для создания промышленно применимой технологии формирования тонкопленочных покрытий, которая не требует дорогостоящего оборудования, что позволит реализовать стратегии импортозамещения в Российской Федерации.

Анализ опубликованных данных показывает, что в области среднетемпературных ТОТЭ существует проблема снижения эффективности ячеек, а также значительные технологические сложности совместимости перспективных электролитных и электродных материалов при формировании электрохимических устройств. В среднетемпературной области перспективно применение электролитных материалов на основе  $\text{CeO}_2$  и  $\text{BaCeO}_3$  и  $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})\text{O}_3$  за счет высокого уровня ионной проводимости. Формирование керамических электролитных мембран, особенно в тонкопленочном исполнении на пористых электродных подложках, затрудняется проблемами недостаточной плотности, возникновением пористости, проблемами отслоения покрытий от подложек, диффузионным перераспределением элементов покрытия и подложки при проведении

высокотемпературного спекания. Фактор высокотемпературного спекания важен в контексте применения как всего спектра керамических технологий, так и в разрезе осуществления технологии ЭФО.

Разработка принципов формирования многослойных и композитных электролитных мембран с применением электрофоретического осаждения является актуальной для обеспечения работоспособности ячеек ТОТЭ при согласованном объединении слоев отдельных материалов в единую электролитную мембрану. По данным публикаций, существует проблема согласованности материалов электролитов при проведении их спекания, а также в условиях функционирования. В опубликованных работах по формированию ячеек ТОТЭ с применением метода ЭФО недостаточно полно представлены принципы получения работоспособных ячеек ТОТЭ на основе анализа характерных проблем осаждения слоев на пористых и плотных подложках и их последующего спекания в единую плотную электролитную мембрану. Актуальным является комплексное установление закономерностей формирования слоев твердого электролита ТОТЭ с применением метода ЭФО для решения задачи создания газоплотных мембран среднетемпературных ТОТЭ, включая задачи реализации осаждения, выявления механизмов ЭФО, особенностей подготовки суспензий, регулирования их дисперсного состава и дезагрегации, решение задач спекания и совместимости материалов тонких пленок и подложек, решение проблем получения газоплотных электролитных покрытий с учетом изменения их состава.

Настоящая диссертационная работа основана на результатах исследований, проведенных в течение 2011-2023 гг.

Актуальность диссертационной работы подтверждается поддержкой её отдельных этапов грантами Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты № 12-08-31156 мол\_а, 16-03-00025А), Стипендией Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (№ СП-536.2015.1), грантом Российского Научного Фонда (№ 22-23-00066).

Тематика диссертационной работы соответствует "Прогнозу научно-технологического развития Российской Федерации на период до 2030 года" (новые материалы для перспективных энергогенерирующих, энергопотребляющих и энерготранспортных технологий и систем нового поколения, новые материалы для альтернативных источников электроэнергии на основе нанотехнологий, новые конструкционные материалы и покрытия, эффективное использование возобновляемых видов энергии, водородная энергетика, эффективное потребление энергии, новые материалы и катализаторы для энергетики будущего), национальному проекту "Наука и

университеты”, а также направлению из Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации (Указ Президента Российской Федерации от 28.02.2024 № 145 "О Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации") - Переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышение эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья, формирование новых источников энергии, способов ее передачи и хранения.

**Объект и предмет исследования:** порошковые электролитные материалы различной дисперсности и состава, суспензии нано- и микроразмерных частиц и их электрокинетические свойства, пленки, полученные методом электрофоретического осаждения и их свойства.

**Цель работы:** разработка подходов по формированию электролитных мембран среднетемпературных твердооксидных топливных элементов с применением метода электрофоретического осаждения.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи:**

1. Установление механизмов стабилизации и закономерностей дезагрегирования неводных суспензий (изопропанол/ацетилацетон) наночастиц допированного  $\text{CeO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ , изготовленных методом лазерного испарения-конденсации (ЛИК), наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ , полученных методом электрического взрыва проволоки (ЭВП). Установление механизмов ЭФО наночастиц на плотных и пористых проводящих подложках. Определение влияния формы противоиэлектрода на плотность тока в краевой зоне электрода при ЭФО объемных материалов с применением суспензии наночастиц YSZ.

2. Установление особенностей электрокинетических свойств и дезагрегирования суспензий микроразмерных частиц допированных  $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})\text{O}_3$  и  $\text{CeO}_2$ , полученных методом горения из растворов. Уточнение механизма ЭФО с участием зарядового агента - молекулярного йода.

3. Разработка способов создания проводящих подслоев на поверхности непроводящих плотных и пористых подложек: металлизация поверхности серебром и платиной; нанесение проводящего полимера – полипиррола (PPy). Разработка способа проведения прямого осаждения на пористую непроводящую анодную подложку с предварительным спеканием при температуре 1200 °С.

4. Выявление проблем и поиск решений формирования плотных тонкопленочных покрытий твердого электролита при высокотемпературном спекании на различных подложках. Установление ключевых факторов со-спекания нанесенных тонкопленочных слоев на несущей подложке с участием испарения и диффузионного перераспределения элементов подложки и покрытия, влияния модифицирующих добавок

оксидов кобальта, алюминия и титана. Определение условий совместимости осажденного слоя электролита с подложкой для получения плотной электролитной мембраны при проведении спекания.

5. Установление закономерностей и разработка подходов по формированию газоплотных барьерных слоев YSZ,  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_3$  (BCSCuO),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$  (EDB) на плотных несущих подложках твердого электролита  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (SDC).

6. Выявление подходов к формированию покрытий протонпроводящего электролита  $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$  (BCGCuO) на плотных и пористых катодных подложках. Установление особенностей прямого электрофоретического осаждения двухслойного BCSCuO/SDC и однослойного покрытия SDC на пористых анодных подложках NiO-BCS и последующего спекания с образованием композитной электролитной мембраны BCS-SDC.

#### **Научная новизна:**

1. Впервые установлен механизм самостабилизации неводных (изопропанол/ацетилацетон) суспензий наночастиц допированного  $\text{CeO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ , изготовленных методом ЛИК, наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mg, полученных методом ЭВП. Показано самопроизвольное формирование высокого значения дзета-потенциала (+26...+59 мВ). Установлены особенности механизма ЭФО в суспензии наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mg, содержащей металлическую компоненту, обусловленную присутствием Al (0.3 масс. %) в исходном нанопорошке  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mg.

2. Впервые установлен механизм электрохимической коагуляции, характерный для ЭФО наночастиц допированного  $\text{ZrO}_2$ , на плотных и пористых проводящих подложках. Показано формирование плотноупакованного слоя агрегатов наночастиц на поверхности подложек. Установлено, что проникновение агрегатов наночастиц в пористую подложку с размером пор не более 1 мкм не происходит.

3. Установлены особенности электрокинетических свойств и процесса дезагрегирования суспензий микроразмерных частиц допированных  $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$  и  $\text{CeO}_2$ , полученных методом горения из растворов. Показано, что суспензии микроразмерных частиц BCGCuO, BCSCuO,  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (BCZYbO) и SDC характеризуются низким самопроизвольно установившимся значением дзета-потенциала (+5...+14 мВ).

4. Впервые изучены закономерности влияния добавки молекулярного йода (до 1 г/л) на значение дзета-потенциала в суспензиях микроразмерных частиц BCSCuO, BCZYbO и BCGCuO. Установлен эффект инициирования процесса ЭФО добавкой йода в суспензиях микроразмерных частиц. Предложено уточнение механизма ЭФО с участием зарядового агента (молекулярного йода).

5. Впервые определено влияние формы противоэлектрода на плотность тока в краевой зоне электрода при ЭФО объемных материалов с применением суспензии наночастиц YSZ. Установлены кинетические особенности роста массы и влияние геометрии противоэлектрода ячейки ЭФО на морфологию осадка. Показано, что применение профилированного конического противоэлектрода снижает неравномерность распределения локальной плотности тока в краевой зоне электрода при высоких напряжениях ЭФО, что способствует равномерной толщине покрытия.

6. Установлены закономерности формирования барьерных слоев YSZ, BCSCuO, EDB на плотных несущих подложках твердого электролита SDC. Выявлено принципиальное различие свойств совместимости тонкопленочных покрытий YSZ и BCSCuO с плотной подложкой SDC при спекании в условиях диффузионного перераспределения элементов пленки и подложки.

7. Установлены закономерности формирования методом циклического ЭФО газоплотных протонпроводящих электролитных мембран BCGCuO на несущих пористых катодных подложках  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  (LNFO) и  $\text{La}_{1.7}\text{Ba}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$  (LBNO) при сохранении бария в составе электролитного покрытия BCGCuO при высокотемпературном спекании. Установлен эффект снижения проводимости тонкопленочных протонпроводящих электролитов на пористых катодных подложках по сравнению с объемными электролитными материалами за счет взаимодиффузии элементов пленки и подложки, а также частичного испарения бария из покрытия.

8. Впервые показано образование композитной мембраны твердого электролита BCSCuO-SDC на пористой анодной подложке NiO-BCSCuO при спекании двухслойного покрытия BCSCuO/SDC, полученного последовательным прямым ЭФО слоев BCSCuO и SDC. Установлены особенности диффузионного перераспределения бария и изменение фазового состава в покрытиях при различной температуре спекания.

9. Впервые исследовано формирование тонкопленочных газоплотных слоев композитного твердого электролита на основе SDC, модифицированного добавками оксидов кобальта, алюминия и титана, на пористых анодных подложках NiO-BaCe<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> (BCS). Установлены закономерности прямого ЭФО слоя SDC, со-спекания нанесенных однослойных слоев на несущей подложке NiO-BCS с участием диффузионного перераспределения элементов подложки и покрытия. Установлена определяющая роль диффузии бария из подложки при образовании композитной пленки электролита. Показаны особенности влияния добавок оксидов кобальта, алюминия и титана на перераспределение бария при спекании.

### **Теоретическая значимость**

Вклад работы в различные разделы физической химии:

1. Предложен механизм самостабилизации наночастиц допированного  $\text{CeO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ , полученных методом лазерного испарения-конденсации, и наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ , полученных методом электрического взрыва проволоки, в неводных (изопропанол/ацетилацетон) суспензиях. Предложенный механизм позволяет описать экспериментально установленные электрокинетические свойства неводных суспензий наночастиц.

2. Установлены закономерности влияния добавки молекулярного йода на значение дзета-потенциала в суспензиях микроразмерных частиц  $\text{BCSCuO}$ ,  $\text{BCZYYbO}$  и  $\text{BCGCuO}$ , полученных методом горения из растворов. Предложено уточнение механизма ЭФО с участием молекулярного йода как зарядового агента. Проведена интерпретация экспериментально полученных результатов по изменению дзета-потенциала и характера осаждения на основе представлений об инверсии эффективного электрического заряда частиц в суспензиях под действием внешнего электрического поля.

3. Проведена интерпретация результатов экспериментов по ЭФО из суспензий наночастиц на основе представлений о реализации механизма электрохимической коагуляции с образованием плотноупакованного слоя агрегатов на плотных и пористых проводящих подложках.

4. Показана роль диффузионного перераспределения бария из подложки  $\text{NiO-BCS}$  в образовании композитной газоплотной спеченной мембраны  $\text{BCS-SDC}$  с изменением фазового состава электролитных мембран при высокотемпературном спекании, что оказывает влияние на электропроводность пленок твердого электролита.

### **Практическая значимость**

1. Предложены различные способы обработки и дезагрегирования суспензий наночастиц  $\text{YSZ}$ ,  $\text{SDC}$ ,  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  ( $\text{GDC}$ ),  $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ba}_{0.02})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  ( $\text{CSSBO}$ ),  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{BCS}$ ), а также микроразмерных частиц  $\text{BCGCuO}$ ,  $\text{BCSCuO}$ ,  $\text{BCZYYbO}$  и  $\text{SDC}$  с применением методов ультразвуковой обработки (УЗО) и центрифугирования. В суспензиях слабоагрегированных наночастиц сочетание УЗО и центрифугирования позволяет получать фракционный состав с преимущественным содержанием индивидуальных частиц и мелких агрегатов.

2. Предложено применение суспензий микроразмерных частиц в технологии формирования покрытий твердого электролита с применением метода ЭФО для снижения

образования трещин при сушке и получения необходимой толщины покрытия с минимальным числом циклов осаждения.

3. Предложены методы модификации поверхности несущих непроводящих пористых и плотных подложек, позволяющие проводить процесс электрофоретического формирования газоплотных электролитных мембран ТОТЭ с последующим спеканием. Разработан новый способ создания проводящего подслоя частиц мелкодисперсной платины на поверхности непроводящих плотных и пористых подложек ТОТЭ. Предложен способ металлизации поверхности пористых подложек серебром методом импрегнирования раствора нитрата серебра с последующим отжигом. Предложена модификация способа синтеза проводящего полимера – полипиррола на поверхности непроводящих несущих подложек.

4. Предложены способы сохранения содержания бария в составе протонпроводящих электролитных мембран  $\text{BCG}\text{CuO}$  при спекании на пористых катодных подложках LNFO и LBNO.

5. Предложен способ циклического ЭФО из суспензии наночастиц допированного диоксида церия проведением циклов нанесение-спекание для получения газоплотного слоя толщиной  $\sim 5$  мкм на пористых катодных подложках LNFO/ $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (LNO).

6. Впервые предложен новый состав дисперсионной среды для суспензии микроразмерных частиц EDB при формировании спеченных плотных слоев EDB на несущих подложках SDC методом ЭФО. Показан эффект увеличения ионной проводимости электролитной мембраны за счет нанесения слоя допированного оксида висмута EDB.

#### **Основные положения диссертации, выносимые на защиту:**

1. Механизм самостабилизации неводных (изопропанол/ацетилацетон) суспензий наночастиц допированного  $\text{CeO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ , изготовленных методом ЛИК, наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ , полученных методом ЭВП, обусловленный специфической адсорбцией катионов металлов. Комплекс электрокинетических свойств и закономерностей их изменения для суспензий наночастиц в среде изопропанол/ацетилацетон – влияние концентрации суспензий и pH на дзета-потенциал. Закономерности влияния добавки молекулярного йода на значение дзета-потенциала в суспензиях микроразмерных частиц  $\text{BCSCuO}$ ,  $\text{BCZY}\text{YbO}$  и  $\text{BCG}\text{CuO}$ , полученных методом горения из растворов – изменение знака дзета-потенциала с ростом концентрации йода в суспензии.

2. Механизм электрохимической коагуляции при ЭФО наночастиц YSZ на плотных и пористых проводящих подложках – формирование плотноупакованного слоя агрегатов при осаждении в суспензии наночастиц при величине пор в подложке не более 1 мкм. Особенности механизма ЭФО с образованием пузырьков в покрытии при осаждении из суспензии наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ , содержащей металлическую компоненту Al за счет анодного окисления частиц Al, генерации протонов с образованием  $\text{H}_2$  на катоде. Уточнение механизма ЭФО микроразмерных частиц  $\text{BCZY}\text{YbO}$  при добавлении молекулярного йода (1 г/л) в суспензию – эффект инверсии электрического заряда частиц в суспензии под влиянием внешнего электрического поля.

3. Закономерности формирования барьерных слоев YSZ, BCSCuO, EDB на плотных несущих подложках твердого электролита SDC. Свойства совместимости тонкопленочных покрытий YSZ и BCSCuO с плотной подложкой SDC при спекании.

4. Закономерности спекания и сохранения содержания бария в газоплотных протонпроводящих электролитных мембранах BCGCuO на несущих пористых катодных подложках LNFO и LBNO, полученных с применением метода циклического ЭФО – влияние барий-содержащей подложки и толщины нанесенного слоя электролита.

5. Закономерности образования композитной мембраны твердого электролита на основе BCS-SDC с применением метода прямого ЭФО на пористой керметной подложке NiO-BCS при спекании двухслойного покрытия BCSCuO/SDC, а также при спекании однослойного покрытия SDC с добавками оксидов кобальта, алюминия и титана. Роль диффузионного перераспределения бария из подложки в образовании композитной газоплотной спеченной мембраны, изменение фазового состава электролитных мембран при высокотемпературном спекании.

6. Способ осуществления процесса ЭФО на непроводящих пористых и плотных подложках с использованием металлизации поверхности подложек мелкодисперсной платиной, серебром и синтезом химической полимеризацией проводящего полимера – полипиррола.

### **Методология и методы исследования**

В рамках выполненной работы были применены современные методики проведения исследований, включающие методы анализа порошков и суспензий на их основе (метод измерения удельной поверхности, рентгенофазовый анализ, ТГ-ДСК анализ, химический анализ, электронная микроскопия, электроакустический анализ электрокинетических свойств суспензий, анализ дисперсности и фракционного состава суспензий методом динамического рассеяния света). Для формирования покрытий из суспензий применен

метод электрофоретического осаждения с использованием специализированной установки. Исследования покрытий и спеченных керамических материалов осуществлялись методами оптической микроскопии, атомно-силовой микроскопии, электронной микроскопии, дилатометрии, рентгенофазового анализа, измерения газопроницаемости. Измерение электропроводности образцов электролитных мембран проведено методом импедансной спектроскопии.

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность полученных научных результатов работы обеспечена применением совокупности методов исследования, включающих обоснованные современные методики на основе аттестованного оборудования, получением воспроизводимых результатов, оценка которых была проведена при рецензировании опубликованных статей.

### **Личный вклад автора**

Формирование концепции исследования, постановка цели и задач исследований, выбор объектов изучения, получение и исследование свойств суспензий, покрытий, разработка технологии ЭФО и спекания покрытий, обобщение и анализ полученных данных выполнены лично автором, либо с его непосредственным участием.

Аналитическая поддержка оказана центрами коллективного пользования ИЭФ УрО РАН, «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН, ИХТТ УрО РАН, «Урал-М» ИМЕТ УрО РАН, а именно канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Л.В. Ермаковой, науч. сотр. С.М. Пикаловым. Изготовление нанопорошков электролитных материалов выполнено инж. О.М. Саматовым, мл. науч. сотр. А.В. Багазеевым. Измерения электропроводности проведены сотрудниками ИВТЭ УрО РАН мл. науч. сотр. К.С. Шубиным и мл. науч. сотр. А.А. Кольчугиным.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на XXII, XXIII, XXIV, XXV, XXVI, XXVII, XXVIII, XXX, XXXI, XXXII Российских молодежных научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2020, 2021, 2022 гг; XIV Всероссийской молодежной школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества, Екатеринбург, 2013 г.; XXIV Российской конференции по электронной микроскопии РКЭМ-2012, Черноголовка, 2012 г.; 5-ой школе «Метрология и стандартизация в нанотехнологиях и nanoиндустрии», Черноголовка, 2012; IX, XI, XII, XIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов

"Физико-химия и технология неорганических материалов", Москва, 2012, 2014, 2015, 2016 гг.; Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Черноголовка, 2013 г.; Третьей международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем», г. Суздаль, 2014 г.; XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии. Екатеринбург, 2016 г.; Первой международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике, Екатеринбург, 2017 г.; XXX, XXXI Зимней Школе по Химии Твёрдого Тела, Екатеринбург, 2021, 2022 г.; Восьмой, Девятой всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», г. Черноголовка, 2021, 2022 гг. и Первом Всероссийском семинаре «Электрохимия в распределительной и атомной энергетике», г. Нальчик, 2022 г.

### **Публикации**

Результаты диссертационной работы представлены в 32 научных статьях, в том числе 31 научная статья в изданиях, определенных ВАК РФ и индексируемых базами данных Web of Science и Scopus, а также в 4 патентах РФ, доложены и обсуждены на многочисленных российских и международных конференциях, отражены в тезисах и материалах российских и международных конференций.

### **Объем и структура диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, заключения, списка условных обозначений и сокращений, списка литературы. Материал изложен на 289 страницах и включает 22 таблицы, 165 рисунков и список цитируемой литературы из 332 наименований.

## ГЛАВА 1

### ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

#### 1.1 Общие принципы работы, материалы, проблемы и решения в области создания твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ)

##### 1.1.1 Электрохимические устройства и топливные элементы

Высокотемпературные электрохимические устройства, основой функционирования которых является ионная проводимость материала при повышенных температурах, привлекают внимание исследователей, начиная с работы Нернста, в которой был предложен кислород-ионный твердый электролит на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ) [1]. За счет разности парциальных давлений кислорода с катодной и анодной стороны твердого электролита возникает электродвижущая сила (ЭДС) между катодом и анодом, значение которой определяется потенциалом Нернста  $E_H$ :

$$E_H = \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{pO_{2k}}{pO_{2a}} \right), \quad (1.1)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $F$  – постоянная Фарадея,  $T$  – абсолютная температура;  $pO_{2k}$  – парциальное давление кислорода со стороны катода;  $pO_{2a}$  – парциальное давление кислорода со стороны анода.

К высокотемпературным электрохимическим устройствам относят твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), электролизеры, кислородные насосы и газовые сенсоры. Ячейки ТОТЭ осуществляют прямое преобразование химической энергии топлива (например,  $H_2$ , углеводородные топлива) в электрическую энергию, передаваемую на нагрузку во внешнюю цепь, при протекании электрохимических реакций на электродах, сопровождаемых ионным переносом в твердом электролите. Особенностью преобразования энергии в ТОТЭ является отсутствие реакции горения, что позволяет получить КПД преобразования выше, чем в случае тепловой машины, предельный КПД которой ограничен циклом Карно. Топливо и окислитель непрерывно подаются в анодный и катодный канал, соответственно, а продукт реакции (водяной пар) отводится из пористого электрода (в случае кислород-ионного электролита – из анода, в случае протонпроводящего электролита – из катода). Электролизеры применяют для высокотемпературного электролиза газов, например, водяного пара за счет подводимой внешней электрической энергии с образованием и отведением водорода и кислорода. Кислородные насосы применяют для получения чистого кислорода из атмосферного воздуха за счет подведения

внешней электрической энергии. Газовые сенсоры и, в частности, датчики кислорода позволяют измерять парциальное давление кислорода в газовых смесях, что находит применение в различных отраслях промышленности и в машиностроении.

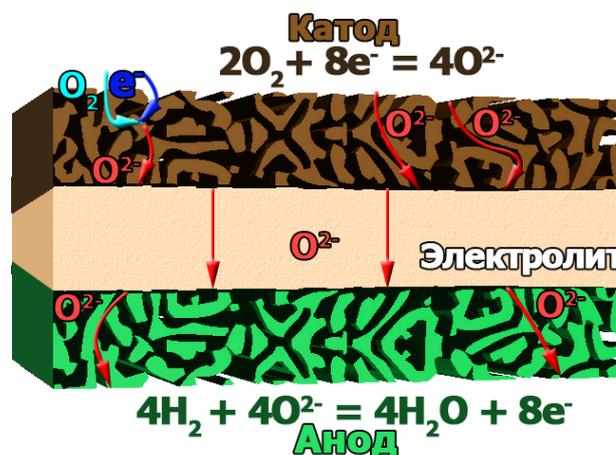
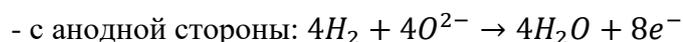
На катодном пористом электроде, который находится в воздушной атмосфере, протекают процессы адсорбции и диссоциации молекулярного кислорода и электрохимическая реакция его восстановления с образованием ионов кислорода  $O^{2-}$  с участием электронов из внешней электрической цепи. Под действием градиента парциального давления кислорода между катодом и анодом происходит диффузия ионов кислорода по направлению к аноду. На анодном пористом электроде происходит окисление топлива с участием ионов кислорода  $O^{2-}$  с выделением паров воды  $H_2O$  и переходом электронов во внешнюю электрическую цепь. Суммарная электрохимическая реакция соответствует окислению водорода кислородом с образованием воды. Протекающий в ячейке ТОТЭ ионный ток определяется ионной проводимостью твердого электролита, тем самым, генерируемая электрическая мощность ячейки зависит от проводимости и толщины твердого электролита. Значение ионной проводимости определяется природой применяемого твердого электролита и значением температуры. При снижении температуры проводимость твердого электролита снижается по Аррениусовской зависимости.

### **1.1.2 Кислород-ионные твердые электролиты на основе диоксида циркония**

Среди кислород-ионных твердых электролитов известны электролитные материалы на основе одно- и многодопированного диоксида циркония, такие как YSZ, ZrScY ( $ZrO_2$ , стабилизированный  $Sc_2O_3$  и  $Y_2O_3$ ) [2]. Для традиционного кислород-ионного твердого электролита YSZ требуется достаточно высокая рабочая температура – 750 °C и выше для достижения необходимого уровня ионной проводимости и мощности ячейки. Значение электронной проводимости YSZ является очень низким и не оказывает значимого влияния на эффективность ячейки ТОТЭ, поэтому напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) ячейки с YSZ электролитом практически совпадает с потенциалом Нернста.

В условиях термодинамического равновесия парциальное давление кислорода в анодном канале связано с парциальным давлением паров воды и водорода со стороны анода. При применении увлажненного водорода (3 об. %  $H_2O/H_2$ ) теоретическое значение потенциала Нернста составляет 1.16 В и 1.11 В при температурах 600 °C и 1000 °C, соответственно [3].

Электрохимические реакции, происходящие на электродах кислород-ионного твердого электролита YSZ (Рисунок 1.1):



**Рисунок 1.1** – Схема переноса заряда и электрохимических реакций в ячейке ТОТЭ с кислород-ионным твердым электролитом

Важной проблемой при создании высокотемпературных электрохимических устройств преобразования энергии, таких как ТОТЭ, является обеспечение долговременного функционирования устройства в условиях повышенной температуры и градиента парциального давления кислорода, что создает условия для деградации ячейки ТОТЭ и блока батарей в целом. Механизмы деградации связаны с процессами взаимодиффузии и испарения отдельных компонент, снижением пористости электродов, различным химическим расширением материалов под действием градиента  $pO_2$ , термомеханическими напряжениями в конструкции за счет различия коэффициентов теплового расширения (КТР), тогда как решение задач внедрения и промышленного освоения высокотемпературных электрохимических устройств и ТОТЭ может быть значительно ускорено при снижении рабочей температуры до низко- и среднетемпературного интервала работы 400-750 °С за счет снижения темпа деградации компонент ТОТЭ и применения более дешевых материалов [4]. Необходимо, однако, отметить, что понижение рабочей температуры вызывает снижение ионной проводимости твердого электролита, и, соответственно, рост омического сопротивления электролитной мембраны. Для решения данной проблемы перспективным является снижение толщины твердого электролита, а также применение электролитных материалов с более высокой

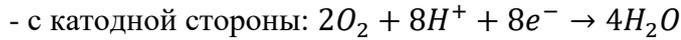
ионной проводимостью по сравнению с традиционным твердым электролитом YSZ, например, на основе диоксида церия [5], а также семейство протонпроводящих твердых электролитов [6].

### 1.1.3 Протонпроводящие твердые электролиты

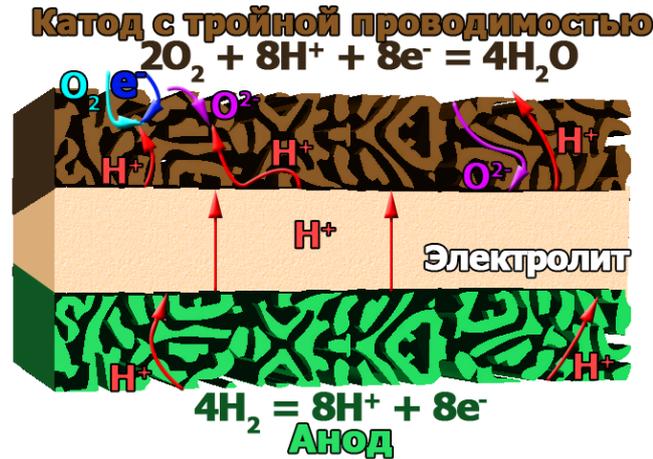
Исследование протонпроводящих твердых электролитов привлекает внимание исследователей по причине высокой со-ионной (кислород-ионной и протонной) проводимости в низко- и среднетемпературном интервале вследствие высокой подвижности носителей заряда – протонов, а также низкой энергии активации (0.3-0.6 эВ) [7] по сравнению с кислород-ионными твердыми электролитами, что позволяет снизить рабочую температуру электрохимического устройства до 400-500 °С [8]. В настоящее время наиболее актуальными являются твердые электролиты на основе допированного церата бария  $\text{BaCeO}_3$ , цирконата бария  $\text{BaZrO}_3$ , а также системы  $\text{BaCeO}_3\text{-BaZrO}_3$ , относящиеся к материалам со структурой перовскита типа  $\text{ABO}_3$  [9]. Допирование данных материалов редкоземельными элементами (например, Sm или Gd) позволяет увеличить протонную проводимость за счет генерации кислородных вакансий [10]. Стехиометрический состав таких материалов может быть записан в виде  $\text{AB}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ , где M – катион допанта,  $\delta$  – степень кислородной нестехиометрии. Протон не входит в состав исходной кристаллической структуры оксидного материала твердого электролита, а протонная проводимость в таких электролитах возникает за счет образования протонных дефектов при реакции гидратирования в условиях наличия кислородных вакансий. Во влажной восстановительной атмосфере происходит диссоциация воды и внедрение протона в кристаллическую решетку, в которой он локализован на ионе кислорода, а протонная проводимость осуществляется по прыжковому механизму, особенности которого были показаны в работе [11].

На аноде ячейки ТОТЭ с протонпроводящим электролитом при увлажнении водорода с анодной стороны происходит образование протонных дефектов, образовавшиеся электроны уходят во внешнюю электрическую цепь (Рисунок 1.2). Протонный перенос в протонпроводящих электролитных мембранах направлен от анода к катоду под действием градиента парциального давления водорода. На катоде происходит электрохимическая реакция с участием кислорода, протонов и электронов из внешней цепи с образованием паров воды [6]. Образование водяного пара с катодной стороны исключает разбавление топлива, подаваемого со стороны анода, что улучшает функционирование ячейки ТОТЭ с протонпроводящим твердым электролитом.

Электрохимические реакции, происходящие на электродах протонпроводящего твердого электролита:



Генерируемая ЭДС в ячейке с протонпроводящим электролитом включает в себя суммарный вклад протонного и кислород-ионного переноса [12].



**Рисунок 1.2** – Схема переноса заряда и электрохимических реакций в ячейке ТОТЭ с протонпроводящим твердым электролитом

Наиболее высокие значения протонной проводимости достигаются для допированного церата бария ( $10^{-2}$  -  $10^{-1}$  См/см при 600 °С), однако, к недостаткам данного материала следует отнести его нестойкость в атмосфере  $CO_2$  и  $H_2O$ . Более высокую стабильность в этих атмосферах демонстрируют материалы на основе  $BaZrO_3$ , для которых, однако, характерным является более низкая протонная проводимость ( $10^{-3}$  См/см при 600 °С) и сложности спекания в газоплотную электролитную мембрану, что требует высоких температур ~1600 °С. Более оптимальный комплекс электрохимических и технологических свойств протонпроводящих электролитов достигается с применением допированных Sm или Gd электролитов системы  $BaCeO_3$ - $BaZrO_3$  с частичным замещением Ce на Zr [13]. Повышение химической стабильности церата бария также может быть достигнуто за счет частичного замещения Ce на Ti, например, в материале  $BaCe_{0.6}Ti_{0.2}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ , который сохраняет структуру перовскита при уровне допирования Ti вплоть до 20 % [14].

Для понижения температуры спекания было предложено применение добавок переходных металлов, например, меди. Для допированных твердых электролитов на основе  $BaCeO_3$ / $BaZrO_3$  характерна заметная электронная проводимость *p*-типа в окислительных

условиях (при высоких  $pO_2$ ) [15]. Существуют данные, указывающие на появление некоторого уровня электронной проводимости  $n$ -типа в восстановительных условиях за счет частичного восстановления при достаточно низких  $pO_2$  ( $10^{-20}$ - $10^{-15}$  атм) и высоких температурах (900 °С) [16], тогда как в среднетемпературном интервале уровень электронной проводимости в восстановительной атмосфере невелик и может быть оценен величиной, меньшей на 3 порядка от значения ионной проводимости при температуре 600 °С.

Зависимость общей проводимости протонпроводящих электролитных материалов от парциального давления кислорода  $pO_2$  может быть выражено формулой:

$$\sigma_t = \sigma_i + \sigma_{no} pO_2^{-1/4} + \sigma_{po} pO_2^{1/4}, \quad (1.2)$$

где  $\sigma_{no}$ ,  $\sigma_{po}$  – коэффициенты электронной проводимости  $n$ - и  $p$ -типа, соответственно, или значения проводимостей при  $pO_2=1$  атм;  $\sigma_i$ ,  $\sigma_t$  – ионная и общая проводимость электролита, соответственно [17].

Литературные данные позволяют сделать вывод, что электронная проводимость протонпроводящих электролитов обуславливает возникновение внутреннего замыкания и тока утечки в электролитной мембране ячейки ТОТЭ, тем самым, фактор внутреннего замыкания снижает их энергетическую эффективность за счет снижения НРЦ. Фактор внутреннего замыкания в ячейках ТОТЭ с протонпроводящим электролитом приводит к тому, что уменьшение толщины электролита не всегда является подходящим решением с точки зрения энергетической эффективности ТОТЭ [6, 18].

#### 1.1.4 Твердые электролиты на основе допированного диоксида церия

Допированный Sm или Gd диоксид церия имеет высокий уровень кислород-ионной проводимости в среднетемпературном интервале 550-750 °С. Твердые электролиты на основе  $CeO_2$  склонны к восстановлению  $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$  в условиях низких  $pO_2$ , что приводит к появлению в твердом электролите электронной проводимости в условиях восстановительной атмосферы со стороны анодного канала ТОТЭ. Твердые электролиты на основе допированного диоксида церия относят к электролитным материалам со смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью (МИЕС-электролиты) [5]. Проблема внутреннего замыкания и электронного тока утечки является основным препятствием на пути широкого применения  $CeO_2$ -электролитов для среднетемпературных ТОТЭ. Внутренний ток утечки вызывает снижение НРЦ ячейки ТОТЭ, что сопровождается и снижением максимальной удельной мощности ячейки. В отличие от ячеек ТОТЭ на основе

диоксида циркония (например, YSZ), для ячеек ТОТЭ на основе  $\text{CeO}_2$  характерным является более низкое омическое сопротивление электролитной мембраны в режиме ТОТЭ (в условиях градиента  $p\text{O}_2$ ) по сравнению со значением омического сопротивления в воздушной атмосфере за счет частичного восстановления  $\text{CeO}_2$ -электролита со стороны анодного канала [19, 20].

В режиме ТОТЭ в ячейке на основе МІЕС-электролита в условиях протекания внутреннего электронного тока утечки снижается НРЦ, а также возникает влияние поляризационного сопротивления электродов на значение НРЦ [21, 22], в то же время, электрохимическая активность электродов и поляризационное сопротивление влияет на омическое сопротивление всей электролитной мембраны за счет изменения распределения  $p\text{O}_2$  по толщине ячейки ТОТЭ. Даже в условиях разомкнутой внешней цепи в МІЕС-электролитах происходит потребление топлива за счет протекания внутреннего электронного тока утечки [23–25].

Необходимо отметить, что такой параметр электролитной мембраны как ее толщина, для МІЕС-электролита имеет разнонаправленное влияние на эффективность ячейки ТОТЭ. Согласно литературным данным, для  $\text{CeO}_2$ -электролитных мембран характерны более низкие значения НРЦ по сравнению с  $\text{ZrO}_2$ -электролитами, даже при использовании несущего электролита значительной толщины (400-500 мкм) [5, 26]. С одной стороны, увеличение толщины МІЕС-электролита способствует повышению НРЦ ячейки, а с другой стороны, повышение толщины электролита также повышает и омическое сопротивление ячейки, что снижает энергетическую эффективность ТОТЭ. Данные факторы определяют существование определенной оптимальной толщины МІЕС-электролитной мембраны, для которой генерируемая электрическая мощность будет максимальна в данных условиях [27]. Необходимо отметить, что взаимное влияние электрохимической активности электродов, процессов электрон-ионного переноса и распределения  $p\text{O}_2$  по толщине всей структуры ячейки ТОТЭ усложняет задачу выбора оптимальной толщины электролита, а общая задача создания оптимальной структуры ТОТЭ должна рассматриваться в контексте совместного функционирования всех составных частей ячейки [28]. Смешанная электронная и кислород-ионная проводимость МІЕС-электролита способствует расширению области протекания электрохимической реакции восстановления кислорода на катоде ТОТЭ с трехфазной границы на всю поверхность электролита, контактирующего с газом. Снижение поляризации катода позволяет уменьшить процессы деградации и возникновение расслоения в контактной области катод-электролит [29].

В ряде работ по ячейкам ТОТЭ с однослойным электролитом на основе  $\text{CeO}_2$  представлены разнородные данные по достижимым значениям НРЦ и максимальной

удельной мощности, из которых можно сделать вывод, что толщина хотя и оказывает влияние, однако, не является единственным значимым фактором [5, 30]. Стоит отметить, что создание ячеек ТОТЭ с однослойным МПС-электролитом в тонкопленочном исполнении (толщиной 5.5 мкм) позволяет достигнуть высоких значений удельной мощности (651 мВт/см<sup>2</sup> при температуре 650 °С), однако, при сравнительно низкой величине НРЦ (0.8 В при температуре 650 °С) [31].

### **1.1.5 Варианты решений проблемы внутреннего тока утечки в CeO<sub>2</sub> – электролитах и увеличения эффективности ТОТЭ**

Фактор смешанной кислород-ионной и электронной проводимости CeO<sub>2</sub>-электролитов является основным с точки зрения энергетической эффективности ячеек ТОТЭ на их основе и поиск стратегий для решения данной проблемы является предметом многочисленных исследовательских работ.

#### *Двуслойные мембраны твердого электролита с основным слоем на основе допированного CeO<sub>2</sub>-электролита и слоем, блокирующим электронный ток утечки*

В ряде работ поиск вариантов решений проблемы внутреннего замыкания в допированных электролитах на основе CeO<sub>2</sub> был направлен на изучение создания двухслойных электролитных мембран с применением слоя, блокирующего электронный ток утечки. Рассматривалось применение следующих вариантов, а именно, слоя YSZ электролита с анодной стороны; слоя электролита на основе BaCeO<sub>3</sub> с анодной стороны; слоя электролита на основе Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с катодной стороны ячейки [30]. Применение блокирующих слоев YSZ увеличивает омическое сопротивление двухслойного электролита за счет более низкой ионной проводимости YSZ по сравнению с CeO<sub>2</sub>-электролитами, поэтому наносимый слой YSZ должен иметь минимальную толщину, которая при этом должна быть достаточной для эффективного блокирования электронного тока, а также для изолирования CeO<sub>2</sub>-электролита от области низкого значения  $pO_2$  в варианте размещения блокирующего слоя YSZ с анодной стороны ячейки [24, 25, 30].

Сравнение двух конфигураций двуслойных электролитных мембран, а именно, катод/GDC/YSZ/анод и катод/YSZ/GDC/анод проведено в работе [32]. Было обнаружено, что ячейка ТОТЭ с блокирующим слоем YSZ с катодной стороны демонстрирует значительно большую удельную мощность - 520 мВт/см<sup>2</sup> при НРЦ ~0.85 В (температура 650 °С), тогда как ячейка с размещением блокирующего слоя YSZ с анодной стороны показала мощность 140 мВт/см<sup>2</sup> при НРЦ ~1 В (температура 650 °С). Несмотря на явный

блокирующий эффект слоя YSZ, большую энергетическую эффективность имела ячейка ТОТЭ с катодным размещением блокирующего слоя YSZ в двухслойной электролитной мембране GDC/YSZ.

Сложность технологических решений при применении двухслойных электролитов стабилизированный  $ZrO_2$ /допированный  $CeO_2$  обусловлена взаимодиффузией катионов, образованием вторичных фаз, образованием пор, а также недостаточной химической и термомеханической совместимостью данных материалов при повышенных температурах, при которых проводят высокотемпературное спекание в случае применения керамических технологий формирования слоев электролита [30, 33–35]. Определенные преимущества в этой связи имеют методы вакуумного (магнетронного) напыления, которые позволяют проводить формирование плотных электролитных слоев без применения высоких температур термообработки и спекания [31]. К ограничениям метода магнетронного напыления следует отнести необходимость применения сложного технологического оборудования, низкую скорость напыления, сложности получения плотных пленок на пористых подложках со сложным рельефом поверхности, затруднения при масштабировании технологии, сложности создания пленок необходимого состава.

### *Двухслойные электролитные мембраны с основным слоем YSZ и барьерным слоем на основе $CeO_2$ -электролита*

Высокая химическая стабильность электролитного материала YSZ в широком интервале  $pO_2$  в сочетании с механической прочностью обуславливают сохранение актуальности данного электролита, особенно при промышленном применении. Решение проблемы повышения энергетической эффективности ТОТЭ на основе YSZ электролита может рассматриваться в контексте поиска решений относительно повышения электрохимической активности электродов по сравнению с традиционным электродным материалом LSM. Однако, известные электродные материалы со структурой перовскита, например, LSCF, LSM, химически взаимодействуют с YSZ при повышенных температурах с образованием вторичных слабопроводящих фаз, происходит деградация в области контакта электрод-электролит, вызываемая сегрегацией стронция [29]. В интерфейсной области возможно также протекание процессов взаимодиффузии катионов, образования пор, расслоения, данные процессы сопровождаются ростом поляризационного сопротивления и деградацией характеристик ТОТЭ. Отмеченная проблема деградации интерфейсной области электрод-электролит также характерна и для широко применяемых материалов YSZ и LSM в условиях повышенной температуры в рабочем режиме ТОТЭ. Отмечено возникновение сегрегации марганца в области контакта YSZ/LSM при плотности

тока  $0.5 \text{ A/cm}^2$  и температуре  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  [36]. Для решения данной проблемы применяют нанесение барьерных слоев  $\text{CeO}_2$ -электролита на основной электролит YSZ [37].

***Применение блокирующих электронный ток утечки слоев протонпроводящих электролитов при их нанесении на  $\text{CeO}_2$ -электролитную мембрану***

Применение двухслойной электролитной мембраны рассматривалось в работе [38], где синтезировали блокирующий слой  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$  (BCS) на несущем электролите SDC (толщиной 500 мкм). Твердофазный синтез слоя BCS на электролите SDC осуществляли нанесением шликера BaO методом центрифугирования на поверхность подложки SDC с последующим спеканием при температуре  $1500\text{-}1650 \text{ }^\circ\text{C}$ , 10 ч. Толщина слоя BCS оценивалась в интервале 7-30 мкм в зависимости от числа циклов нанесения шликера (от 2 до 6). На полученную электролитную мембрану BCS/SDC наносили электроды методом окрашивания: анод – NiO-SDC (припекание  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ч) и катод  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  (припекание  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , 4 ч). Было установлено, что при проведении 1-2 циклов нанесения шликера значение НРЦ незначительно отличалось от величины НРЦ на ячейке с SDC электролитом без покрытия BCS ( $\sim 950\text{-}800 \text{ мВ}$  в интервале температур  $600\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$ ), тогда как при увеличении числа циклов нанесения до 3-6 при толщине слоя BCS более 13 мкм значение НРЦ увеличивалось до значений  $\sim 1000\text{-}860 \text{ мВ}$  в интервале рабочих температур  $600\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$  при температуре спекания  $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Достигнутая удельная мощность составила  $76 \text{ мВт/см}^2$  ( $600 \text{ }^\circ\text{C}$ );  $170 \text{ мВт/см}^2$  ( $700 \text{ }^\circ\text{C}$ );  $278 \text{ мВт/см}^2$  ( $800 \text{ }^\circ\text{C}$ );  $399 \text{ мВт/см}^2$  ( $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Авторы отметили увеличение омического (с  $0.41$  до  $0.87 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ) и поляризационного (с  $0.01$  до  $1.53 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ) сопротивления ячейки при температуре  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  при росте числа циклов нанесения блокирующего слоя (с 0 до 6 циклов), что было связано с более низкой ионной проводимостью BCS, а также с сокращением зоны электрохимической реакции на аноде ввиду снижения электронной проводимости электролита с анодной стороны. В данной работе были отмечены важные факторы перераспределения церия и бария с увеличением температуры спекания с  $1500$  до  $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ , а именно, происходило снижение толщины слоя BCS, а также увеличение содержания  $\text{CeO}_2$  - обогащенной фазы на поверхности электролитной мембраны, что авторы объясняют испарением BaO при высокотемпературном спекании. Отмечен факт улучшения химической стабильности фазы BCS на электролите SDC к воздействию  $\text{CO}_2$ -атмосферы при температуре  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  за счет обогащения поверхности  $\text{CeO}_2$ -содержащей фазой, что может быть актуально с точки зрения повышения стабильности работы ТОТЭ с протонпроводящим электролитом.

### ***Композитные электролитные мембраны на основе допированного диоксида церия и церата бария***

К другому варианту повышения эффективности ячеек ТОТЭ с применением МИЕС-электролитов на основе  $\text{CeO}_2$  можно отнести формирование композитных электролитных мембран  $\text{SDC-BaCeO}_3$  с использованием керамической технологии прессования и спекания [39]. В работе [39] было показано, что композитный характер электролитного материала  $\text{SDC-BaCeO}_3$  позволил повысить устойчивость фазы церата бария к воздействию атмосферы  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Фаза церата бария частично блокирует электронную проводимость  $n$ -типа SDC фазы с анодной стороны ячейки, а фаза SDC частично блокирует электронную проводимость  $p$ -типа фазы  $\text{BaCeO}_3$  с катодной стороны ячейки. Возможность получения полностью спеченного композитного электролита SDC-BCS была продемонстрирована при температуре  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ , 5 ч с равномерным распределением элементов Ba, Ce и Sm по электролитной мембране толщиной 30 мкм. Было показано увеличение проводимости в увлажненном воздухе по сравнению с сухим воздухом, что свидетельствовало о вкладе протонной проводимости и наличии в композитном электролите SDC-BCS со-ионной (протонной и кислород-ионной) проводимости. Эффект блокирования электронного тока утечки позволил повысить величину НРЦ до значений 0.940, 0.971, 0.994, 1.014, и 1.034 В, а удельная мощность ячейки составила 505, 345, 216, 123, и 61 мВт/см<sup>2</sup> при температурах 700, 650, 600, 550, и 500 °С, соответственно. Авторы показали увеличение НРЦ путем сравнения с базовой ячейкой электролита SDC, для которой величина НРЦ имела значения 0.765, 0.802, 0.824, и 0.838 В при температурах 700, 650, 600, и 550 °С, соответственно. Омическое  $R_{ohm}$  и поляризационное сопротивление  $R_p$  ячейки в режиме ТОТЭ составили:  $R_{ohm}$  - 0.337, 0.446, 0.587, 0.798, и 1.354 Ом·см<sup>2</sup>,  $R_p$  - 0.076, 0.212, 0.552, 1.558, и 5.407 Ом·см<sup>2</sup> при температурах 700, 650, 600, 550, и 500 °С, соответственно.

### ***Композитные электролитные мембраны на основе допированного диоксида церия и церата бария при их со-допировании оксидом висмута***

Возможности со-допирования оксидом самария и оксидом висмута электролита на основе  $\text{CeO}_2$  описаны в работе [40]. Добавка небольшого количества оксида висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $x=0.05-0.15$ ) в электролит состава  $\text{Sm}_{0.2-x}\text{Bi}_x\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  улучшает уплотнение керамики на основе SDC при спекании при температуре  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . Значение проводимости составляло 39.82 мСм/см при температуре  $750\text{ }^\circ\text{C}$  при энергии активации 0.70-0.78 эВ в зависимости от содержания Bi ( $x=0.05-0.15$ ).

Интересный вариант композитного электролита  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{BiSDC-BCSbi}$ ) был предложен в работе [41]. Допирование висмутом

в составе композитного электролита позволило снизить температуру спекания до 1200 °С и улучшить характеристики ТОТЭ. Электропроводность композитного электролита BiSDC-BCSBi достигала значения 27.97 мСм/см при температуре 600 °С, что в 6 раз превышало проводимость электролита SDC-BCS во влажной воздухе (3.91 мСм/см, 600 °С), энергия активации проводимости во влажном воздухе составляла 0.58-0.59 эВ. На ячейке с несущим электролитом BiSDC-BCSBi (400 мкм) была получена удельная мощность 397 мВт/см<sup>2</sup> при температуре 600 °С при значении НРЦ, равном 0.88 В.

### ***Возможности применения со-допирования Pr и Sm/Gd твердого CeO<sub>2</sub>-электролита (PSDC и PGDC)***

Внесение катионов Pr<sup>3+/4+</sup> с переменной валентностью в состав CeO<sub>2</sub> - электролита рассматривалось как способ повышения ион-транспортных свойств за счет увеличения генерации кислородных вакансий [42]. Возможность расширения электролитической области твердого электролита при внесении малого количества Pr (1 ат. %) как со-допанта к базовому электролиту GDC и SDC исследовали в работах [43, 44], где был предложен возможный механизм захвата подвижных электронов катионами Pr<sup>3+/4+</sup>, и обсуждался эффект подавления электронной проводимости *n*-типа в Pr-допированном электролите GDC и SDC при низких парциальных давлениях кислорода. Исследование производительности ТОТЭ с Pr-допированным электролитом SDC было проведено в работе [45], в которой было проведено сравнительное исследование ячеек ТОТЭ на основе со-допированного самарием и празеодимом электролита Ce<sub>0.9</sub>Sm<sub>0.08</sub>Pr<sub>0.02</sub>O<sub>1.95</sub> (PSDC) и допированного самарием CeO<sub>2</sub>-электролита (SDC). Спекание подложек электролита PSDC и SDC проводили при температуре 1400 °С, 10 ч. Были изготовлены ячейки с NiO-SDC/SDC/LSCF и NiO-SDC/PSDC/LSCF с несущим электролитом и тонкопленочными электродами. Для ячейки с электролитом PSDC максимальная удельная мощность составляла 49, 103, 126 мВт/см<sup>2</sup>, а для электролита SDC - 38, 78, 104 мВт/см<sup>2</sup> при температурах 600, 700, 750 °С, соответственно. Значение НРЦ ячейки с электролитом PSDC составляло 0.783, 0.751, 0.717 В, а на ячейке с электролитом SDC величина НРЦ имела значения 0.838, 0.768, 0.714 В при температурах 600, 700, 750 °С, соответственно. Таким образом, ячейка с PSDC электролитом показала увеличение удельной мощности по сравнению с базовой ячейкой SDC, однако, имело место снижение значения НРЦ. Было установлено снижение омического сопротивления ячейки PSDC относительно базовой ячейки SDC, а также уменьшение поляризационного сопротивления за счет предполагаемого увеличения каталитической активности электродов за счет Pr-допирования электролита.

В работе V. Kharton [46] были исследованы свойства Pt-допированного электролита GDC и показано увеличение электронной проводимости  $p$ -типа в 2.5-4 раза в окислительных условиях, тогда как влияния со-допирования Pt на ионную проводимость PSDC не было установлено. Важное значение имело наблюдаемое снижение поляризационного сопротивления электролита в контакте с Pt-электродами по сравнению с базовым электролитом GDC, что подтверждает взаимосвязь между объемными свойствами проводимости электролита и каталитической активностью на границе электрод-электролит. Была отмечена склонность к сегрегации Pt на границах зерен при проведении спекания электролита ( $\sim 1600$  °C), что могло способствовать вкладу в электронную проводимость  $p$ -типа, а также увеличению каталитической активности Pt-электродов в контакте с электролитом PSDC.

### 1.1.6 Катодные материалы и их особенности применения в ТОТЭ

#### *Базовый катодный материал со структурой перовскита $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ (LSM)*

Манганит лантана-стронция  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$  (LSM) относится к материалам со структурой перовскита  $ABO_3$ , в которой ионы La и Sr расположены в А-позиции. Данный материал получил широкое применение для высокотемпературных ТОТЭ (рабочая температура  $\sim 750-900$  °C) в качестве воздушного пористого электрода [47]. К преимуществам данного материала при применении в качестве пористого электрода относят высокую электронную проводимость ( $\sigma_e = 250$  См/см при 800 °C), химическую стабильность в атмосфере влажного воздуха, термомеханическую совместимость с твердым электролитом YSZ. Коэффициенты теплового расширения манганитов  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$  и  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_{3-\delta}$  имеют значения 11.8 и  $(11.7-12.2) \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>, соответственно, тогда как для ZrO<sub>2</sub>-твердых электролитов характерны значения КТР  $\sim (10.5-11.0) \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup> [48, 49].

Низкая концентрация кислородных вакансий приводит к незначительной ионной проводимости LSM и преимущественно электронной проводимости LSM в окислительной атмосфере. Уровень ионной проводимости манганитов составляет  $\sigma_i \approx 10^{-4} - 10^{-7}$  См/см при температуре 800 - 1000 °C. Электронная проводимость LSM является дырочной во всем диапазоне изменений  $pO_2$ , зависит от уровня кислородной нестехиометрии и значения  $pO_2$ . При увеличении парциального давления кислорода  $pO_2$  более  $10^{-5}$  атм электронная проводимость LSM достигает постоянного значения, тогда как при уменьшении  $pO_2$  электронная проводимость резко снижается [50, 51]. При применении LSM в качестве пористого воздушного электрода реакция восстановления кислорода локализована на

трехфазной границе, где происходит контактирование трех фаз (газ-катод-электролит), что отличает LSM от МIEC-катодного материала со смешанной электронной и ионной проводимостью, где область электрохимической реакции может распространяться на всю поверхность катодного материала, которая контактирует с газовой средой. К недостаткам LSM относят химическое взаимодействие с  $ZrO_2$ -электролитами с образованием вторичных слабопроводящих фаз, таких как,  $La_2Zr_2O_7$  и  $SrZrO_3$ , в зависимости от состава манганита [52], а также сегрегация стронция. Для решения проблемы сегрегации стронция исследовали применение высокоэнтропийных манганитов, которые содержат не менее пяти со-допантов в А-позиции [53], например,  $La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$ .

Помимо общей тенденции на понижение рабочей температуры ТОТЭ и поиска электрохимически активных катодных материалов, важным фактором при выборе материалов является сохранение стабильности и снижение процессов деградации в элементах ТОТЭ. В этом отношении катодный материал LSM, несмотря на меньшую электрохимическую эффективность по сравнению, например, с МIEC-материалом ферритом кобальтита лантана-стронция (LSCF), имеет определенное преимущество, обеспечивая меньший темп деградации [54] в определенных условиях, когда отсутствует загрязнение катодной атмосферы Cr-содержащими компонентами и при невысоких перенапряжениях катода.

Отмечается проблема расслоения на границе раздела LSM-YSZ в случае высокого перенапряжения катода, например, при функционировании ячейки в режиме электролизера при высоком парциальном давлении кислорода  $pO_2$  в электролите вблизи воздушного электрода. Отмечено, что определенный вклад в эффект расслоения LSM-YSZ может быть следствием формирования вторичной фазы  $La_2Zr_2O_7$  и  $MnO_2$  [55]. Тем не менее, отмечается, что рабочий режим ячейки непосредственно связан с механизмами деградации, а именно, влияние на состояние интерфейсной границы LSM-YSZ может оказывать движение ионов  $O^{2-}$  в электролите YSZ, которые способствуют возникновению вблизи границы электрод-электролит механических напряжений и микротрещин при работе ячейки в режиме электролизера [56].

Электрохимическая активность пористых электродов на основе LSM может быть существенно улучшена с применением методов инфильтрации и импрегнирования каталитически активных МIEC-наночастиц, что позволяет увеличить эффективность LSM-электродов [50]. Для улучшения характеристик воздушных электродов и решения проблемы расслоения на границе раздела электрод-электролит применяют композитные материалы на основе LSM и электролитного материала. В частности, исследовали композитные электроды LSM-YSZ, в работе [57] было установлено улучшения

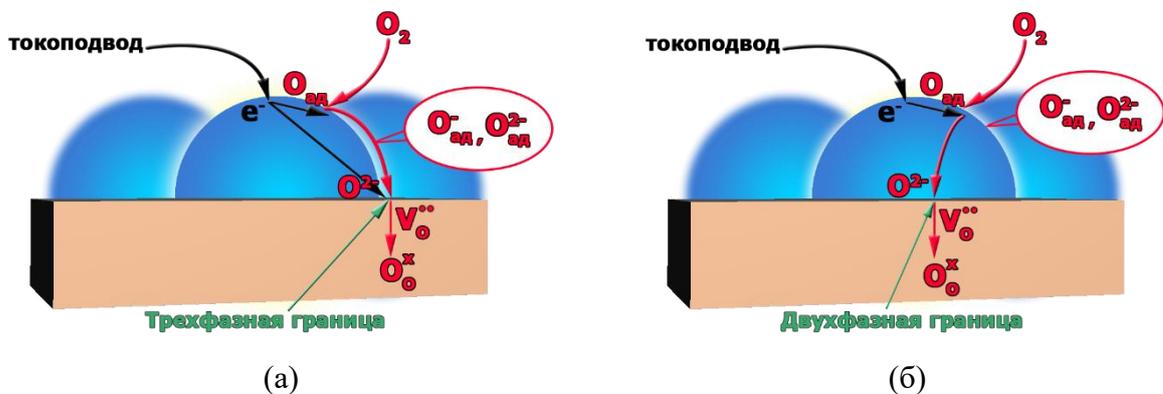
каталитической активности композитного электрода, однако, была отмечена проблема долговременной стабильности электрода и роста поляризации (с 0.42 до 14.19 Ом·см<sup>2</sup>) в рабочих условиях электролизера при токе 500 мА/см<sup>2</sup> при температуре 800 °С в течение 100 ч. Дegradaция характеристик ячейки была связана с морфологическими изменениями частиц вблизи границы раздела и возникновением расслоения. Было предложено минимизировать прямой контакт между частицами LSM-YSZ путем инфильтрации наночастиц GDC или Pd. Данный подход был исследован Chen и др. в работах [58, 59]. Инфильтрация наночастиц Pd в воздушный электрод LSM-GDC способствовала улучшению стабильности и каталитической активности электрода ячейки электролизера.

Композитные электроды LSM-Bi<sub>1.5</sub>Er<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> (ESB) для применения в низкотемпературных ТОТЭ были исследованы в работе [60]. Подход авторов основан на предполагаемом основном механизме реакции восстановления кислорода на воздушном электроде LSM, когда предполагается, что лимитирующей стадией процесса восстановления кислорода является миграция кислорода по поверхности частиц LSM по направлению к трехфазной границе, где происходит контактирование между электродом и электролитом. В этом отношении представляет интерес применение композитного электродного материала на основе смеси LSM с высокопроводящими и каталитически активными частицами электролитного материала, такими как допированный оксид висмута ESB. Было показано, что ранее широко применяемый высокотемпературный катодный материал LSM представляет интерес и в области создания низкотемпературных ТОТЭ с применением композитных электродов LSM-ESB (50/50 масс. %) толщиной 50-60 мкм. В частности, была показана химическая совместимость данных электродных материалов до температуры 800 °С, а также отсутствие расслоения с электролитной подложкой ESB. При температурах ниже 800 °С не наблюдалась сегрегация стронция, в том числе, при применении LSM с его высоким содержанием (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> при x = 0.4 и x = 0.5).

### ***Катодные материалы со смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью***

Феррит кобальтита лантана-стронция La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Co<sub>y</sub>Fe<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub>, где 0.1 ≤ x ≤ 0.4 и 0.2 ≤ y ≤ 0.8 (LSCF) является широко известным МІЕС-катодным материалом. LSCF - катодный материал со структурой перовскита, имеющий смешанную кислород-ионную и электронную проводимость и высокую каталитическую активность по отношению к реакции восстановления кислорода в среднетемпературном интервале температур до 750 °С [61]. Ионная и электронная проводимость LSCF достигает значений 10<sup>-2</sup> и 10<sup>2</sup> См/см, соответственно, при температуре 800 °С [62]. Коэффициент теплового расширения LSCF составляет ~(14.0-15.2)·10<sup>-6</sup> К<sup>-1</sup> [63]. Реакция восстановления кислорода на катоде ТОТЭ

осуществляется в несколько стадий, а также может протекать по различным параллельным механизмам, а именно, происходит адсорбция молекул кислорода на поверхности частиц катода и электролита; диссоциация молекул  $O_2$  на отдельные атомы; восстановление атомов кислорода с образованием ионов  $O^{2-}$ ; внедрение ионов  $O^{2-}$  в кристаллическую решетку катодного материала или электролита. Процесс внедрения ионов  $O^{2-}$  в МИЕС-материал катода LSCF и их последующего переноса происходит как на трехфазной границе за счет электронной проводимости катода, так и на поверхности катода, контактирующей с воздухом за счет МИЕС-проводимости катода и наличия поверхностного обмена кислорода с газовой средой. Таким образом, применение МИЕС-катодных материалов позволяет расширить область протекания электрохимической реакции восстановления кислорода на катоде. Схема путей протекания электрохимической реакции восстановления кислорода в МИЕС-катодном материале представлена на [рисунке 1.3](#), на котором изображено два механизма реакции: с участием поверхностной ([рисунк 1.3а](#)) и объемной диффузии ([рисунк 1.3б](#)) кислорода с различной локализацией электрохимической реакции восстановления кислорода на трехфазной границе и на поверхности катода, соответственно.



[Рисунок 1.3](#) – Схематичное изображение путей протекания реакции восстановления кислорода на катоде ТОГЭ: (а) – на трехфазной границе катод-электролит-воздух; (б) – на двухфазной границе катод-воздух

Как схематично показано на [рисунке 1.3](#), в случае МИЕС-катода область электрохимической реакции расширяется и захватывает не только трехфазную границу, но и двухфазную поверхность раздела катод-воздух, и перенос кислорода осуществляется по параллельным путям, что позволяет снизить поляризационные потери МИЕС-катода по сравнению с катодным материалом с электронной проводимостью. Проведение сравнительных экспериментов по определению электрохимической активности LSCF и LSM катодов подтверждает осуществление реакции восстановления кислорода по

параллельным механизмам с объёмной и поверхностной диффузией кислорода в случае МПЕС-катода [64]. В работе Jiang было показано, что для LSM-катода величина поляризационных потерь составляла 87 и 394 мВ при токе 250 мА/см<sup>2</sup> при температурах 900 и 800 °С, соответственно, тогда как, в таких же условиях для LSCF-катода величина поляризационных потерь составляла 7 и 14 мВ, соответственно. Необходимо отметить, что снижение ионной проводимости при понижении температуры ниже 600 °С приводит к преимущественной локализации катодной электрохимической реакции на трехфазной границе, когда перенос кислорода протекает за счет поверхностной диффузии, что было показано в работе [65].

Электрохимическая активность МПЕС-катодов и значение поляризационного сопротивления (ASR) в значительной степени зависит от свойств электролита, как было показано в работе Liu и Wu [66], что приводит к выводу, что электродная кинетика определяется не только процессом диффузии кислорода и кислородным обменом, но и испытывает влияние со стороны электролита. Было установлено, что поляризационное сопротивление при температуре 750 °С составляло 1.15, 3.0, 3.7 и 8.0 Ом·см<sup>2</sup> для ячейки с электролитом Bi<sub>1.5</sub>Y<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> (YSB), BaCe<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>, Ce<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> и YSZ, соответственно.

Изменение контактной области катод-электролит за счет формирования тонкого плотного слоя катодного материала LSCF между пористым электродом LSCF и электролитом GDC позволило снизить поляризационное сопротивление катода в 2-3 раза [67]. Описано применение композитных катодов на основе смеси LSCF с CeO<sub>2</sub>-электролитным материалом как способ увеличения их электрохимической активности при снижении температуры до 600 °С. Было показано, что композитный катод LSCF-GDC (40/60 масс. %) обеспечивает снижение поляризационного сопротивления по сравнению с чистым LSCF с 1.2 до 0.17 Ом·см<sup>2</sup> [68]. На изготовленной методом прессования ячейке ТОТЭ LSCF-GDC/GDC/NiO-GDC с электролитной мембраной GDC (толщина ~ 49 мкм) была достигнута максимальная удельная мощность 562, 422, 257 и 139 мВт/см<sup>2</sup> при температурах 650, 600, 550 и 500 °С, соответственно. Общее поляризационное сопротивление ячейки составляло 0.11, 0.26, 0.74 и 2.31 Ом·см<sup>2</sup> при температурах 650, 600, 550 и 500 °С, соответственно. Полученное значение НРЦ превышало 0.9 В для температур 500-650 °С, что также может быть следствием низкого поляризационного сопротивления ячейки, достигнутого авторами Leng и др.

В других работах наилучшее соотношение LSCF-GDC составляло (50:50 масс. %) в работе [69], а также 70:30 % в работе [70]. Влияние соотношения между электродным и электролитным материалом в композитном катоде исследовали в работе [71], где было показано, что наилучшее соотношение LSCF-GDC в катоде составляет 30/70 об. % и

эффективность катода снижается при изменении соотношения LSCF:GDC в следующем порядке: 30:70, 50:50, 70:30, 100:0, 20:80 об. %.

Отличие между результатами работ различных авторов в полученном оптимальном соотношении между электродным и электролитным материалом может быть обусловлено влиянием микроструктуры используемых порошковых материалов и различной зоной контакта между ними, что влияло на электродную кинетику. Влияние пористости и микроструктуры материалов на электрохимическую активность композитных катодов LSCF-GDC исследовали в работе [72]. К недостаткам катодного материала LSCF относят низкую стабильность и склонность к деградации, в том числе при рабочих условиях ТОТЭ. В частности, было установлено увеличение поляризационного сопротивления ASR при температуре 800 °С в течение 800 ч с 0.15 до 0.34 Ом·см<sup>2</sup> [73].

### ***Слоистые перовскитоподобные катодные материалы на основе $R_2MO_{4+\delta}$ ( $M - Ni, Cu$ )***

Катодные материалы на основе  $R_2MO_{4+\delta}$  ( $M - Ni, Cu$ ) со структурой Раддлесдена-Поппера рассматриваются в качестве перспективных материалов для ТОТЭ в среднетемпературной области. Для сложных оксидов на основе  $R_2NiO_{4+\delta}$  характерны высокие коэффициенты самодиффузии и поверхностного обмена кислорода, превышающие значения, характерные для катодного материала LSCF и смешанная кислород-ионная и электронная проводимость (МИЕС) [74, 75].

Для КТР при температурах до 900 °С, например, для  $La_2NiO_{4+\delta}$  (LNO) в литературе приводят значения  $(13-14.5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [76, 77], что достаточно близко к КТР электролитов на основе  $SeO_2$  – порядка  $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [78]. Оксидные материалы  $R_2MO_{4+\delta}$  находят применение для создания катодов как в кислород-проводящих, так и в протонпроводящих ТОТЭ, в частности, свойства тройной проводимости были обнаружены в катодном материале  $Pr_2NiO_4$  [79]. Ввиду отсутствия щелочно-земельных элементов в своем составе, данные материалы не склонны к их сегрегации на границах зерен, что является характерным для перовскитных материалов типа LSM и LSCF и вызывает ухудшение характеристик электродов и производительности ТОТЭ [80]. Впервые свойства перовскитов со структурой Раддлесдена-Поппера были исследованы на примере катодного материала  $La_2NiO_4$  [81], были продемонстрированы высокие характеристики электрохимической активности по отношению к реакции восстановления кислорода и химической стабильности, а также улучшение долговременной стабильности ячеек ТОТЭ на их основе. Для перовскитов со структурой Раддлесдена-Поппера были получены высокие значения ионной проводимости, а именно (15-23) мСм/см, в то время как для простого перовскита LSCF характерны значения ионной проводимости  $\sim 3.7$  мСм/см. В основе различия ионно-транспортных

свойств катодных материалов слоистых перовскитов со структурой Раддлесдена-Поппера от простых перовскитов лежат механизмы переноса носителей заряда, обусловленные различной кристаллической структурой данных материалов [82–84]. Для кристаллической структуры слоистых перовскитов Раддлесдена-Поппера является характерным присутствие кислородных вакансий в структурных блоках флюорита или каменной соли, а междоузельные ионы кислорода в структуре увеличивают ионную проводимость и электронную проводимость *p*-типа [75]. Для кислород-ионной проводимости в перовскитах со структурой Раддлесдена-Поппера характерна высокая степень анизотропии, как было показано в работе [85].

В качестве недостатка данных катодных материалов необходимо отметить возникновение химического взаимодействия между таким материалом как  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (LNO) и электролитными материалами YSZ и GDC с образованием низкопроводящих вторичных фаз  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , NiO [86], например, при температуре 900 °С и времени от 1 до 72 ч. На симметричных ячейках с электродами LNO и электролитом YSZ при температуре 800 °С было обнаружено увеличение поляризационного сопротивления с 4 до 8 Ом·см<sup>2</sup> за время 50 ч.

Эффекты химического взаимодействия на интерфейсе LNO/GDC в ячейках с симметричными электродами исследовались в работе [87], в которой было обнаружено увеличение поляризационного сопротивления ASR ячеек LNO/GDC/LNO по сравнению с ячейками LNO/YSZ/LNO по причине более протяженной зоны взаимодействия и реакции LNO с электролитом GDC.

### 1.1.7 Анодные материалы ТОТЭ

Керметные анодные материалы являются наиболее широко применяемыми при создании ячеек ТОТЭ. В этом случае применяют композитный материал на основе оксида металла, чаще всего, оксида никеля NiO и материала ион-проводящего электролита. В атмосфере водорода происходит восстановления NiO до металлического Ni, а керамические частицы кермета препятствуют спеканию частиц Ni, что позволяет сохранить развитую трехфазную границу металл-электролит-газ в поровом пространстве анода, на которой сосредоточена основная часть электрохимической реакции. Наиболее часто в ТОТЭ применяют керметы Ni-YSZ, в которых доля Ni составляет более 40 об. %. [88], тогда как порог перколяционного перехода к связанной сетке проводящей Ni-фазы в составе анода составляет ~ 30 об. %, когда наблюдается резкое увеличение электронной проводимости кермета. Преимуществом Ni в составе керметного анода является его высокая электронная

проводимость ( $2 \cdot 10^4$  См/см при 1000 °С) и высокая каталитическая активность по отношению к электрохимическому окислению топлива, стабильностью в восстановительной атмосфере [88].

Для анодного материала можно выделить следующий набор требований [89], а именно:

-анодный материал ТОТЭ должен обладать достаточной пористостью для минимизации диффузионных затруднений при получении необходимого потока топлива и отвода паров воды как продукта реакции;

-необходима высокая электронная проводимость анода в области токового коллектора вблизи токоподвода, что определяется долей металла в составе кермета и его степенью восстановления;

-с другой стороны, анодный материал должен обладать достаточной ионной проводимостью вблизи электролита и развитой трехфазной границей в области интерфейса анод-электролит, а также высокой каталитической способностью по отношению к электрохимической реакции окисления топлива;

-термомеханическая устойчивость к восстановлению и отсутствие отслоений на границе с электролитом. При восстановлении керметного анода происходит увеличение объема пор вследствие меньшего удельного объема Ni по сравнению с NiO [88];

-сохраняемость микроструктуры пор анода, а именно, устойчивость никеля к агломерации при формировании слоев ТОТЭ, а также при длительной эксплуатации;

-совместимость и хорошая адгезия материалом электролита;

-для ТОТЭ с несущим анодом необходимо обеспечить прочность анодной подложки, минимальная толщина которой составляет ~0.5-1.5 мм.

Поскольку данные требования к анодному материалу являются в некоторой степени противоречивыми, в качестве решения рассматривается применение градиентных по пористости, а также двухслойных несущих анодов ТОТЭ. Градиент пористости в аноде может быть получен за счет изменения количества NiO [90]. Необходимость восстановления керметных анодов для обеспечения их электронной проводимости и длительность этого процесса определяют значимый недостаток керметных анодов, поэтому в настоящее время продолжается поиск альтернативных анодных материалов на основе сложных оксидов, устойчивых в восстановительной атмосфере и обеспечивающих электрохимическую активность. Применение симметричных ТОТЭ с одинаковым анодным и катодным материалом может представлять значительный интерес с точки зрения термомеханической стабильности и устойчивости структуры ТОТЭ к циклированию,

обеспечит высокую скорость выхода на рабочий режим, значительно упрощает технологию формирования ТОТЭ [91, 92].

При применении углеводородных топлив возникают сложности, обусловленные деградацией анодов вследствие осаждения на них углерода, отравляемости серой. Для углеводородных топлив находят применение керметы на основе меди, которая не обладает каталитической активностью по отношению к осаждению углерода. Однако, более низкая температура плавления меди (1083 °С) по сравнению с температурой плавления никеля (1453 °С) снижает термическую стабильность Cu-содержащих анодов в рабочих условиях, поэтому рабочая температура ТОТЭ с Cu-содержащими анодами не превышает 800 °С. Температура плавления оксида меди CuO составляет 1201 °С, а оксида никеля NiO – 1984 °С, что создает затруднения при проведении высокотемпературных операций изготовления ТОТЭ. Другим недостаткам меди является ее меньшая каталитическая активность по отношению к реакции окисления по сравнению с никелем. Указанные недостатки могут быть в некоторой степени преодолены при помощи внесения Cu в состав Ni-керметного анода или при применении сплавов Ni-Cu в составе анода [93].

Находит применение модификация анодов внесением частиц CeO<sub>2</sub>, Ru, Rd, Sn, Fe, оксидов CaO, BaO для решения проблемы осаждения углерода в углеводородных топливах, а также биметаллические керметные аноды на основе сплава Cu-Co и Cu-Cr [94]. Внесение частиц оксидов, например, CeO<sub>2</sub>, может производиться при помощи импрегнирования раствора нитрата церия в пористую структура анода с последующим отжигом, а для внесения металлических частиц Ni, Co, Cr, Cu, Ag – может быть применена технология электроосаждения и восстановления из раствора [95–98].

## 1.2 Закономерности электрокинетических явлений в коллоидных системах

В коллоидных системах могут возникать следующие электрокинетические явления, связанные с взаимным смещением дисперсной фазы и жидкой среды под действием электрического поля, а именно, электрофорез - движение частиц в среде; электроосмос - движение дисперсионной среды через пористую мембрану, а также обратные им процессы - появление токов и разности потенциалов при взаимном движении дисперсной фазы и среды (токи и потенциалы седиментации и течения). В качестве фундаментальной причины электрокинетических явлений выделяют возникновение пространственного разделения заряда вблизи поверхности раздела частица-среда, что приводит к образованию двойного электрического слоя (ДЭС).

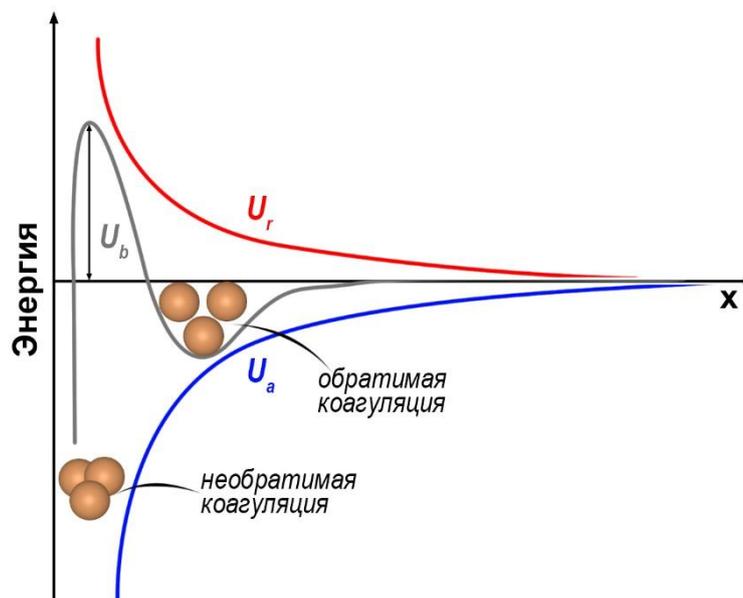
### 1.2.1 Механизм образования двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности частиц в суспензии: устойчивость суспензии и электрокинетический дзета-потенциал

Применяемый на практике процесс электрофоретического осаждения (ЭФО) заключается в возникновении движения частиц в суспензии с последующим их осаждением на электрод, что приводит к образованию покрытия на электроде-подложке. В основе эффекта движения частиц в среде лежит явление электрофореза, а именно, движение частиц под действием внешнего электрического поля возникает в жидкой полярной среде вследствие возникновения на их поверхности избыточного электрического заряда. Формирование избыточного электрического заряда на поверхности частиц может быть обусловлено следующими процессами: 1 – селективная адсорбция ионов на поверхность частицы из жидкости; 2 – диссоциация ионов из твердой фазы в жидкость; 3 – адсорбция или ориентация биполярных молекул на поверхности частицы; 4 – перенос электронов между твердой и жидкой фазой, благодаря разнице в работе выхода [99, 100].

Преимущественная адсорбция потенциалопределяющих ионов на частицах определяет величину избыточного электрического заряда, тогда как в растворе вблизи поверхности частицы возникает повышенная концентрация ионов противоположного знака (противоионов), таким образом происходит формирование двойного электрического слоя вблизи поверхности частиц. В настоящее время принята общая модель строения ДЭС Гуи-Чепмена-Штерна, в которой выделяют в ДЭС плотную (неподвижную) и диффузную части [101]. Внутренняя структура плотной части ДЭС представлена специфически адсорбированными ионами, которые частично теряют сольватную оболочку (или происходит ее деформация) и располагаются ближе к поверхности, а также ионами плотной части с недеформированной сольватной оболочкой, которые связаны с поверхностью только электростатическими силами [102]. Центры специфически адсорбированных ионов образуют плоскость Гельмгольца. На структуру ДЭС может оказывать влияние адсорбция на поверхности частиц молекул растворителя, которые имеют преимущественную ориентацию [103].

Устойчивость коллоидной системы может быть описана при помощи теории Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО), которая формулирует условия устойчивости суспензии при помощи энергии притяжения и отталкивания между частицами [104, 105]. При сближении двух частиц происходит перекрытие диффузионных частей ДЭС, что вызывает возникновение силы отталкивания, которая имеет электростатическую природу, а также включает в себя осмотическую компоненту, вследствие осмотического потока

растворителя в область между частицами. Помимо короткодействующих сил отталкивания, которые действуют между частицами, существуют дальнедействующие силы притяжения Ван-дер-Ваальса. Баланс энергии притяжения  $U_a$  и энергии отталкивания  $U_r$  при изменении расстояния  $x$  между частицами создает энергетический барьер  $U_b$ , препятствующий сближению частиц. Величина этого барьера определяет устойчивость суспензии. Схематичный график зависимости энергии взаимодействия двух частиц от расстояния между ними показан на [рисунке 1.4](#). На больших расстояниях между частицами преобладает энергия притяжения Ван-дер-Ваальса. При сближении частиц происходит рост энергии отталкивания, минимум полной энергии взаимодействия определяет обратимую агрегацию частиц в суспензии. При дальнейшем сближении частиц происходит рост энергии отталкивания, что определяет энергетический барьер для дальнейшего сближения частиц. Если при сближении частиц происходит преодоление энергетического барьера, то возникает необратимая агрегация частиц, где энергия взаимодействия имеет глобальный минимум.



**Рисунок 1.4** – Схематичное представление энергии взаимодействия между частицами при изменении расстояния между ними по теории Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека.  $U_b$  – величина энергетического барьера;  $U_r$  – зависимость энергии отталкивания;  $U_a$  – зависимость энергии притяжения;  $x$  – расстояние между частицами

Устойчивость коллоидной системы, а также электрофоретическая подвижность частиц описывается электрокинетическим или дзета-потенциалом. Величина дзета-потенциала определяется избыточным зарядом на частицах с учетом экранирующего

действия противоионов, чем больше избыточный заряд, тем выше электрокинетический дзета-потенциал. Дзета-потенциал определяется как потенциал в диффузной части двойного электрического слоя на плоскости скольжения, где происходит смещение жидкой среды относительно связанного с частицей внутреннего слоя (рисунок 1.5) [106, 107].

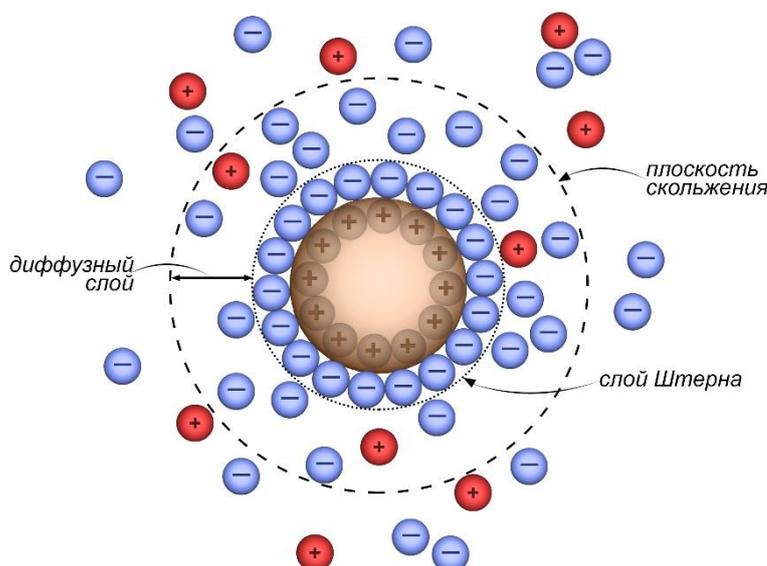


Рисунок 1.5 – Схема структуры двойного электрического слоя вокруг частицы

Ионный состав суспензии, значение pH, температура, концентрация частиц твердой фазы влияют на значение дзета-потенциала [99, 106, 108, 109]. Значение дзета-потенциала может быть измерено только косвенно по результатам измерения скорости движения частиц в суспензии под действием приложенного электрического поля и их электрофоретической подвижности  $\mu$  по формуле (1.3):

$$\mu = \frac{Vp}{E}, \quad (1.3)$$

где  $Vp$  – скорость электрофоретического движения частиц в жидкой среде,  $E$  – напряженность внешнего электрического поля.

Величина электрофоретической подвижности, в свою очередь, может быть определена из уравнения Генри [110]:

$$\mu = \frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0\zeta f(K \cdot a)}{3\eta}, \quad (1.4)$$

где  $\zeta$  – дзета-потенциал;  $\varepsilon_r$  – диэлектрическая проницаемость жидкой среды;  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума;  $\eta$  – динамическая вязкость жидкой среды;  $f(K \cdot a)$  – коэффициент Генри, определяемый величиной  $a$  радиуса частицы и обратной длиной Дебая  $K$ :

$$K = \left( \frac{e_0^2 \sum_i n_i z_i^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T} \right)^{1/2}, \quad (1.5)$$

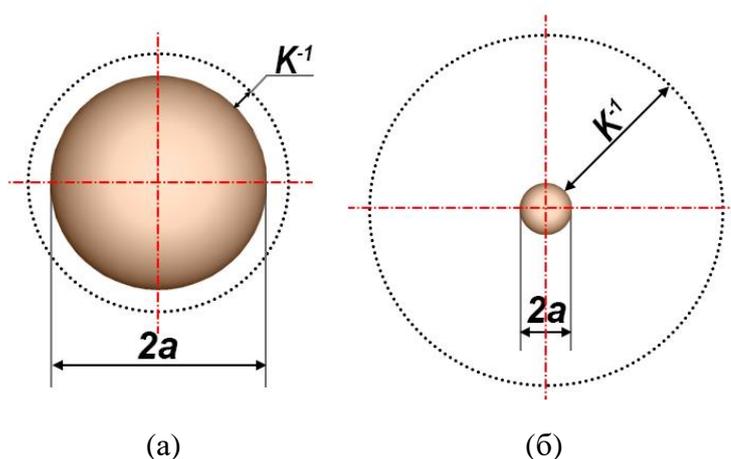
где  $e_0$  – заряд электрона;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура;  $n_i$  – концентрация ионов с валентностью  $z_i$ .

Для коэффициента Генри  $f(K \cdot a)$  может быть получено численное решение [111]. В случае тонкого ДЭС (рисунок 1.6а), когда  $K \cdot a \gg 1$  для крупных частиц применимо уравнение Гельмгольца-Смолуховского:

$$\mu = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta} \quad (1.6)$$

В случае толстого ДЭС (рисунок 1.6б), при  $K \cdot a \rightarrow 0$  для мелких частиц электрофоретическая подвижность определяется уравнением Гюккеля:

$$\mu = \frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{3\eta} \quad (1.7)$$

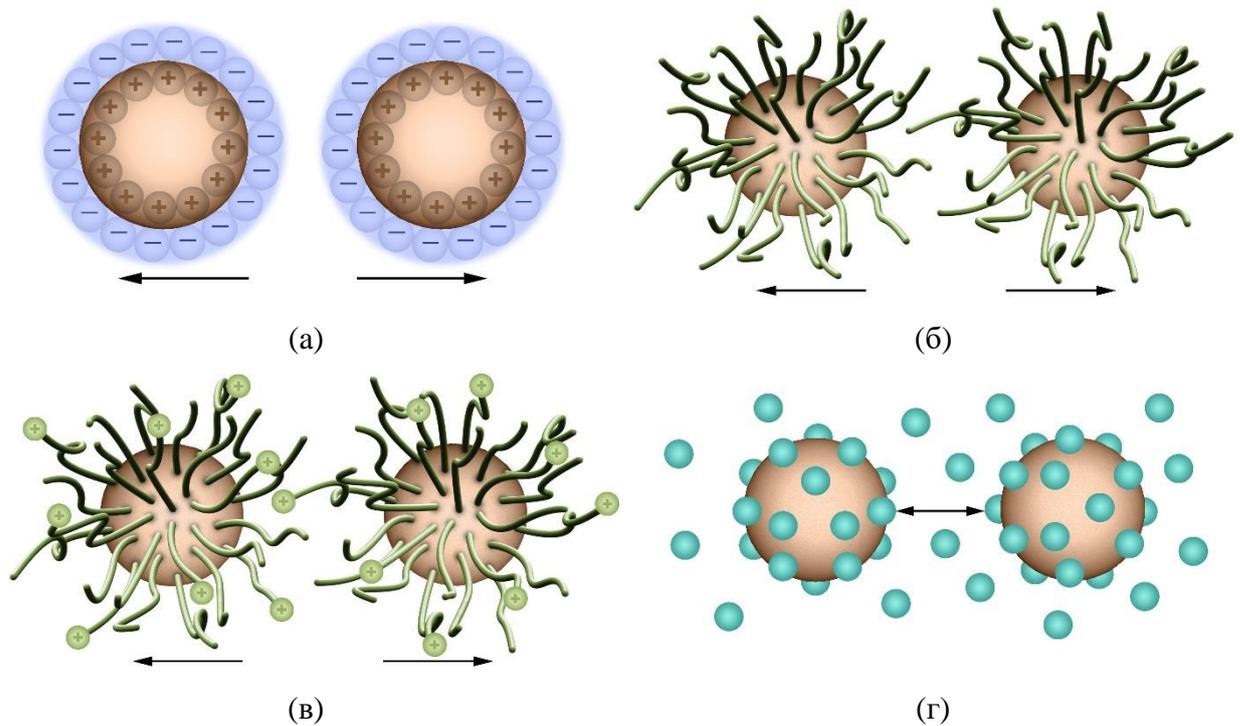


**Рисунок 1.6** – Схематичное представление соотношения толщины двойного электрического слоя и диаметра частицы: (а) – тонкий; (б) – толстый ДЭС;  $2a$  – диаметр частицы;  $K^{-1}$  – длина Дебая

В настоящее время для измерения дзета-потенциала применяют методы электроакустического анализа и оптические методы. Метод электроакустического анализа основан на воздействии ультразвуковой волны на суспензию, что вызывает возникновение переменного электрического потенциала, измерение амплитуды и фазы которого позволяет определить значение дзета-потенциала [112]. Данный метод подходит для измерения дзета-потенциала суспензии, концентрация частиц твердой фаза которых приблизительно превышает 1 масс. % [113]. В разбавленных суспензиях применяют метод электрофоретического рассеяния света, основанный на изменении длины волны

оптического излучения в суспензии при приложении к ней внешнего переменного электрического поля. Изменение длины волны излучения происходит вследствие электрофоретического движения частиц в измерительной ячейке благодаря эффекту Доплера, при этом измеренная электрофоретическая подвижность пропорциональна измеренному доплеровскому сдвигу частоты [114, 115]. Отмечают следующие условные уровни значений дзета-потенциала, которые определяют устойчивость суспензии:  $\pm(0...10)$  мВ,  $\pm(10...20)$  мВ,  $\pm(20...30)$  мВ и  $> \pm 30$  мВ, которые относятся к высоко нестабильным, относительно стабильным, стабильным и высоко стабильным суспензиям, соответственно [115]. Стоит отметить, что значение дзета-потенциала не полностью отражает свойства стабильности суспензии, поскольку взаимодействие частиц определяется не только электростатическим отталкиванием, но и дальнедействующими силами Ван-дер-Ваальса. При слабом взаимодействии Ван-дер-Ваальса суспензия может быть устойчива даже при низком значении дзета-потенциала. Стерическое взаимодействие между частицами также может влиять на стабильность суспензии.

Описанный выше электростатический механизм стабилизации схематично показан на [рисунке 1.7а](#). При добавлении в дисперсионную среду полимера, который адсорбируется на поверхности частиц, возникает стерическое взаимодействие между частицами, при котором эффект стабилизации возникает при преобладании сил отталкивания между адсорбированными слоями полимера на частицах ([рисунок 1.7б](#)). Радиус действия стерических сил отталкивания определяется толщиной адсорбированного слоя полимера. Применение добавок полиэлектролитов в суспензию может сопровождаться возникновением электростерического механизма стабилизации ([рисунок 1.7в](#)), при котором адсорбированные на частицах слои полимера содержат ионизируемые функциональные группы. Электростерический механизм стабилизации в значительной степени зависит от ионного состава дисперсионной среды и значения рН, в отличие от стерического механизма. В ряде работ был предложен и исследован новый механизм стабилизации суспензий слабозаряженных микроразмерных частиц за счет добавления высокозаряженных наночастиц, формирующих «галло» вокруг них ([рисунок 1.7г](#)), которое препятствует сближению и агрегации крупных частиц [116–118].



**Рисунок 1.7** – Схематичное изображение механизмов стабилизации суспензии: (а) – электростатический; (б) – стерический; (в) – электростерический; (г) – образование слоя наночастиц вокруг микрочастиц (механизм «галло»)

### 1.2.2 Механизмы процесса электрофоретического осаждения (ЭФО)

В жидкой среде вблизи электрода возникает комплекс электрохимических процессов, которые сопровождаются локальной потерей устойчивости суспензии и образованием покрытия. Можно выделить следующие механизмы ЭФО: флокуляция частиц [119], электрохимическая коагуляция [120], нейтрализация заряда частиц на электроде [121], искажение структуры ДЭС частиц под действием внешнего электрического поля [122].

Более детально механизмы ЭФО можно описать следующим образом:

*Флокуляция частиц* происходит при накоплении частиц на электроде под действием внешнего электрического поля и их сближении между собой, что приводит к преодолению потенциального барьера отталкивания (**рисунок 1.8**). Этот механизм, в частности, может объяснять осаждение на помещенную между электродами пористую подложку.

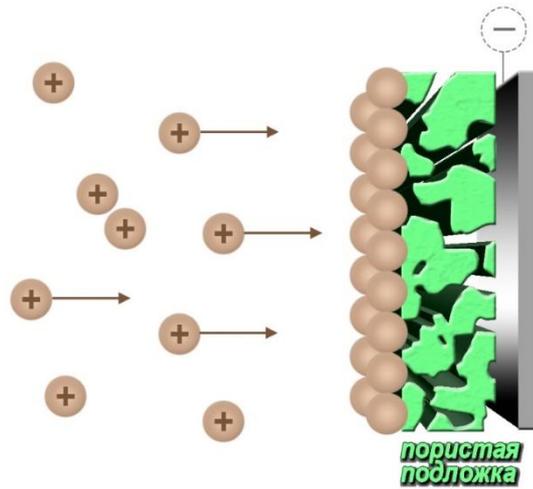


Рисунок 1.8 – Схема механизма флокуляции частиц

Электрохимическая коагуляция частиц вблизи электрода возникает вследствие изменения концентрации ионов при протекании электрохимических реакций и локального изменения pH, что вызывает сжатие ДЭС и коагуляцию частиц (рисунок 1.9). Механизм предложенный De и др. [123] при осаждении положительно заряженных частиц заключается в локальном повышении pH вблизи катода вследствие восстановления протонов  $H^+$  до молекулярного водорода  $H_2$ , что приводит к локальной потере устойчивости суспензии вблизи электрода. Рассмотрение дополнительного фактора, связанного с десорбцией потенциалопределяющих  $H^+$  ионов на частицах при формировании осадка было предложено Ни и др. в работе [124], в которой предложен механизм осаждения, связанный с десорбцией  $H^+$  ионов, их диффузией через слой осадка к электроду и восстановлением до молекулярного  $H_2$ .

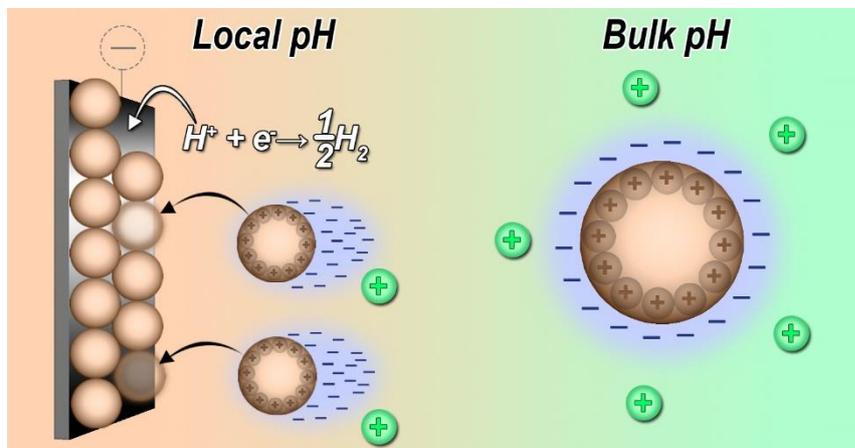
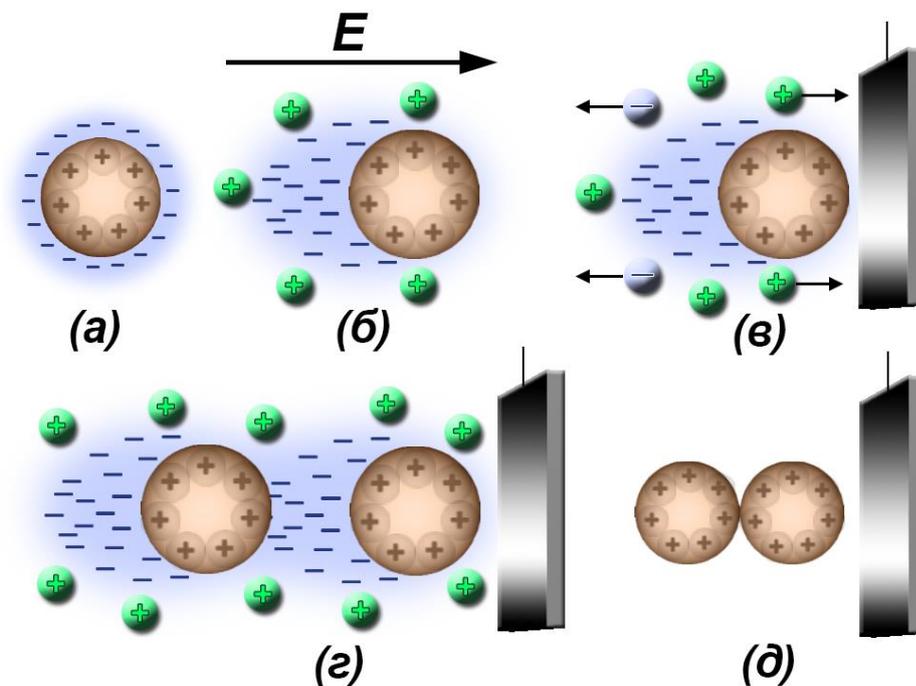


Рисунок 1.9 – Схема механизма электрохимической коагуляции частиц вблизи электрода при ЭФО

*Механизм нейтрализации* заряда частиц в результате прямого переноса заряда от частиц к электроду. По данным экспериментальной работы [125] на основании анализа электронных микрофотографий пористых электрофоретических покрытий было высказано предположение, что происходит образование агрегатов частиц вблизи электрода и преимущественное осаждение частиц на уже сформированные нейтральные агрегаты.

*Искажение структуры ДЭС* вокруг частицы под действием поля и изменение концентрации противоионов в диффузной части ДЭС (рисунок 1.10). При движении частицы происходит деформация ДЭС в направлении движения частицы. Накопление со-ионов в среде приводит к изменению концентрации противоионов в диффузной части ДЭС на частицах вблизи электрода, что уменьшает толщину ДЭС, снижает высоту потенциального барьера электростатического отталкивания частиц и вызывает их коагуляцию.



**Рисунок 1.10** – Схема механизма ЭФО при искажении формы ДЭС вокруг частицы при её движении к электроду: (а) – исходная сферическая форма ДЭС; (б) – искажение ДЭС при движении частицы к электроду; (в) – уменьшение концентрации противоионов вокруг частицы вблизи электрода; (г) и (д) – возникновение коагуляции частиц; напряженность внешнего электрического поля  $E$  направлена к электроду

Перераспределение частиц и ионов при осаждении в объеме суспензии и вблизи электрода может оказывать влияние на процесс осаждения и однородность формируемого покрытия, как обсуждается в работе Van Tassel и др. [126].

Известно применение ЭФО в импульсных и асимметричных переменных полях для водных, либо содержащих воду суспензиях, что позволяет уменьшить образование пузырьков в покрытиях, которые возникают при электрохимических реакциях на электродах [127]. Дополнительные факторы, влияющие на плотность покрытия, могут быть связаны с нелинейной зависимостью электрофоретической подвижности от напряженности электрического поля [128]. Применение асимметричных знакопеременных полей при проведении ЭФО может способствовать улучшению плотности и однородности получаемых покрытий [127]. Как отмечено в работе Hu et al. [129] на уплотнение покрытий при ЭФО в асимметричных переменных полях могут влиять электрогидродинамические потоки вокруг частиц вблизи электрода.

В конкретных экспериментальных условиях возможно сочетание различных механизмов ЭФО с участием как ионов, так и частиц, потоков в жидкой среде, при взаимодействии с электродом и стенками ячейки. Возникающие процессы будут существенно различаться в объеме суспензии, где возникает эффект электрофореза и вблизи электрода, где происходит локальная потеря устойчивости суспензии и возникает процесс осаждения.

Природа электрокинетических явлений может отличаться от классической картины электрофореза в случае осаждения проводящих частиц, а также в сильных электрических полях и при наличии поляризации частиц [130–132]. В случае нелинейного электрофореза дзета-потенциал и избыточный заряд частиц может зависеть от напряженности внешнего электрического поля. В случае поляризуемых частиц с индуцированным дипольным моментом возникает эффект диэлектрофореза, при котором движение частиц происходит за счет градиента внешнего электрического поля. Подвижность частиц при диэлектрофорезе зависит от величины размера частиц, что вызывает разделение суспензии на отдельные фракции по величине размера частиц.

В сильных электрических полях происходит искажение ДЭС и распределение электрического потенциала вокруг частиц, что обуславливает зависимость электрофоретической подвижности от значения внешнего электрического поля. Высокое значение избыточного электрического заряда частиц может изменять проводимость поверхностного слоя дисперсионной среды вокруг частиц, тем самым вблизи частиц возникает электроосмотический поток и частицы приобретают дипольный момент [133, 134].

### 1.2.3 Кинетические особенности процесса ЭФО

Рост осажденной массы  $m$  за время  $t$  при проведении ЭФО описывается уравнением Гамакера [135]:

$$m = f\mu SE C_S t, \quad (1.8)$$

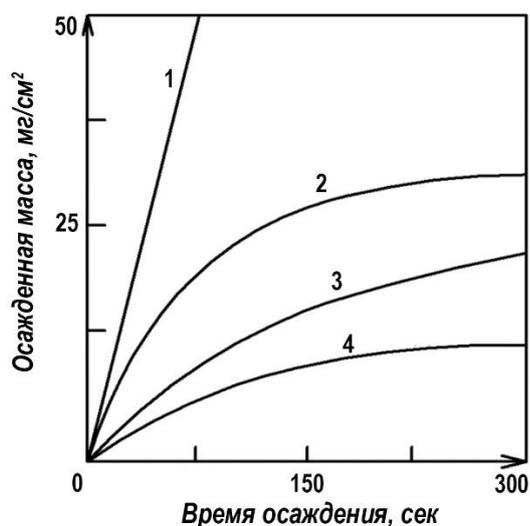
где  $f$  – фактор эффективности осаждения;  $\mu$  – электрофоретическая подвижность частиц в суспензии;  $E$  – напряженность внешнего электрического поля;  $S$  – площадь электрода;  $C_S$  – концентрация суспензии. Уравнение Гамакера предполагает постоянство всех ключевых параметров осаждения: напряженности внешнего электрического поля  $E$ , электрофоретической подвижности частиц в суспензии  $\mu$ , концентрации суспензии  $C_S$ . Фактор эффективности осаждения  $f$  определяет долю частиц, осаждаемых на электроде, из полного числа частиц, которые участвуют в процессе электрофореза. Наиболее часто при описании кинетики процесса ЭФО фактор эффективности осаждения  $f$  принимают равным 1.

Уравнение (1.8) может быть обобщено на случай обеднения суспензии и уменьшения концентрации в объеме суспензии, по мере роста осадка, при фиксированной напряженности электрического поля увеличение массы осадка замедляется и может быть описано следующим выражением [136]:

$$m(t) = m_0(1 - \exp(-t/\tau)), \quad (1.9)$$

где  $m_0$  – исходная масса частиц в суспензии объемом  $V$ ;  $\tau = \frac{V}{f\mu SE}$  – характерное время роста осадка.

Режим осаждения может быть выбран как при постоянном напряжении на электродах, так и при постоянном токе (рисунок 1.11). Из уравнения (1.8) можно сделать вывод о прямой связи между скоростью роста покрытия и напряженностью электрического поля. В случае осаждения при постоянном напряжении напряженность электрического поля в объеме суспензии будет изменяться по мере роста толщины осадка и его экранирующего действия. При осаждении на постоянном токе напряженность электрического поля будет зависеть от проводимости суспензии [122].



**Рисунок 1.11** – Влияние режимов ЭФО на схематичный вид зависимостей массы покрытия от времени осаждения: 1 – постоянный ток и постоянная концентрация суспензии; 2 – постоянный ток и снижение концентрации; 3 – постоянное напряжение и постоянная концентрация; 4 – постоянное напряжение и снижение концентрации

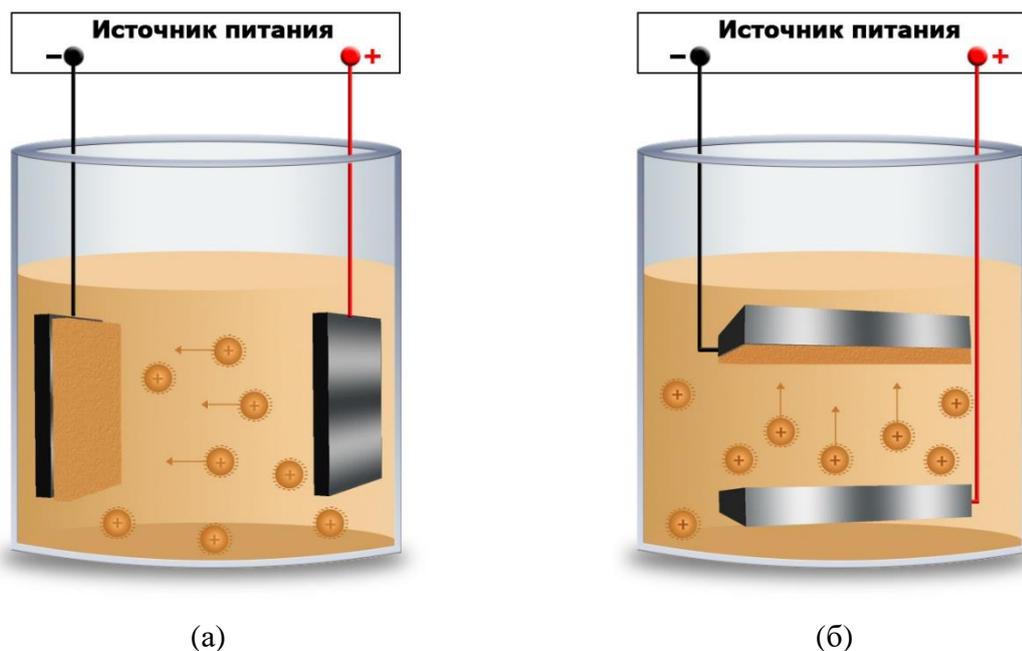
Одним из важных факторов получения однородного покрытия при осаждении является значение диэлектрической проницаемости суспензии  $\epsilon_s$ , которая должна быть больше, чем диэлектрическая проницаемость осадка  $\epsilon_d$  [136, 137]. В случае, когда  $\epsilon_s > \epsilon_d$  происходит сглаживание локальных неоднородностей толщины осадка, тогда как при  $\epsilon_s < \epsilon_d$  неоднородности покрытия будут возрастать, будет происходить возникновение островкового покрытия.

### 1.3 Практическая реализация технологии электрофоретического формирования покрытий

#### 1.3.1 Варианты и схемы ячеек для проведения электрофоретического осаждения

Установка для проведения ЭФО включает в себя следующие основные составные части: регулируемый источник тока (напряжения), емкость с суспензией, электроды (анод, катод) [138, 139]. Тип осаждения - катодное или анодное ЭФО определяется знаком избыточного заряда частиц в суспензии. При положительном избыточном заряде на частицах их движение происходит по направлению к отрицательно заряженному электроду – катоду источника напряжения, что соответствует катодному осаждению и положительному знаку дзета-потенциала частиц в суспензии. Наоборот, при отрицательном

дзета-потенциале частиц в суспензии их движение будет происходить по направлению к аноду, что соответствует анодному осаждению. Наиболее часто подложка, на которую проводится осаждение, размещается на катоде, тем самым реализуется катодное ЭФО. Применяют два основных варианта схем расположения электродов в ячейке для проведения ЭФО: с вертикальным (рисунок 1.12а) и горизонтальным (рисунок 1.12б) расположением электродов.



**Рисунок 1.12** – Схема процесса ЭФО с вертикально расположенными электродами (а), с горизонтально расположенными электродами (б)

При горизонтальном расположении электродов ЭФО может быть реализовано в двух вариантах с осаждением покрытия на верхний электрод (рисунок 1.12б) и с осаждением частиц на нижний электрод (рисунок 1.13). В варианте ячейки с осаждением частиц на верхний электрод (рисунок 1.12б) их движение происходит против силы тяжести, что может влиять на морфологию покрытия и распределение осаждаемых частиц по размерам, поскольку более крупные частицы будут подвержены седиментации, покрытие будет представлено более мелкими частицами [139]. При осаждении на нижний электрод (рисунок 1.13) частицы в суспензии испытывают суммарное действие сил со стороны внешнего электрического поля, а также сил седиментации, покрытие будет состоять из смеси крупных и мелких частиц. Стоит отметить, что расположение электродов в ячейке оказывает влияние на осаждаемую массу.



**Рисунок 1.13** – Изображение ячейки с горизонтальным расположением электродов и осаждением на нижний электрод [140]

ЭФО с плоскими электродами успешно применяется при изготовлении единичных функциональных слоев [141], а также могут быть использованы для электрофоретического осаждения защитных покрытий на детали сложной формы ТОТЭ – интерконнекторы [142]. Для изготовления трубчатых ТОТЭ, в том числе микро- ТОТЭ [143–147], применяют ячейки с цилиндрическим противозлектродом, а осаждение проводят на коаксиально установленный центральный электрод.

### **1.3.2 Технология подготовки устойчивых суспензий для ЭФО электролитных материалов ТОТЭ**

#### **1.3.2.1 Дисперсионная среда для приготовления суспензий**

Устойчивость суспензий в значительной степени определяется применяемой дисперсионной средой. Сольватирующая способность дисперсионной среды обуславливает агрегативную и седиментационную устойчивость частиц в суспензии. Седиментационная устойчивость определяется способностью частиц в суспензии сохранять однородное распределение по всему объему дисперсионной среды. Седиментационная устойчивость в основном определяется размером частиц. Суспензии, состоящие из субмикронных и наночастиц менее подвержены расслоению благодаря Броуновскому движению, тогда как суспензии микроразмерных порошков достаточно быстро расслаиваются с течением времени. Для восстановления однородности суспензий применяют ультразвуковую обработку (УЗО). Агрегативная устойчивость определяется способностью частиц в суспензии сохранять со временем свой дисперсный состав. Агрегативная устойчивость зависит от величины потенциального барьера сил отталкивания между частицами, которые

препятствуют агрегации частиц в суспензии. Известно применение водных суспензий для ЭФО электролитных покрытий ТОТЭ, однако осаждение на постоянном токе в таких суспензиях не является пригодным для получения сплошных покрытий по причине образования пузырьков вследствие интенсивных электрохимических реакций на электродах, поэтому в водной среде применяют переменные и импульсные поля [148–150].

Наиболее часто ЭФО электролитных материалов ТОТЭ проводят в неводных дисперсионных средах таких как спирты, кетоны и их смеси [151–154]. В неводные суспензии могут добавлять воду для увеличения электропроводности среды и улучшения качества покрытий [155–157]. В качестве низших спиртов чаще используют изопропанол ввиду его малой гигроскопичности по сравнению с этанолом, что улучшает воспроизводимость технологии ЭФО. В качестве кетонов чаще всего используют ацетилацетон, который способен к донорно-акцепторному взаимодействию с поверхностью частиц электролитного порошка [157, 158]. Ацетилацетон может применяться для приготовления суспензий как самостоятельная дисперсионная среда, так и в сочетании в различном объемном соотношении со спиртами [138].

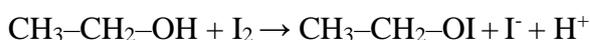
### **1.3.2.2 Регулирование устойчивости суспензий изменением рН дисперсионной среды**

Специфическая адсорбция  $H^+$  ионов на поверхности керамических частиц в суспензии в значительной степени определяют избыточный заряд, формируемый на частицах и величину дзета-потенциала. Таким образом, регулирование рН в суспензии позволяет влиять на значение дзета-потенциала [122]. Для водных суспензий различных порошков таких как GDC, YSZ характерны положительные значения дзета-потенциала при низком значении рН и отрицательные значения дзета-потенциала при высоком значении рН, изменение знака дзета-потенциала происходит в изоэлектрической точке (ИЭТ) [159, 160]. В неводных суспензиях ИЭТ чаще всего не достигается, значение дзета-потенциала при увеличении рН монотонно убывает [151], а иногда наблюдается возрастающий участок [161]. Стоит отметить, что в неводных суспензиях керамических материалов в интервале рН 4-5.8 наблюдается высокое значение дзета-потенциала [151]. Регулирование рН в суспензиях может достигаться применением различных кислот и щелочей, а именно, добавлением соляной кислоты [161], карбоновой кислоты [162], моноэтаноламина (МЕА), триэтаноламина (ТЕА) и 6-амино-1-гексанола (АН) [163].

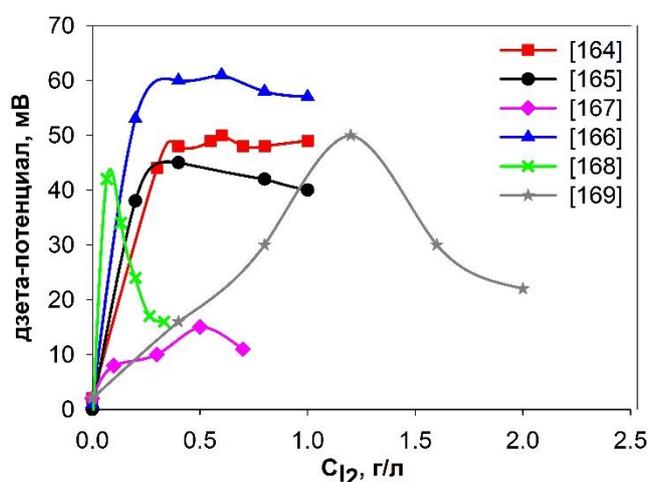
### 1.3.2.3 Влияние добавки молекулярного йода на свойства суспензий

В ряде случаев применяют добавку йода для увеличения дзета-потенциала в неводных дисперсионных средах (спиртах, кетонах). Как отмечают большинство исследователей, добавка йода в суспензию приводит к генерации свободных протонов в результате реакции между йодом и спиртом и/или кетоном, образовавшиеся протоны адсорбируются на поверхности частиц, что увеличивает избыточный положительный заряд частиц и величину положительного дзета-потенциала. Значение рН суспензии сдвигается при этом в кислую сторону.

Возможные типы реакции приведены ниже [164–166]:



Используемая концентрация молекулярного йода, во многих случаях, невысока (0.1 – 0.6 г/л). Значение дзета-потенциала увеличивается при малых концентрациях йода, далее выходит на плато (~ +60 мВ) при концентрации йода более 0.2 г/л. Значение осажденной массы увеличивается при концентрации йода менее 0.6 г/л. При увеличении концентрации йода более 0.6 г/л происходит дальнейшее снижение рН, увеличение концентрации свободных протонов и снижение осажденной массы покрытия [166]. Стоит отметить, что во многих случаях исследователи фиксируют близкое к нулю значение дзета-потенциала в исходных суспензиях (без добавления йода) на основе коммерческих порошков, например, YSZ-Tosoh. Типичные зависимости дзета-потенциала от концентрации йода представлены на [рисунке 1.14](#).



**Рисунок 1.14** – Зависимости дзета-потенциала от концентрации йода в суспензиях YSZ. Данные по литературным источникам - [164], [165], [167], [166], [168], [169]

Согласно типичным зависимостям (рисунок 1.14), при увеличении концентрации йода в суспензии происходит увеличение дзета-потенциала с выходом на плато, а в некоторых случаях - с последующим снижением дзета-потенциала. Образование свободных протонов в суспензии увеличивает её проводимость и плотность тока [166]. Ahmadi и др. выявили изменение дисперсного состава в суспензии YSZ, а именно, увеличение доли мелкой фракции агрегатов при добавлении йода в суспензию [169]. Стоит отметить, что степень влияния добавки йода в суспензию может зависеть от применяемой дисперсионной среды, так например, дзета-потенциал суспензии YSZ уменьшался в соответствии со следующим рядом применяемых сред: ацетон – ацетилацетон – этанол [166].

Типичные зависимости осажденной массы от концентрации йода представлены на рисунке 1.15.

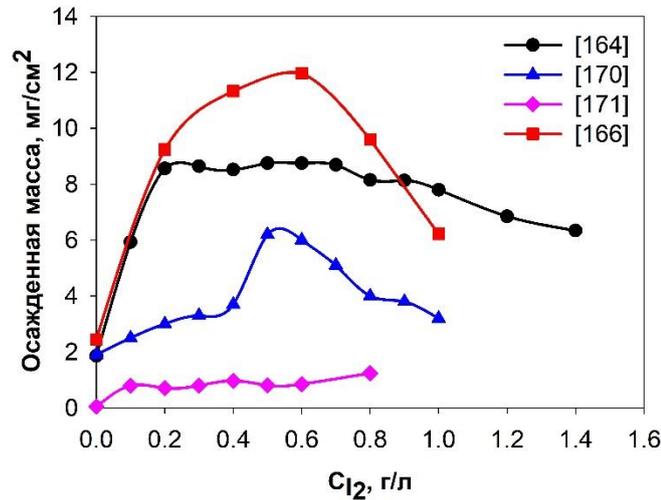


Рисунок 1.15 – Зависимости осажденной массы ЭФО покрытий от концентрации йода в суспензиях на основе электролитов. Данные по литературным источникам - [164], [170], [171], [166]

Известно совместное применение добавки йода и воды для увеличения заряда на частицах, что способствует увеличению массы ЭФО-осадка [171]. В присутствии добавки воды (25 г/л) в суспензию электролита  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$  (LSGM) действие добавки йода на увеличение осажденной массы значительно усиливалось, авторы связывают с усилением генерации протонов в результате реакции йода с ацетоном.

### 1.3.2.4 Применение дисперсантов и полимерных связующих

Отличительной особенностью метода ЭФО от керамических методов, например, литья пленок, трафаретной печати, а также коллоидных методов – окунания (dip-coating), центрифугирования (spin-coating) является минимальное использование полимерных связующих, что может быть связано с реологическими особенностями растекания суспензии или шликера в случаях применения коллоидных и керамических методов. Фактор внешнего электрического поля в случае метода ЭФО позволяет улучшить однородность и плотность покрытий до значений, характерных для прессованных образцов [172]. Применяют небольшое количество вносимых дисперсантов (0.01 - 2.5 г/л) в суспензии для улучшения устойчивости суспензий и повышения качества покрытий. В качестве дисперсантов используют полиакрилат аммония, Darvan 821-A в водной среде [173], полиэтиленимин в среде этанола [174], фосфатный эфир в неводной среде ацетилацетона, этанола и ацетона [175].

Сушка покрытий может сопровождаться их растрескиванием, решение данной проблемы достигается применением полимерных связующих (полимерных модификаторов), вносимых в суспензию на этапе её приготовления. В наибольшей степени растрескивание покрытий возникает при применении суспензий на основе нанопорошков [176]. Полимерные макромолекулы адсорбируются на поверхности частиц в суспензии, разрушая при этом сольватный слой, в этом случае полимер играет роль связующего и предотвращает растрескивание покрытий.

Известно применение полимерных связующих, добавляемых в суспензию, таких как полиакриловая кислота, поливинилбутираль (ПВБ), полиэтиленимин (ПЭИ), поливинилацетат, сополимеры акриловая кислота-акрилат и акрилат-акриламид [174–178]. Также отмечается, что некоторые полимерные связующие могут выполнять роль дисперсантов, например, полиэтиленимин. Для водных суспензий часто применяют полимерное связующее - поливиниловый спирт (ПВА) [179, 180].

## 1.4 Применение метода ЭФО при формировании ячеек ТОТЭ

### 1.4.1 Электролитные мембраны высокотемпературных ТОТЭ на основе $ZrO_2$

Первые работы по применению электрофоретического осаждения в технологии ТОТЭ были проведены группой Ishihara и др. для нанесения слоя твердого электролита YSZ на пористых анодных и катодных подложках [157, 164]. Группой Ishihara были получены плотные слои YSZ толщиной ~5 мкм на пористом аноде  $NiO-Zr(Ca)O_2$  при спекании при

температуре 1375 °С, 1 ч [157]. В работе было отмечено возникновение сквозных пор в покрытии по причине влияния пористой структуры подложки. Данная проблема нашла своё решение путем применения циклического ЭФО, при котором проводили несколько циклов (до семи) осаждение-спекание. Было отмечено увеличение значения НРЦ и мощности ячейки при увеличении количества циклов осаждение-спекания. Максимальное значение НРЦ составило 1.03 В при температуре 1000 °С, а максимальная удельная мощность – 1.84 Вт/см<sup>2</sup> при 1000 °С. Необходимо отметить, что теоретическое значение потенциала Нернста (1.11 В) не было достигнуто.

В дальнейшей работе Ishihara и др. [164] рассматривалось проведение шести и более циклов осаждение-спекание при различных температурах спекания слоя YSZ на пористой катодной подложке La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> (LSM) для получения плотных покрытий толщиной до 15 мкм. По результатам тестирования ячеек YSZ/LSM (при шести циклах осаждение-спекание) в режиме ТОТЭ при температуре 1000 °С было показано, что при недостаточной температуре спекания покрытия YSZ (при температуре спекания менее 1255 °С) значение НРЦ не превышает 0.7 В, тогда как увеличение температуры спекания до ~1275 °С повышает НРЦ до значения ~1.0 В (максимальная удельная мощность 1.5 Вт/см<sup>2</sup>), а дальнейшее увеличение температуры спекания снижает НРЦ ввиду образования вторичной фазы La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

В работе группы М. Liu [166, 181] были получены плотные пленки YSZ толщиной 10 мкм на пористых подложках LSM и LSM-YSZ при совместном спекании при температуре 1250 °С, 2 ч. Характерной особенностью данной работы было применение одного цикла ЭФО, при котором удалось получить плотные пленки электролита YSZ при последующем спекании. Совместная усадка пленки электролита YSZ и катодной подложки способствовала уплотнению нанесенного электролитного слоя при проведении спекания, примененная катодная подложка была предварительно спечена при температуре 700 °С.

В работе группы Basu [182] исследовали возможности модификации поверхности катодных пористых трубчатых элементов LSM слоем углерода путем пиролизического разложения пропилена (CVD осаждение). Осаждение углерода на трубчатые элементы LSM проводили с целью улучшения однородности проводящих свойств подложки. Однако было показано, что значение проводимости подложки при этом снижается. С помощью метода ЭФО были получены плотные спеченные пленки при температуре спекания 1350 °С, однако в ряде случаев происходило растрескивание покрытия в зависимости от режимов CVD осаждения углерода. В работе [144] применяли напыление графита на трубчатые элементы LSM для получения проводящего покрытия, которое улучшает однородность проводящих свойств пористой подложки. Были отмечены такие потенциальные преимущества

выгораемых покрытий углерода, как улучшение качество пленки YSZ, уменьшение влияния рассогласования усадки пленки и подложки при спекании покрытия.

Несмотря на такое преимущество катодных подложек как их проводимость при комнатной температуре в условиях ЭФО, получили развитие исследования по применению метода ЭФО электролитных покрытий на несущих керметных анодных подложках, что было обусловлено возможностью проведения спекания слоя электролита при более высокой температуре за счет уменьшения взаимодействия электролита и материала анода при спекании и более низкой деградации пористой структуры анода. Возможность проведения прямого ЭФО слоя YSZ на анодных подложках NiO-YSZ с пористостью более 70 % была отмечена в работе группы Vesra [183], в которой был предложен механизм переноса заряда при осаждении пленки электролита через пористую структуру подложки, которая заполнена суспензией. Подложки NiO-YSZ были предварительно спечены при температуре 1000 °С, 4 часа. Была получена пленка YSZ толщиной 40 мкм на пористом аноде NiO-YSZ при спекании при температуре 1400 °С, 2 ч. В режиме ТОТЭ значение НРЦ составило 0.97 В при температуре 650 °С, максимальная удельная мощность – 263.8 мВт/см<sup>2</sup> при 850 °С.

Дальнейшие работы группы Vasu были сфокусированы на формировании слоя YSZ на пористых непроводящих анодных подложках NiO-YSZ [155]. Была показана возможность применения анодных подложек с пористостью ~50 %, предварительно спеченных при невысоких температурах (1000-1250 °С). Das и Vasu отметили влияние толщины подложки на однородность получаемых покрытий [184]. Однородные и сплошные покрытия могут быть получены при осаждении на подложку толщиной до 1 мм. Влияние толщины подложки может быть связано с неравномерным распределением напряженности электрического поля в случае увеличения толщины подложки более 1 мм. В дальнейшем группой Vasu [185] была показана возможность получения тонких ~3 мкм пленок YSZ с применением центрифугированной суспензии (5000 об/мин, 5 мин) и помола порошка в планетарной мельнице в среде изопропанола с добавлением фосфатного эфира. Спекание пленки YSZ было проведено при температуре 1200 °С, 2 ч. Были достигнуты следующие характеристики ячейки ТОТЭ: НРЦ - 1.05 В при 800 °С, максимальная удельная мощность – 0.6 Вт/см<sup>2</sup> при 700 °С.

Из литературы известно применение проводящих подслоев на поверхности непроводящих подложек для осуществления процесса ЭФО основного слоя электролита. Для этой цели применяли нанесение графита на фронтальную сторону пористой подложки NiO-YSZ методом спрей-распыления [186]. Было отмечено, что выгорание слоя графита толщиной порядка 1 мкм сопровождается частичным отслоением нанесенной пленки

электролита YSZ при проведении спекания при температуре 1350 °С, 2 ч. Для нанесения проводящего подслоя графита на анодную подложку применяли метод окрашивания [187, 188]. Применение ЭФО электролита YSZ на восстановленные керметные аноды применяли в работах [174, 189, 190], что обеспечивало появление электрической проводимости анодной подложки для последующего проведения ЭФО слоя электролита.

#### 1.4.2 Электролитные мембраны среднетемпературных ТОТЭ на основе $\text{CeO}_2$

В работе Nakayama и Miyayama [191] применяли ЭФО слоя SDC на керметную подложку NiO-SDC с углеродным наполнителем с последующим со-спеканием при температуре 1400 °С, 25 ч. Была получена пленка SDC толщиной ~8 мкм. Совместимость усадки пленки и подложки при со-спекании регулировали количеством внесенного углерода в подложку и размером частиц порошка кермета. Было выбрано оптимальное содержание углерода 9 масс. % при размере частиц NiO-SDC 49 нм. Максимальная мощность составила 161, 281 и 272 мВт/см<sup>2</sup> при температуре 500, 600 и 700 °С, соответственно. Значение НРЦ составило ~0.7 В (500-700 °С).

В работе Ichiboshi и др. [192] получали однослойные покрытия SDC на керметных подложках NiO-SDC с добавлением графита до достижения соотношения порошка кермета и графита Ni-SDC/C-50/50 масс. %. После спекания при температуре 1600 °С, 10 ч была получена пленка SDC толщиной ~20 мкм. Покрытие SDC содержало поры и трещины, ввиду этого достигнутые удельные мощности были невысокими - 60.6 мВт/см<sup>2</sup>, 71.3 мВт/см<sup>2</sup> и 99.0 мВт/см<sup>2</sup> при температурах 700, 800 и 900 °С, соответственно. Значение НРЦ составляло 0.63 В при температуре 700 °С.

В работе Cheng и др. [193] проводили формирование электролитного слоя SDC на подложках NiO-SDC для получения однокамерной ячейки ТОТЭ для функционирования в смеси метан-воздух. Авторы подобрали состав суспензии SDC (концентрация 5 г/л, размер частиц порошка 248 нм) и получили пленку SDC толщиной 18 мкм при спекании при температуре 1350 °С, 12 ч. При тестировании однокамерного элемента были получены значения удельной мощности 0.155 Вт/см<sup>2</sup> при температуре 500 °С, значение НРЦ составило 0.92 В. Авторы полагали, что при осаждении из менее концентрированной суспензии 5 г/л вместо 10 г/л получается более плотная упаковка частиц в покрытии, что улучшает характеристики и производительность полученной ячейки ТОТЭ.

Существенное улучшение спекаемости пленки электролита на основе GDC было показано в работе Yamamoto и др. [194] с использованием наночастиц GDC кубической формы, полученных методом гидротермального синтеза. ЭФО проводили на

предварительно спеченный пористый катод  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.95}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) при температуре 1100 °С, 2 часа. Использовали сложный состав водной суспензии GDC для проведения ЭФО (напряжение 100 В, 2 мин), а именно, добавляли дисперсант – полиакрилат аммония, связующее - метилцеллюлоза, пластификатор – полиэтилен гликоль, пеногаситель – 1-октанол (для подавления образования пузырьков). Была получена пленка GDC толщиной 1 мкм при спекании при температуре 1000 °С, 2 ч.

В работах группы Liu и др. [129, 195] применяли осаждение в переменных полях для улучшения качества покрытий и адгезии их к подложке. В работе [129] проводили синтез проводящего полимера – полипиррола (PPy) на непроводящей поверхности YSZ электролита, нанесенного на подложку NiO-YSZ (предспекана при температуре 1250 °С, 2 ч), затем проводили ЭФО слоя GDC. Был получен двухслойный электролит YSZ (10 мкм)/GDC (6 мкм) при спекании при температуре 1250 °С, 4 ч. Понижение температуры спекания авторам удалось получить внесением спекающей добавки в количестве 2 мол. %  $\text{FeO}_{1.5}$ . Получены высокие значения НРЦ – 1.1 В и максимальной удельной мощности: 0.31 Вт/см<sup>2</sup> (650 °С); 0.52 Вт/см<sup>2</sup> (700 °С); 0.75 Вт/см<sup>2</sup> (750 °С); 0.99 Вт/см<sup>2</sup> (800 °С). Авторы связывают улучшение плотности покрытий со снижением генерации молекулярного водорода вблизи подложки по причине применения ЭФО в переменных импульсных полях.

Возможности получения двухслойных электролитов YSZ/SDC на предспеканных пористых анодных подложках NiO-YSZ при температуре 900 °С были показаны в работе Matsuda и др. [196]. В данной работе удалось избежать расслоение двуслойного электролита при спекании (1400 °С) за счет осаждения тонкого слоя SDC (1 мкм) на предварительно полученный слой YSZ (4 мкм). Была достигнута удельная мощность 0.61 Вт/см<sup>2</sup> (700 °С) и высокое значение НРЦ – 1.1 В (700 °С).

Трехслойный электролит GDC/LSGM/GDC (LSGM -  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ) был получен в работе Suzuki и др. с толщиной слоев ~15 мкм на пористой анодной подложке NiO-YSZ с применением проводящего подслоя полипиррола [197]. Несмотря на высокое значение НРЦ (1.112 В при температуре 600 °С), достигнутая мощность была очень низкой – 11 мВт/см<sup>2</sup> при температуре 800 °С, что авторы связывают с образованием вторичных фаз при взаимодействии GDC и LSGM в ходе спекания.

### **1.4.3 Протонпроводящие электролитные мембраны среднетемпературных ТОТЭ на основе $\text{BaCeO}_3$ и $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$**

Применение ЭФО слоя электролита допированного иттрием церата бария  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (BCY10) на неспеканных анодных подложках NiO-BCY10 с графитом было

описано в работах группы Zunic и Traversa [198–200], в которых проводили совместное спекание слоя электролита и анода при 1550 °С, 2 ч. Толщина электролита ВСУ10 после спекания составила 9.5 мкм. Было получено значение НРЦ - 1.05 В (700 °С), максимальная удельная мощность - 0.296 Вт/см<sup>2</sup> (700°С) [200]. Авторами было подтверждено сохранение пористой структуры анода после проведения спекания при высокой температуре (1550 °С). Как было показано в работе Zunic [198] при различном напряжении осаждения (30 В-60 В, 1 мин) толщина покрытия изменялась от 5.2 до 9.5 мкм, тем самым для получения сплошных плотных покрытий авторами было выбрано осаждение при напряжении 60 В, 1 мин.

Применение метилэтилкетона с добавлением полиакриловой кислоты для приготовления суспензий на основе порошка ВСУ10 рассмотрено в работе Argiris и др. [201]. Было показано, что при увеличении количества полиакриловой кислоты до 0.4 масс. % происходил рост отрицательных значений дзета-потенциала до значения около -40 мВ. Были получены пленки электролита ВСУ10 толщиной 20 мкм на восстановленных керметных подложках.

В работе Itagaki и др. [202] были получены тонкие слои твердого электролита ВаСe<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (ВСУ20) толщиной 9.2 мкм при осаждении и последующем спекании (1450 °С) на неспеченных анодных подложках NiO-ВСУ с добавлением графита. Достигнутая удельная мощность была не высокой и составляла 74.2 мВт/см<sup>2</sup> при 600 °С. Значение НРЦ составляло 0.941 В при 600 °С. Авторы связывают низкое значение мощности с высоким вкладом поляризационного сопротивления.

В работе Choudhary и др. исследовали формирование пленок перспективного электролитного материала церато-цирконата бария ВаZr<sub>0.4</sub>Ce<sub>0.4</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (ВЗСУ) на непроводящих пористых анодах NiO-ВЗСУ (пористость 42.4 %), предварительно спеченных при 1100 °С, 2 часа [203]. ЭФО электролита ВЗСУ проводили из суспензии на основе этанола при напряжении 70 В, 2 мин. Спекание пленки ВЗСУ толщиной ~ 13 мкм проводили при температуре 1500 °С, 2 часа. Отмечено снижение пористости анода до значения 19.31 % после проведения спекания при 1500 °С.

### 1.5 Заключение по обзору литературы

Из литературного обзора можно сделать выводы об основных актуальных тенденциях в области создания ТОТЭ и применяемых при этом технологиях. В настоящее время обозначилось направление по созданию среднетемпературных ТОТЭ, функционирующих при температурах 400-750 °С, что позволяет значительно снизить

процессы деградации, характерные для высокотемпературных электрохимических устройств. С другой стороны, переход в среднетемпературный интервал работы ячеек ТОТЭ резко снижает величину ионной проводимости традиционно применяемого электролита YSZ и увеличивает поляризационные потери на электродах ТОТЭ. Для решения проблемы работоспособности среднетемпературных ТОТЭ сформировались различные тенденции, связанные с поиском электролитных материалов с высокой ионной проводимостью, оптимизацией интерфейсной области электрод-электролит и повышением электрохимической активности электродов. К перспективным электролитным материалам среднетемпературных ТОТЭ следует отнести допированный  $\text{CeO}_2$  и протонпроводящие электролиты на основе  $\text{BaCeO}_3$  и  $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})\text{O}_3$ , которые находят свое применение как в однослойных, так и в многослойных электролитных мембранах при формировании барьерных покрытий для решения проблемы совместимости материалов и снижения электронной проводимости электролитной мембраны. Данные литературного обзора показывают актуальность работ в области среднетемпературных ТОТЭ по созданию двуслойных электролитных мембран на основе  $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})\text{O}_3/\text{CeO}_2$ ,  $\text{CeO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ , содержащих барьерные слои.

Вместе с тем, применение тонкопленочных технологий при формировании электролитных мембран позволяет снизить омические потери в слое электролита, что определяет актуальность применения метода ЭФО для формирования слоев электролита. Метод ЭФО позволяет проводить формирование покрытий в широком диапазоне толщин от единиц до десятков микрометров на подложках как плоской формы для планарных ТОТЭ, так и на цилиндрических поверхностях для трубчатых ТОТЭ. Метод ЭФО может быть адаптирован не только для осаждения покрытий на проводящих катодных подложках, но и для осаждения слоя твердого электролита на пористых анодных подложках методом прямого ЭФО, а также с применением проводящего полимера - полипиррола, либо иных проводящих подслоев. Актуальность метода ЭФО, как показал обзор литературы, заключается в возможности гибкого формирования тонкопленочных слоев твердого электролита в составе однослойных и многослойных электролитных мембран различного дизайна – на несущих катодных и анодных подложках, а также на несущем электролите.

Для протонпроводящих электролитов характерна технологическая сложность получения плотных спеченных электролитных мембран, что часто требует применения высоких температур до  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ , что сопровождается необратимой деградацией пористой структуры несущих электродов. Перераспределение катионов при высокотемпературном спекании между отдельными слоями различного фазового состава в структуре ТОТЭ является значительной проблемой, которая особенно остро стоит в случае тонкопленочных

покрытий. Анализ существующих проблем и выявление закономерностей изменения микроструктуры, состава, совместной усадки, диффузионного перераспределения элементов пленки и подложки для решения проблемы совместимости материалов при проведении спекания является важной для всего спектра керамических технологий, и также актуально при применении метода ЭФО.

Расширение возможностей метода ЭФО при применении непроводящих подложек может быть достигнуто за счет формирования выгораемых пленок на основе полипиррола, либо графита, однако невозпроизводимость толщины нанесенного выгораемого подслоя в ряде работ сопровождалась отслоением электролита при проведении спекания. Для метода ЭФО в технологии ТОТЭ характерно осаждение покрытий на пористую подложку и ее последующее спекание, при этом пористая структура подложки затрудняет получение однородного сплошного слоя электролита, особенно в случае применения нанопорошков. С этой точки зрения, представляет интерес применение микроразмерных порошков для получения необходимой толщины сплошной электролитной мембраны. С другой стороны, суспензии микроразмерных частиц требуют разработки подходов к их стабилизации для успешного применения в технологии ЭФО. Представляет интерес такой метод модификации неводных суспензии как внесение молекулярного йода. Для практического применения данного метода необходим анализ фундаментальных механизмов изменения электрокинетических свойств суспензий, проводимости, морфологии и толщины покрытий в зависимости от доли внесенного йода.

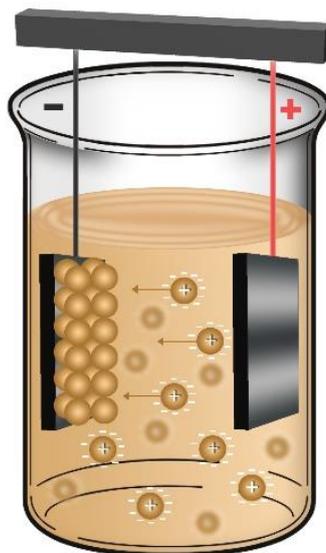
На основании анализа данных литературного обзора была поставлена **цель** работы и определены **задачи**, которые представлены во **Введении**.

## ГЛАВА 2

### МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

#### 2.1 Методика проведения электрофоретического осаждения

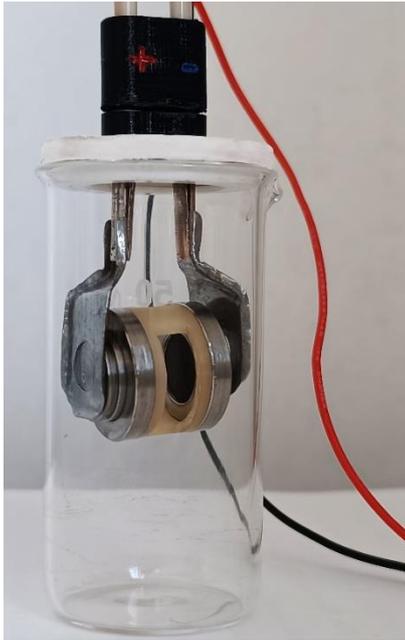
Осаждение покрытий с применением процесса ЭФО проводили на электроды, помещенные в суспензию в соответствии с [рисунком 2.1](#).



[Рисунок 2.1](#) – Схема ячейки для проведения процесса ЭФО

Для проведения ЭФО покрытий применяли специализированную установку, в состав которой входила ячейка ЭФО с установленными электродами, источник питания с электронным блоком формирования стабилизированного напряжения и компьютерным управлением.

*Ячейка ЭФО с установленными электродами*



(a)



(б)

Рисунок 2.2 – (а) Собранная ячейка ЭФО с электродами; (б) электроды ячейки ЭФО

Основой ячейки для проведения ЭФО (рисунок 2.2) являются два электрода (нержавеющая сталь) площадью  $1 \text{ см}^2$ , с присоединенными токоподводами от источника питания. Электроды установлены на фторопластовом изоляторе. На рабочем электроде проводится закрепление подложки площадью до  $1 \text{ см}^2$ . Противозлектрод площадью  $1 \text{ см}^2$  размещен на изоляторе на расстоянии 1 см от рабочего электрода. В изоляторе предусмотрены пазы для доступа суспензии к рабочей области при проведении осаждения. Собранная ячейка ЭФО размещается в емкости с суспензией для проведения процесса осаждения.

#### *Электронный блок*

Изображения внешнего вида электронного блока питания представлены на [рисунке 2.3](#) и [рисунке 2.4](#).



Рисунок 2.3 – Лицевая панель электронного блока питания

Лицевая панель электронного блока содержит клеммы для подключения нагрузки - питания электродов в ячейке ЭФО, переключатель включения питания, световой индикатор включения и разъёмы для подключения датчиков температуры.



Рисунок 2.4 – Обратная сторона электронного блока питания

На задней панели блока находится разъем подключения электропитания (220 В, 50 Гц) и COM-разъем для соединения с компьютером.

Управление электронным блоком осуществляется при помощи компьютерной программы er2.exe, в главном окне которой проводится установка необходимого режима ЭФО – напряжения или тока (рисунок 2.5).

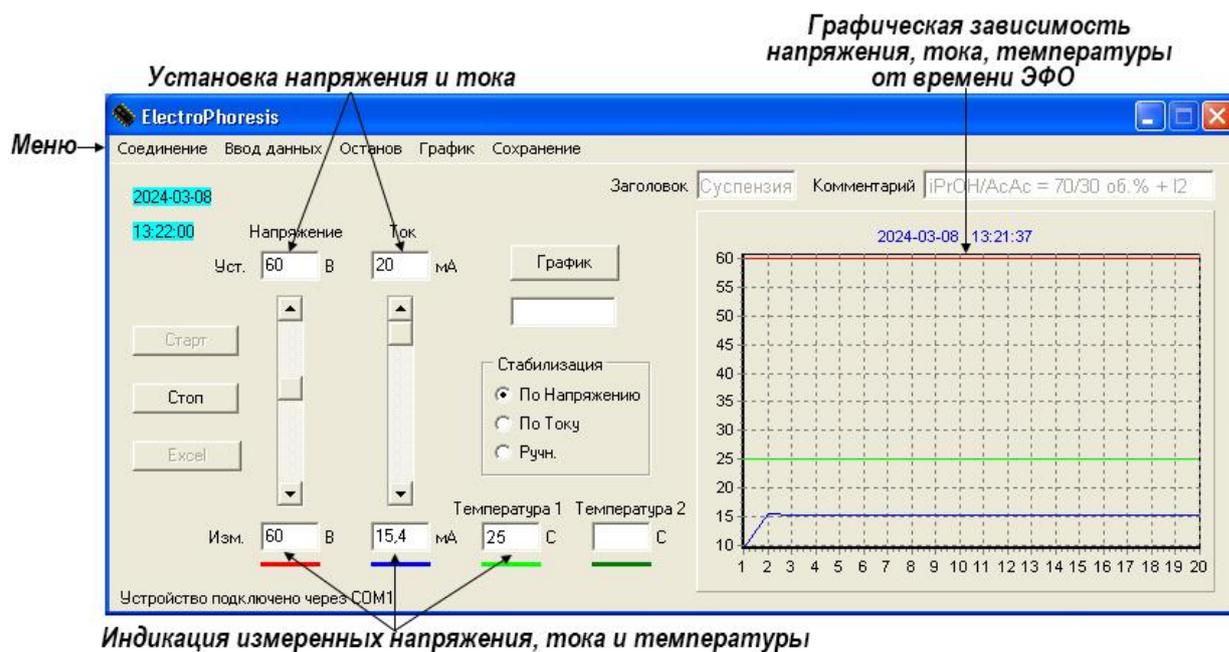


Рисунок 2.5 – Вид главного окна управляющей программы er2.exe

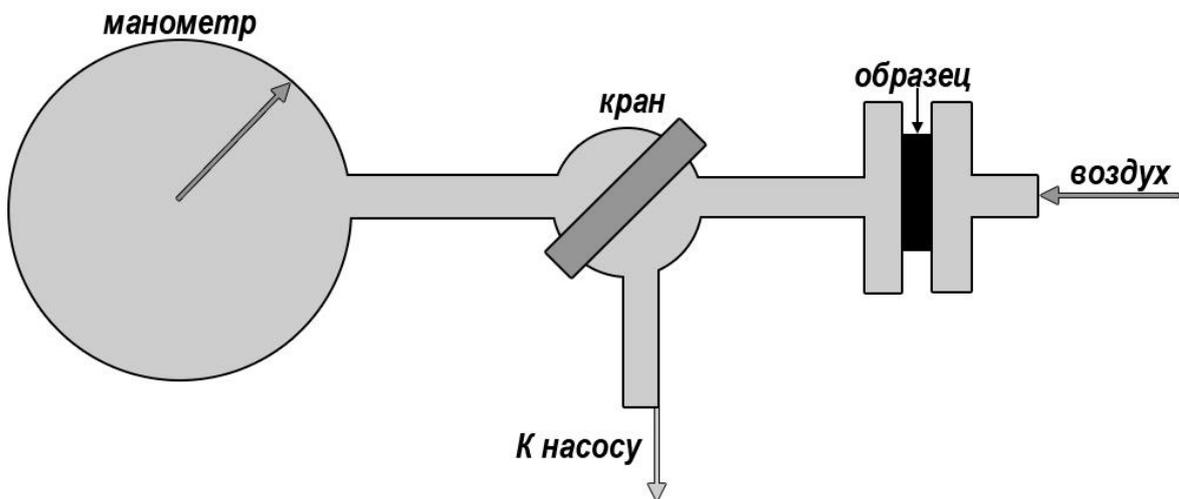
Визуализация напряжения, тока и температуры производится в программном окне программы. Отображаемые графики показывают измеренные зависимости параметров напряжения (В), тока (мА), температуры (°C) от времени (с). Масштабирование графиков производится автоматически. Измеренные данные сохраняются в отдельном текстовом файле. ЭФО проводили в ИЭФ УрО РАН.

## 2.2 Методика определения коэффициентов газопроницаемости

Измерение газопроницаемости пористых катодных подложек производится на специализированной установке, разработанной в ИЭФ УрО РАН. Применяемая методика определения газопроницаемости основана на ГОСТ 11573-98 (ИСО 8841-91) «Изделия огнеупорные. Метод определения коэффициента газопроницаемости» [204], в основу которого положен закон Дарси для фильтрации [205] газа через пористый материал:

$$v = \frac{K \Delta P}{\eta h}, \quad (2.1)$$

где  $v$  – объемная скорость переноса среды через пористый материал по отношению к поперечному сечению,  $\eta$  – вязкость среды,  $\Delta P$  – перепад значений давления на образце пористого материала,  $h$  – толщина пористого материала,  $K$  – значение коэффициента газопроницаемости. Закон Дарси аналогичен закону диффузии Фика, а коэффициент газопроницаемости соответствует эффективному коэффициенту диффузии газа через пористый материал. Размерность коэффициента -  $\text{м}^2$  в системе СИ, для малых значений газопроницаемости используют единицы измерения  $\text{мкм}^2$ , называемые - «дарси». Согласно ГОСТ 11573-98 [204], при определении коэффициента газопроницаемости измеряют перепад давления на образце пористого материала при определенной скорости потока фильтруемого газа (не менее трех различных значений). Схема разработанной лабораторной установки по определению коэффициента газопроницаемости представлена на [рисунке 2.6](#).



[Рисунок 2.6](#) – Схема лабораторной установки по измерению коэффициента газопроницаемости пористых подложек ТОТЭ

При проведении измерений насос создает разрежение до  $P \sim 100$  мм рт. ст. в манометре, далее кран переключает газовую магистраль на образец, что приводит к натеканию атмосферного воздуха через пористую подложку в манометр и давление в манометре постепенно увеличивается. Скорость изменения давления в манометре связана с величиной объемной скорости натекания газа через пористый образец:

$$v = \frac{\Delta P \cdot V_M}{\Delta t \cdot S \cdot P_{\text{атм}}}, \quad (2.2)$$

где  $V_M$  – объем манометра,  $S$  – площадь подложки,  $\Delta P$  – значение изменения давления в манометре в течение времени  $\Delta t$ ,  $P_{\text{атм}}$  – величина атмосферного давления.

При проведении измерений происходит снижение перепада давления и уменьшение скорости натекания газа, что позволяет определить коэффициент газопроницаемости на основании кинетики снижения разрежения в манометре, которая является экспоненциальной согласно формуле:

$$\Delta P = \Delta P_{\text{нач}} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (2.3)$$

где  $\tau$  – характерное время спада разрежения в манометре,  $\Delta P_{\text{нач}}$  – начальное значение перепада давления.

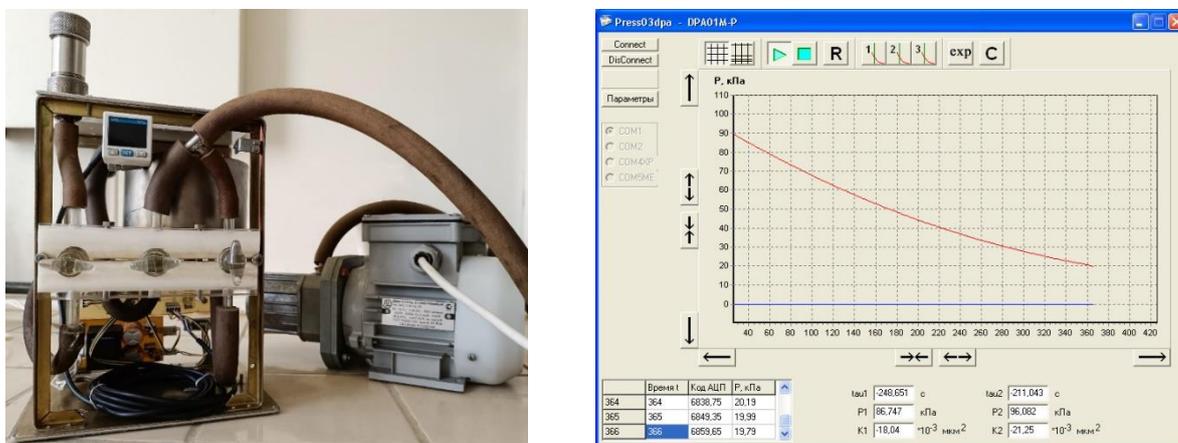
Коэффициент газопроницаемости  $K$  определяется выражением:

$$K = \frac{1}{\tau} \frac{\eta \cdot h \cdot V_M}{S \cdot P_{\text{атм}}} \quad (2.4)$$

Характерные значения параметров в [уравнении \(2.4\)](#) имеют значения:

$V_M=485 \text{ см}^3$ ;  $S=0.2 \text{ см}^2$ ;  $P_{\text{атм}}=10^5 \text{ Па}$ ;  $\eta=1.8 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}$  (воздух при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ),  $h=1-2 \text{ мм}$ .

Внешний вид разработанной установки для проведения измерений газопроницаемости и кривая характерного спада давления представлены на [рисунке 2.7](#). Измерения были проведены в ИЭФ УрО РАН.



**Рисунок 2.7** – Внешний вид установки для проведения измерений коэффициента газопроницаемости и кривая характерного спада давления

### 2.3 Методика измерений дзета-потенциала электроакустическим методом

Измерения дзета-потенциала проводили при помощи анализатора DT-300 (Dispersion Technologies, США), в состав которого входит блок управления, система

автоматического титрования (рисунок 2.8а) и измерительный зонд (рисунок 2.8б) для определения дзета-потенциала электроакустическим методом [99].

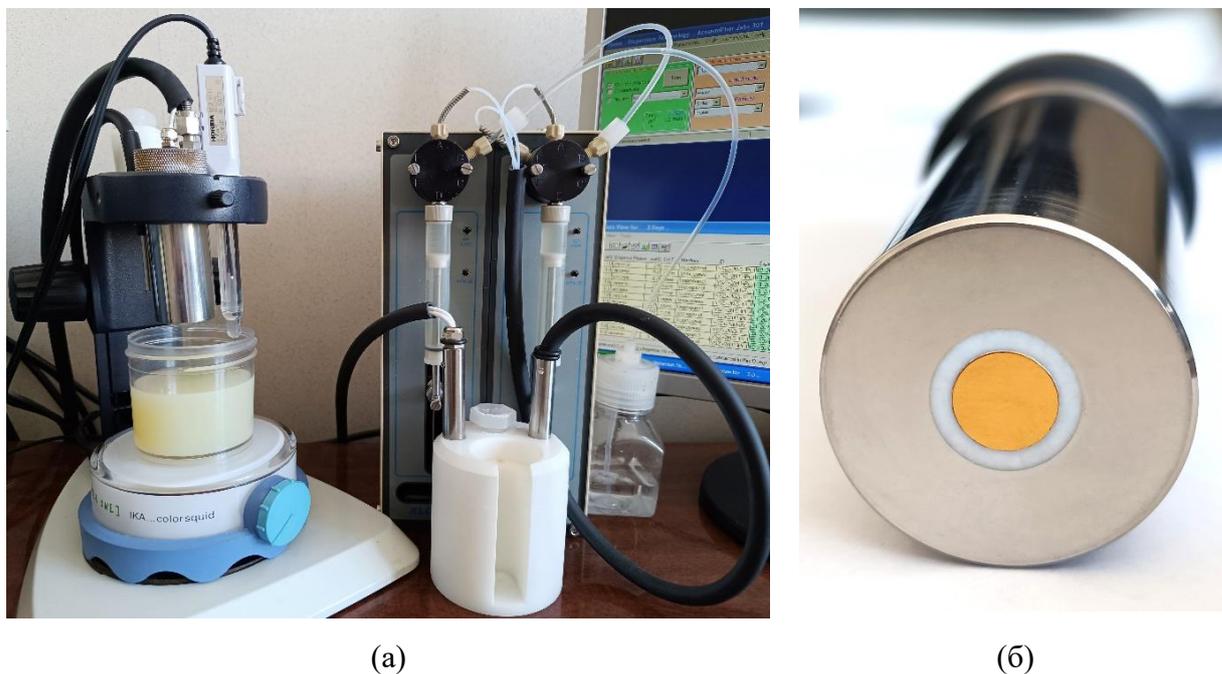


Рисунок 2.8 – Анализатор DT-300 (Dispersion Technologies): (а) установка для проведения титрования, (б) измерительный зонд

Принцип проведения измерений дзета-потенциала электроакустическим методом схематично изображен на рисунке 2.9. Измерительный зонд погружается в суспензию. Блок управления формирует высокочастотный импульс напряжения, подаваемый на пьезопреобразователь, размещенный в измерительном зонде, который излучает ультразвуковую волну в суспензии. Под действием ультразвуковой волны частицы дисперсной фазы в суспензии испытывают колебания относительно своих сольватных оболочек, происходит смещение диффузной и плотной части ДЭС. В результате акустических колебаний в суспензии возникает переменный электрический сигнал, который регистрируется измерительным зондом и обрабатывается блоком управления. Анализ измеренного электрического сигнала производится при помощи специализированного программного обеспечения.

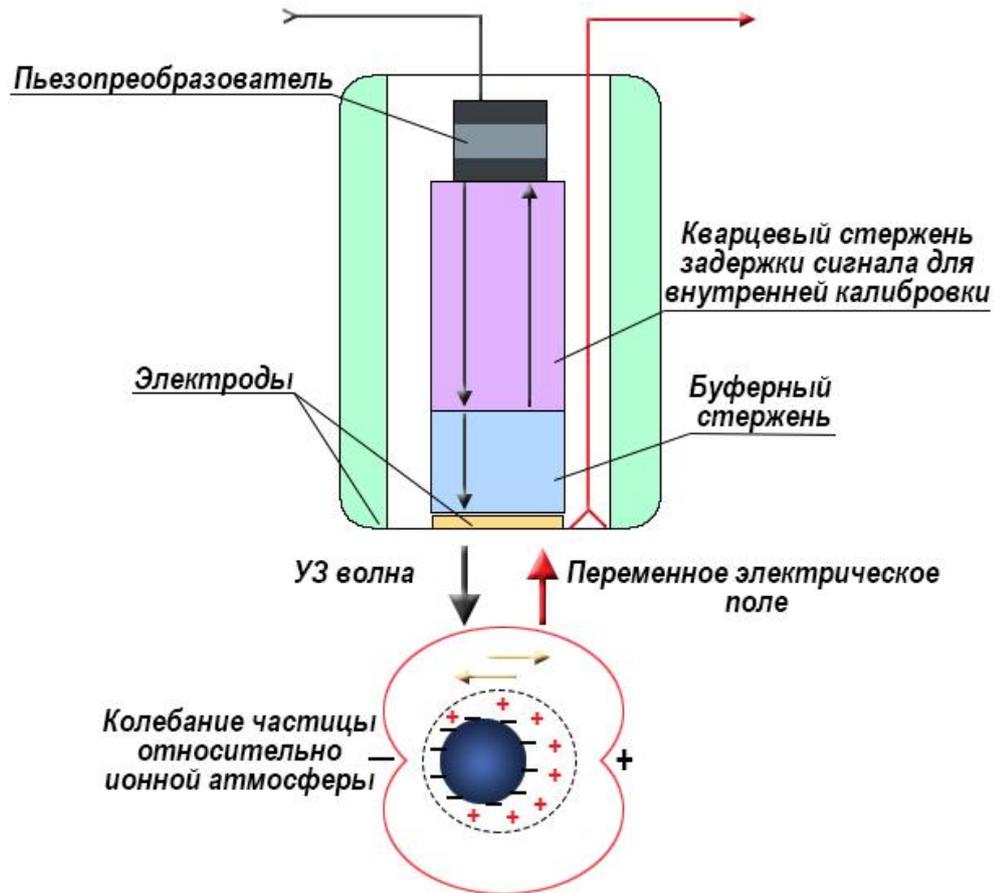


Рисунок 2.9 – Схема принципа работы анализатора дзета-потенциала DT-300

При проведении измерений дзета-потенциала имеется возможность активирования автоматической титровальной установки с заполнением дозатора и активацией бюретки. Перед измерениями дзета-потенциала проводится калибровка измерительного зонда в стандартной 10 % суспензии оксида кремния Silica Ludox в 0.01 М КСl: размер частиц  $28 \pm 5$  нм, дзета-потенциал равен  $(-38 \pm 1)$  мВ. При измерении рН проводится калибровка стеклянного комбинированного хлорсеребряного электрода с применением стандартных буферных растворов: фталатный (рН = 4.01), фосфатный (рН = 7.00), боратный (рН = 9.18). После проведения калибровки анализатора исследуемую суспензию концентрацией не менее 1 масс. % помещают на магнитную мешалку в емкости объемом ~100-200 мл, погружают в нее измерительный зонд для определения дзета-потенциала, температурный датчик, стеклянный рН-электрод. В программе анализа измерений дзета-потенциала задают данные о суспензии: плотность и весовую концентрацию дисперсной фазы, которая автоматически пересчитывается в объемную концентрацию, приблизительное значение размера частиц, вязкость и диэлектрическую проницаемость дисперсионной среды. При проведении титрования задают диапазон титрования, максимальное и минимальное значение рН и количество измерительных точек в интервале. При проведении титрования

дозатор автоматически добавляет растворы щелочи или кислоты в суспензию для установления заданного значения рН, что позволяет получить кривую потенциометрического титрования суспензии; анализатор фиксирует значение дзета-потенциала при заданном рН при прохождении всего интервала значений рН.

Измерения дзета-потенциала были проведены в ИЭФ УрО РАН.

#### **2.4 Анализ суспензий методом динамического рассеяния света**

Измерения размеров частиц в суспензии проводили с применением метода динамического рассеяния света [206] на анализаторе ZetaPlus (Brookhaven, США). Применяемый метод основан на измерении корреляции интенсивности рассеянного света (числа фотонов) в различные моменты времени при рассеянии их диспергированными в жидкости частицами. При проведении анализа полученной корреляционной функции от времени метод позволяет получить значение среднего эффективного гидродинамического размера частиц, а также распределение частиц по размерам. Измерения проводили на кафедре органической химии и высокомолекулярных соединений в УрФУ.

#### **2.5 Определение удельной поверхности порошковых материалов**

Определение удельной поверхности нано- и микроразмерных порошков проводили методом низкотемпературной сорбции паров азота (метод БЭТ - Брунауэра, Эммета, Теллера). Для изучения удельной поверхности применяли анализаторы TriStar 3000 (Micromeritics, США) и SORBI N 4.1 (Meta, Россия). Измерения проводили в ИЭФ УрО РАН и ИВТЭ УрО РАН.

#### **2.6 Термический анализ порошковых материалов**

Термический анализ порошков проводили с помощью прибора синхронного термического анализа STA 409 PC Luxx (NETZSCH, Германия), совмещенного с масс-спектрометром QMS 403 C. Исследования проводили в ИЭФ УрО РАН.

## **2.7 Элементный анализ порошковых материалов**

Исследование элементного состава порошков проводили с помощью оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой OPTIMA 4300 DV (Perkin Elmer, США). Исследования проводили в ИВТЭ УрО РАН.

## **2.8 Электронная микроскопия**

Для исследования микроструктуры поверхности и поперечных сколов покрытий, электродных подложек в работе применяли электронный микроскоп LEO 982 (Karl-Zeiss, Германия), а также электронный микроскоп Mira 3 LMU (Tescan, Чехия), JSM-6390 LA (JEOL, Япония). Микроскопы оснащены системой энергодисперсионного рентгеновского (EDX) микроанализа. Для исследования морфологии наночастиц использовали просвечивающий электронный микроскоп JEM 2100 (JEOL, Япония). Исследования проводили в ИЭФ УрО РАН, ИВТЭ УрО РАН и ИХТТ УрО РАН.

## **2.9 Атомно-силовая микроскопия**

Исследование морфологии и рельефа поверхности покрытий проводили с помощью атомно-силового микроскопа Solver 47p (NT-MDT, Россия). Исследования проводили в ИЭФ УрО РАН.

## **2.10 Оптическая микроскопия**

Исследование морфологии поверхности покрытий и электродных подложек были проведены с применением оптического бинокулярного микроскопа с компьютерной видеорегистрацией ST-VS-520 (СТАТ, Россия). Исследования проводили в ИЭФ УрО РАН.

## **2.11 Рентгенофазовый анализ**

РФА анализ порошков и покрытий проводили с использованием дифрактометра D8 DISCOVER (Bruker AXS, Германия) и дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Киото, Япония). Уточнение структурных параметров выполнено с использованием программы TOPAS-3, а также с использованием базы данных PDF-2 (ICDD, США). РФА анализ проведен в ИЭФ УрО РАН и ИМЕТ УрО РАН (н.с. Пикалов С.М.).

## 2.12 Дилатометрия

Дилатометрические измерения объемных образцов электролитного и анодного материала, спрессованных под давлением 1.2 ГПа (магнитно-импульсный пресс), в режиме нагрева до 1500 °С и последующего охлаждения с постоянной скоростью 5°С/мин проводили в ИЭФ УрО РАН на автоматическом дилатометре DIL 402С (NETZCSH, Германия).

## 2.13 Измерения электропроводности образцов электролитных мембран

Измерения электропроводности методом импедансной спектроскопии образцов электролитных мембран проведены сотрудниками ИВТЭ УрО РАН мл. науч. сотр. К.С. Шубиным и мл. науч. сотр. А.А. Кольчугиным.

Измерения проводили с применением потенциостата/гальваностата EI-1287 (Solartron Instruments Inc.) с анализатором спектра FRA-1260 в интервале частот 0.1 Гц-1 МГц при амплитуде синусоидального сигнала 30 мВ. Анализ спектров импеданса проводили с использованием программного обеспечения ZView с выделением омического сопротивления как точки пересечения кривой спектра импеданса с осью X, которое принималось как сопротивление электролита.

Значение проводимости электролита  $\sigma$  определяли по формуле:

$$\sigma = \frac{h}{R \cdot S}, \quad (2.5)$$

где  $h$  – толщина образца;  $S$  – площадь электрода;  $R$  – омическое сопротивление образца.

## ГЛАВА 3

### Закономерности стабилизации и дезагрегирования суспензий наночастиц. Механизмы ЭФО при осаждении наночастиц на плотных и пористых проводящих подложках

#### 3.1 Особенности суспензий на основе наночастиц, полученных методом лазерного испарения-конденсации

Базовые особенности электрокинетических свойств и дисперсного состава были изучены для неводных суспензий наночастиц на основе допированного диоксида церия (для составов  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (SDC),  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (GDC),  $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (CSSBO)), а также допированного иттрием диоксида циркония (YSZ) [207]. Наночастицы SDC, GDC, CSSBO, YSZ были получены методом лазерного испарения-конденсации (ЛИК). Технология получения наночастиц SDC, GDC, CSSBO включала в себя испарение мишени с помощью иттербиевого волоконного лазера с длиной волны 1.07 мкм. Для получения наночастиц YSZ использовали нагрев мишени излучением импульсного  $\text{CO}_2$ -лазера [208]. Порошковый материал мишеней SDC, GDC, CSSBO, YSZ был приготовлен методом твердофазного синтеза [209] с последующим прессованием в цилиндры диаметром 60 мм и высотой 20 мм и отжигом при температуре 1150 – 1300 °С, 1-3 ч. По данным ПЭМ частицы преимущественно были сферическими, а также присутствовали частицы ограниченной формы со среднечисловым диаметром 9, 7, 15 и 11 нм для наночастиц SDC, GDC, CSSBO и YSZ, соответственно (рисунок 3.1). Графический анализ микрофотографий позволил построить функцию распределения частиц по размерам (рисунок 3.1), которая имеет логнормальный вид:

$$f(d) = \frac{1}{d\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln d - \ln \mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad (3.1)$$

где  $\mu = 7.62$ ,  $\sigma = 0.531$  (SDC);  $\mu = 6.2$ ,  $\sigma = 0.429$  (GDC);  $\mu = 14.1$ ,  $\sigma = 0.403$  (CSSBO);  $\mu = 2.24$ ,  $\sigma = 0.525$  (YSZ);

$\ln \mu$  – среднее значение логарифма диаметра частиц;  $\sigma$  - дисперсия нормального распределения логарифма диаметров частиц.

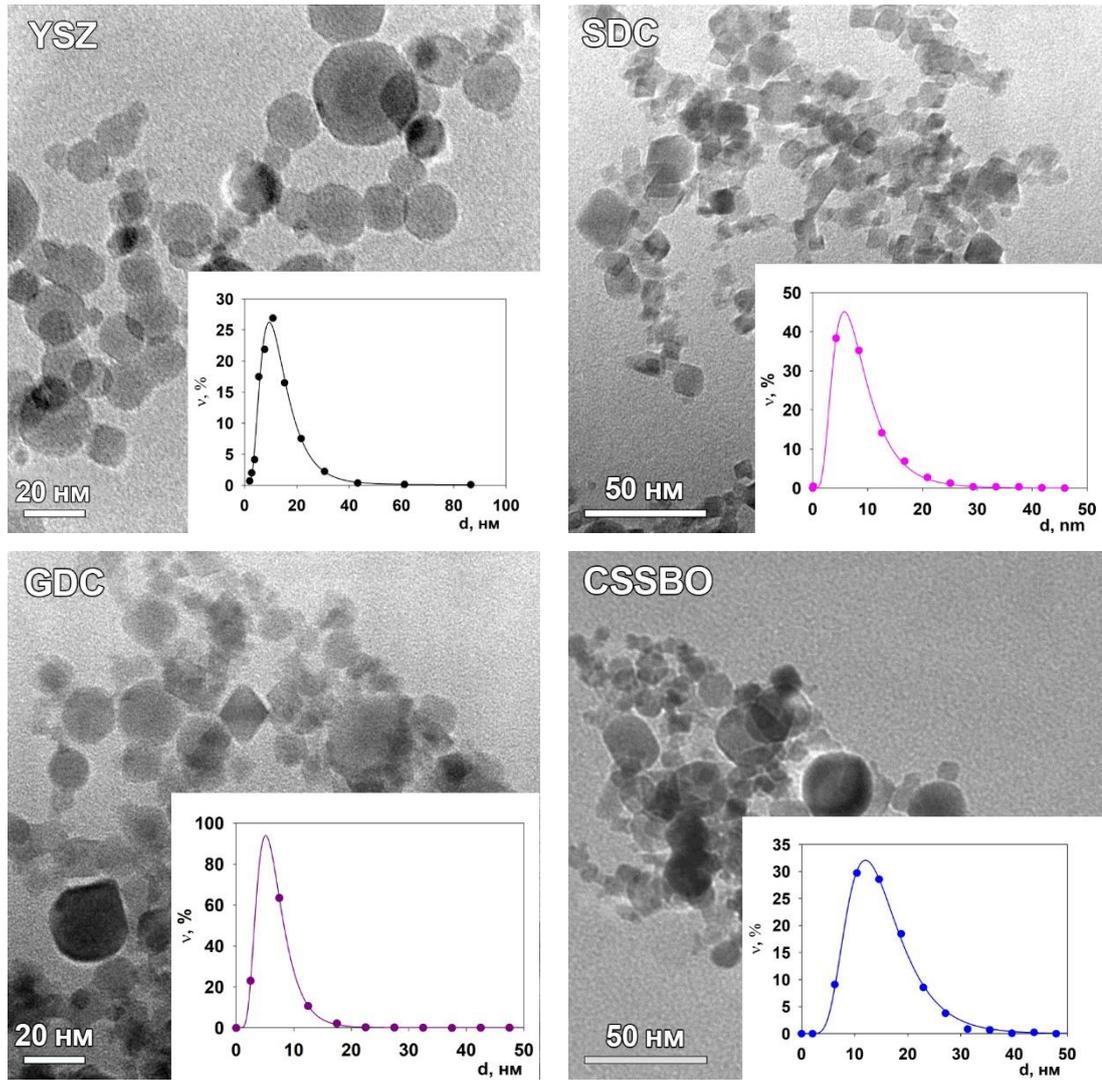


Рисунок 3.1 – ПЭМ изображения морфологии наночастиц SDC, GDC, CSSBO, YSZ и кривые числового распределения частиц по размерам

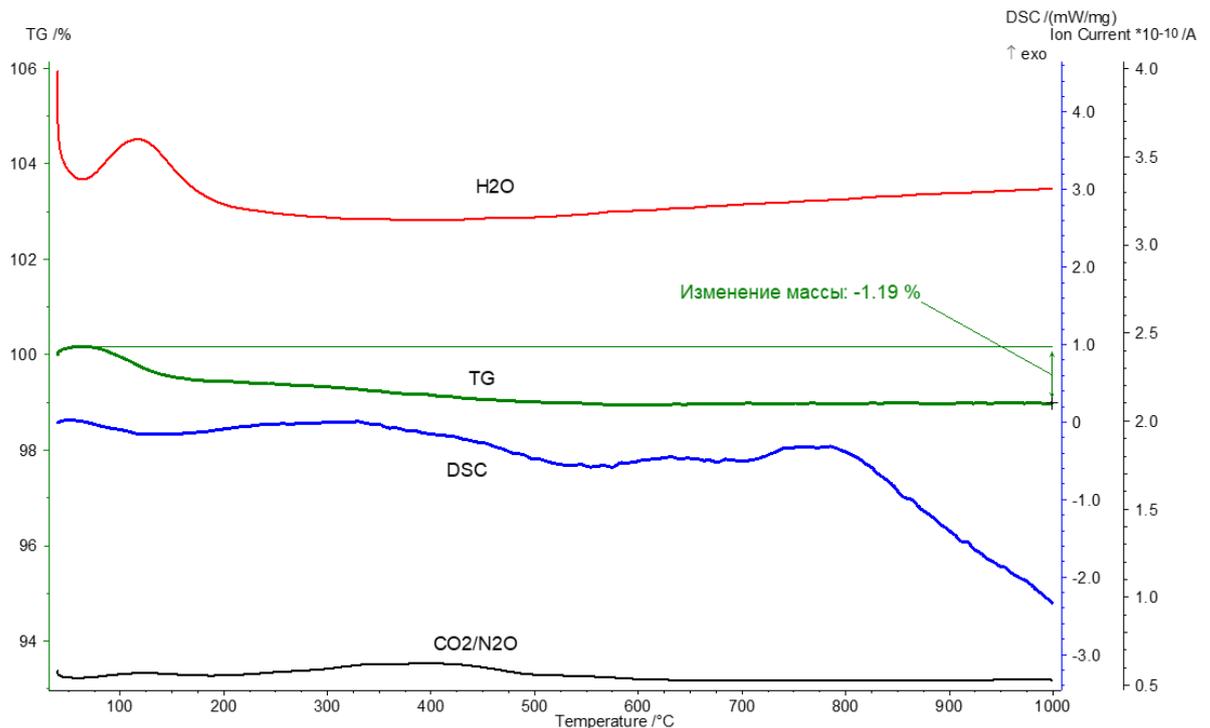
Значения удельной поверхности (метод БЭТ) для нанопорошков SDC, GDC, CSSBO и YSZ составили  $S_{уд} = 83, 93, 53$  и  $54 \text{ м}^2/\text{г}$ , соответственно. Средние диаметры частиц SDC, GDC, CSSBO и YSZ были вычислены из значений удельной поверхности по формуле [210]:

$$d_{\text{БЭТ}} = \frac{6}{\rho S_{уд}}, \quad (3.2)$$

где  $S_{уд}$  – удельная поверхность нанопорошка,  $\rho$  – теоретическая плотность материала ( $\rho_{\text{SDC}} = 7.3 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $\rho_{\text{GDC}} = 7.3 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $\rho_{\text{CSSBO}} = 6.6 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $\rho_{\text{YSZ}} = 6.1 \text{ г}/\text{см}^3$ ). Соответствующие значения среднего диаметра частиц SDC, GDC, CSSBO и YSZ составляли 10, 9, 17 и 18 нм, соответственно, определенные по формуле (3.2). По данным РФА нанопорошки SDC, GDC, CSSBO были однофазными и являлись твердыми растворами на основе кубической формы  $\text{CeO}_2$  (пространственная группа Fm-3m (225)) с параметрами решетки -  $a = 5.429(3) \text{ \AA}$ ,

ОКР=18(2) нм (SDC);  $a=5.4261(8)$  Å, ОКР=14(2) нм (GDC);  $a = 5.440(3)$  Å, ОКР = 14(1) нм (CSSBO). Нанопорошок YSZ содержал одну кристаллическую фазу - твердый раствор на основе кубической формы  $ZrO_2$ , пространственная группа - Fm-3m (225), с параметром решетки  $a = 5.145(2)$  Å и ОКР = 25(2) нм.

На [рисунке 3.2](#) представлены результаты ТГ/ДСК анализа в атмосфере аргона для образца нанопорошка CSSBO при нагревании до 1000 °С. Полученные результаты показывают выделение  $CO_2$  в диапазоне температур 300 – 500 °С, а также выделение  $H_2O$  с основным пиком до 200 °С. Суммарная убыль массы порошка составила 1.19 %.



[Рисунок 3.2](#) – Результаты ТГ/ДСК анализа для нанопорошка CSSBO

Суспензии наночастиц SDC, GDC, CSSBO и YSZ (концентрация суспензий 20 г/л) были приготовлены в смешанной дисперсионной среде изопропанол/ацетилацетон (50/50 об.%). Измерения дзета-потенциала проводили электроакустическим методом в объеме суспензии 50 мл (анализатор DT-300, Dispersion Technology). Для выявления зависимости дзета-потенциала от pH было проведено прямое потенциометрическое титрование суспензий SDC, GDC, CSSBO, YSZ щелочью (0.17 н KOH) в изопропаноле (анализатор DT-300). Значения дзета-потенциала (pH) для исходных суспензий SDC, GDC, CSSBO, YSZ представлены в [таблице 3.1](#).

Таблица 3.1 – Значения дзета-потенциала (pH) исходных суспензий SDC, GDC, CSSBO, YSZ

Нанопорошок	Дзета-потенциал, мВ (pH)
SDC	+51 (4.9)
GDC	+59 (5.8)
CSSBO	+31 (4.0)
YSZ	+26 (3.3)

Исходные суспензии наночастиц SDC, GDC, CSSBO, YSZ демонстрируют высокое значение дзета-потенциала и характеризуются слабокислой средой.

Значение pH среды может оказывать значительное влияние на величину дзета-потенциала в суспензии частиц, вследствие процессов адсорбции и десорбции протонов на их поверхности [211], тем самым выявление зависимости дзета-потенциала от pH (рисунок 3.3) представляет интерес в части установления условий устойчивости суспензий и определения их электрокинетических свойств.

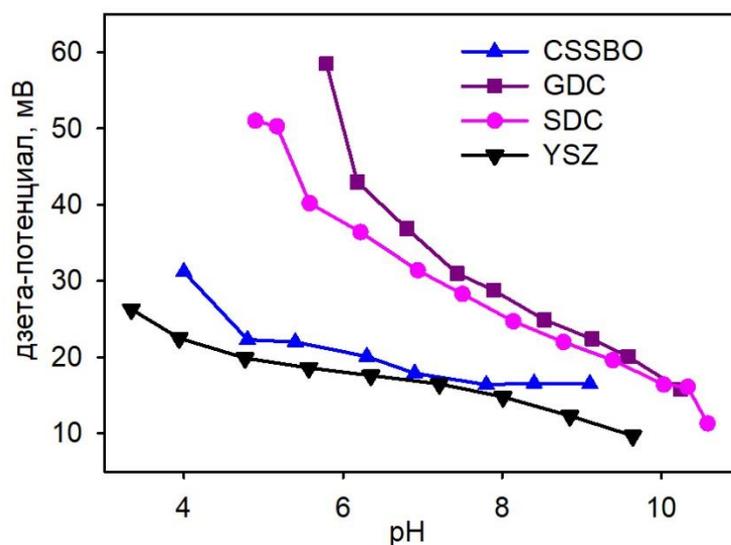


Рисунок 3.3 – Зависимости дзета-потенциала для суспензий наночастиц SDC, GDC, CSSBO, YSZ в смешанной среде изопропанол/ацетилацетон (50/50 об. %) от pH.

В литературе известны аналогичные зависимости дзета-потенциала от pH для водных и неводных суспензий различных порошковых электролитных материалов [157, 211]. Из рисунка 3.3 видно, что полученные зависимости имеют схожий характер, а именно, исходные суспензии порошков имеют высокие значения дзета-потенциала при низких pH,

тогда как при увеличении рН при титровании щелочью происходит снижение дзета-потенциала, однако, изоэлектрическая точка (ИЭТ) не достигается и дзета-потенциал исследуемых суспензий сохраняет своё положительное значение ( $\sim +10$  мВ). Для суспензий однодопированных  $\text{CeO}_2$  порошков характерны более высокие значения дзета-потенциала, в отличие от суспензии многодопированного  $\text{CeO}_2$  и суспензии YSZ. Наилучшие условия для проведения ЭФО реализуются в исходных суспензиях наночастиц при значениях рН от 3.3 до 5.8. Выявленная особенность применяемых наночастиц, полученных методом ЛИК, заключается в самопроизвольном формировании двойного электрического слоя (ДЭС) и высокого положительного значения дзета-потенциала за счет электростатического механизма формирования ДЭС.

Особенностью применяемого метода ЛИК для получения наночастиц является образование на их поверхности нитратов/карбонатов металла, которые образуются в процессе лазерного испарения материала мишени и его конденсации в потоке газа [212]. Образование нитратов обусловлено процессом конденсации паров мишени и их взаимодействием с компонентами газовой среды (смесь  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$  в объемном соотношении 0.79:0.21) при высоких температурах в процессе лазерного синтеза наночастиц [213]. Высокая удельная поверхность нанопорошков ЛИК является фактором, который способствует высокой реакционной активности наночастиц с компонентами газовой атмосферы при их синтезе. При диспергировании наночастиц в жидкой дисперсионной среде происходит растворение нитратов металла с образованием катиона металла, затем гидролиз катионов металла с образованием слабокислой среды, далее возникает специфическая адсорбция гидратированных катионов металла на поверхности наночастиц оксидного порошка, таким образом, происходит самопроизвольное возникновение высокого значения дзета-потенциала суспензии наночастиц и наблюдается эффект самостабилизации [214]. Для подтверждения предлагаемого механизма самостабилизации был проведен модельный эксперимент, в котором приготовленная суспензия наночастиц SDC в изопропанолу подвергалась центрифугированию (10000 об/мин, 5 мин) для отделения наночастиц от дисперсионной среды. Надосадочная жидкость отделялась от осадка наночастиц, в который вносили чистый изопропиловый спирт до исходного объема суспензии и проводили измерение дзета-потенциала. Данную последовательность операций проводили несколько раз и наблюдали тенденцию изменения дзета-потенциала. По результатам последовательных измерений были получены следующие значения дзета-потенциала в каждом цикле: +40 мВ; +25 мВ; +17 мВ; +13 мВ; +12 мВ; +10 мВ, которые демонстрируют тенденцию его снижения. Таким образом, проведенный эксперимент подтвердил наличие в суспензии растворимых солей металла (нитратов), катионы которого

обеспечивают высокое исходное значение дзета-потенциала, а при последовательном обновлении дисперсионной среды концентрация нитратов уменьшается, что соответствует снижению дзета-потенциала.

Известно, что для ацетилацетона характерна кето-енольная таутомерия, согласно уравнению реакции  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3^- + \text{H}^+$ . Преимущественно ацетилацетон существует в форме енол-таутомера [215], а генерация протонов и их адсорбция на поверхности оксидных наночастиц способствует дополнительному увеличению дзета-потенциала [122]. Также возможно образование комплекса ацетилацетоната металла (например, церия, либо циркония):



Влияние добавления ацетилацетона на увеличение дзета-потенциала подтверждено результатами наших измерений: в смешанной дисперсионной среде (50/50 об. % – изопропанол/ацетилацетон) происходит увеличение дзета-потенциала относительно его значений в чистом изопропаноле, а именно, для суспензий наночастиц SDC дзета-потенциал в чистом изопропаноле составлял +40 мВ при pH=6.5, тогда как в среде 50/50 об. % – изопропанол/ацетилацетон дзета-потенциал увеличил свое значение до +51 мВ при этом pH снизился до 4.9. Полученные данные подтверждают реализацию электростатического механизма стабилизации суспензии наночастиц ЛИК в смешанной дисперсионной среде, содержащей ацетилацетон за счет адсорбции протонов и специфически адсорбированных гидратированных катионов металла на поверхности оксидных наночастиц.

Как было уже отмечено выше, ИЭТ не достигается при титровании суспензий с увеличением pH. Форма кривых титрования для суспензий SDC, GDC, CSSBO, YSZ характеризуется монотонным увеличением pH при добавлении KOH, на кривых титрования отсутствует ступень, которая соответствует точке эквивалентности кислотно-основного равновесия. Отмеченная особенность может быть обусловлена применением неводной среды суспензии, для которой константа протолитической диссоциации дисперсионной среды значительно ниже, чем в воде и точка эквивалентности может соответствовать более высокой концентрации щелочи.

Методом динамического рассеяния света с помощью анализатора частиц Brookhaven ZetaPlus (США) был определен дисперсный состав суспензий наночастиц SDC, GDC, CSSBO, YSZ и получены унимодальные распределения частиц по интенсивности рассеяния в зависимости от длительности ультразвуковой обработки (УЗО) в течение 5-125 мин. Результаты определения фракционного состава для суспензий SDC, GDC, CSSBO, YSZ представлены в [таблице 3.2](#). В исходной суспензии CSSBO (УЗО 5 мин) присутствовали в

основном крупные агрегаты (450 нм, 84 %), для разрушения которых оказалась достаточной УЗО в течение 25 мин, после которой доля индивидуальных частиц размером 70 нм увеличилась до 80 %. В исходных суспензиях SDC и GDC (УЗО 5 мин) содержались крупные агрегаты (440 и 760 нм, 84 и 93.5 %, соответственно). Для дезагрегации крупных агрегатов в суспензиях SDC и GDC потребовалась более длительная УЗО в течение 125 мин, после которой доля индивидуальных частиц размером 60 и 70 нм возросла до 85 и 69 %, соответственно. Хотя при УЗО не достигается полная дезагрегация суспензии, однако удается увеличить долю индивидуальных частиц. Для исходной суспензии наночастиц YSZ (5 мин) характерно присутствие агрегатов (440 нм, 91 %) и небольшой доли индивидуальных частиц (102 нм, 9 %). После УЗО в течение 25 мин доля индивидуальных частиц размером 64 нм резко увеличилась до 89 %. Дальнейшее увеличение длительности УЗО для суспензии YSZ существенного влияния на фракционный состав не оказало.

**Таблица 3.2** – Фракционный состав в суспензиях наночастиц SDC, GDC, CSSBO, YSZ в смешанной дисперсионной среде изопропанол/ацетилацетон (50/50 об. %)

Суспензия	Время УЗО, мин	Средний размер индивидуальных частиц, нм	Доля индивидуальных частиц, %	Средний размер агрегатов, нм	Доля агрегатов, %
SDC	5	110	16	760	84
	25	60	38	410	62
	125	60	85	290	15
GDC	5	100	6.5	440	93.5
	25	80	37	420	63
	125	70	69	400	31
CSSBO	5	90	16	450	84
	25	70	80	250	20
	125	70	80	250	20
YSZ	5	102	9	440	91
	25	64	89	200	11
	125	55	85	150	15

Разрушение крупных агрегатов в суспензиях наночастиц SDC, GDC, CSSBO, YSZ при проведении УЗО сопровождается сужением унимодального распределения частиц по

интенсивности рассеяния и уменьшением эффективного гидродинамического диаметра частиц, что можно проиллюстрировать на примере суспензии CSSBO (рисунок 3.4, таблица 3.3), для которой произошло снижение  $d_{эфф}$  с 261 нм до 166 нм. Параметром ширины распределения является значение GSD (геометрическое стандартное отклонение), которое связано со среднеквадратичным отклонением по формуле  $\sigma = \ln(GSD)$ . Для суспензии CSSBO параметр GSD (в безразмерных единицах) изменился с 1.716 (5 мин УЗО) до 1.591 (125 мин УЗО). Средний размер индивидуальных частиц (таблица 3.2) в суспензиях SDC, GDC, CSSBO, YSZ отличается от среднего диаметра частиц в составе сухого нанопорошка, определенного по данным ПЭМ (рисунок 3.1), что можно объяснить возникновением сольватной оболочки на частицах в суспензии [216].

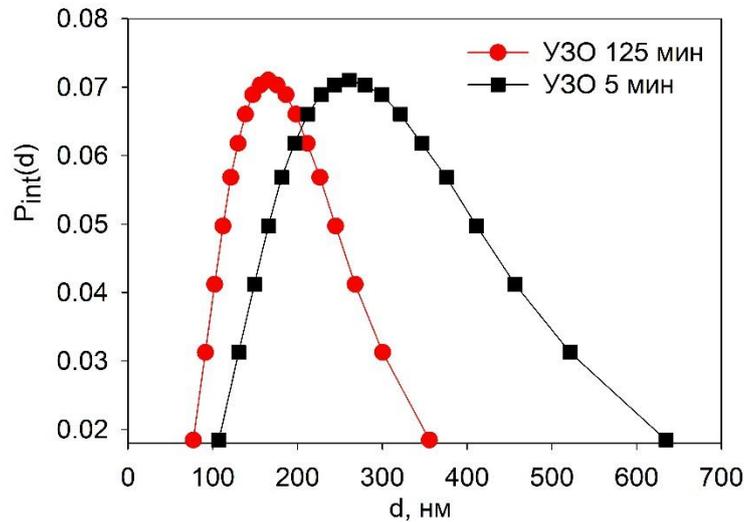


Рисунок 3.4 – Унимодальные распределения для суспензии CSSBO после УЗО в течение 5 и 125 мин

Таблица 3.3 – Параметры унимодального распределения в суспензиях наночастиц SDC, GDC, CSSBO, YSZ в смешанной дисперсионной среде изопропанол/ацетилацетон (50/50 об. %)

Суспензия	Время УЗО, мин	$d_{эфф}$ , нм	GSD
SDC	5	266	1.632
	25	168	1.638
	125	159	1.655
GDC	5	228	1.681

	25	185	1.669
	125	178	1.678
CSSBO	5	261	1.716
	25	161	1.576
	125	166	1.591
YSZ	5	237	1.617
	25	122	1.565
	125	108	1.501

В дополнении к УЗО может быть применено центрифугирование суспензий для отделения крупных агрегатов. На примере суспензии YSZ было показано сужение унимодального распределения частиц по интенсивности рассеяния и уменьшения эффективного гидродинамического диаметра частиц (Рисунок 3.5), а именно,  $d_{эфф}$  (GSD) составляли 108 нм (1.501), 66 нм (1.384) и 53 нм (1.310) для суспензий после 125 мин УЗО, после дополнительного центрифугирования 3 мин и 6 мин со скоростью 10000 об/мин, соответственно.

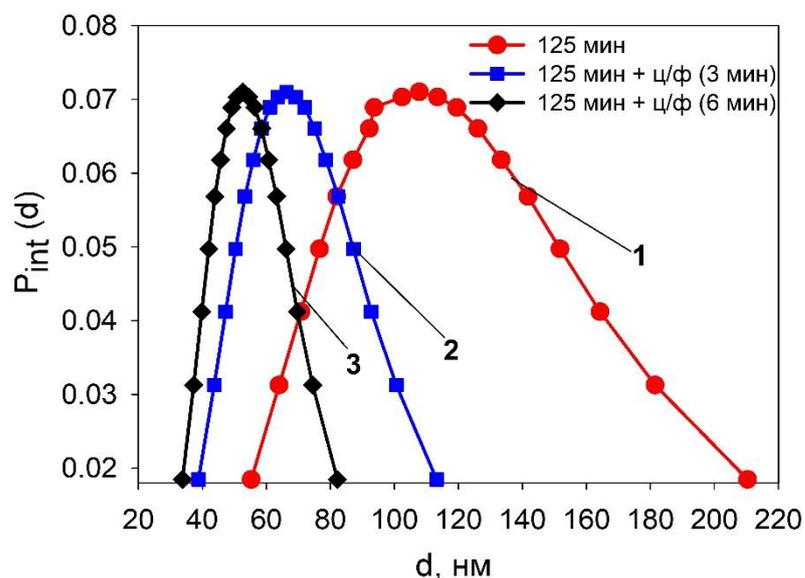


Рисунок 3.5 – Унимодальные распределения частиц по интенсивности рассеяния в суспензии YSZ: 1) УЗО 125 мин; 2) УЗО 125 мин и центрифугирование 10000 об/мин, 3 мин; 3) УЗО 125 мин и центрифугирование 10000 об/мин, 6 мин

Фракционный состав суспензии YSZ после 125 мин УЗО соответствовал двум фракциям агрегатов со средним диаметром 55 нм (85 %) и 150 нм (15 %), тогда как после дополнительного центрифугирования в течение 3 мин средний размер фракций

уменьшился до 21 нм (77 %) и 74 нм (23 %), крупные агрегаты размером 150 нм были удалены, полученная мелкая фракция частиц со средним размером 21 нм соответствовала индивидуальным наночастицам. После центрифугирования в течение 6 мин доля индивидуальных частиц размером 21 нм несколько снижается и составляет 62 %, при этом средний размер оставшихся агрегатов снижается с 74 нм (23 %) до 60 нм (38 %). Можно сделать вывод, что сочетание УЗО и центрифугирования позволяет получить суспензию, состоящую преимущественно из индивидуальных наночастиц [217].

Метод получения порошка и его предыстория могут влиять на характер дезагрегации частиц в суспензии, на процесс ЭФО и спекаемость полученных покрытий [218]. Сравнительные исследования по применению нанопорошка YSZ-L ( $S_{уд}=54 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний диаметр частиц 18 нм), полученного методом ЛИК и коммерческого порошка YSZ-T фирмы Tosoh ( $S_{уд}=17 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний диаметр частиц 58 нм) показали различную кинетику дезагрегации неводных суспензий (изопропанол/ацетилацетон - 50/50 об. %) при УЗО в течение 5-125 мин (рисунок 3.6). Для суспензии YSZ-L характерно снижение  $d_{эфф}$  с исходного значения равного 237 нм до 108 нм (УЗО 125 мин), тогда как для суспензии YSZ-T снижения  $d_{эфф}$  не происходит – начальное значение  $d_{эфф}$  составляло 228 нм, а после УЗО в течение 125 мин произошло небольшое увеличение до 236 нм.

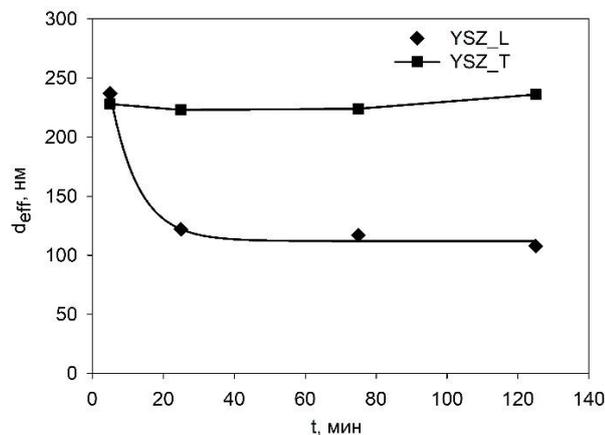
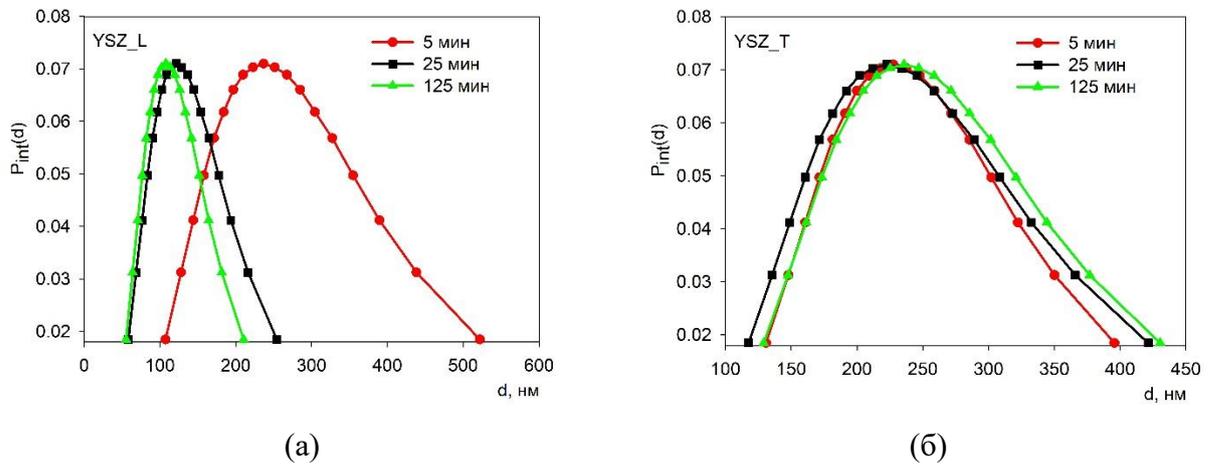


Рисунок 3.6 – Изменение  $d_{эфф}$  агрегатов в суспензиях YSZ\_L и YSZ\_T при увеличении длительности УЗО

Различный характер дезагрегации суспензий YSZ-L и YSZ-T отражается и на изменении ширины унимодальных распределений частиц по интенсивности рассеяния (рисунок 3.7). В суспензии YSZ-L происходит сужение унимодального распределения при УЗО, значения GSD, характеризующие ширину распределения, составляли 1.62, 1.57 и 1.50 при длительности УЗО 5, 25 и 125 мин, соответственно. В суспензии YSZ-T сужение

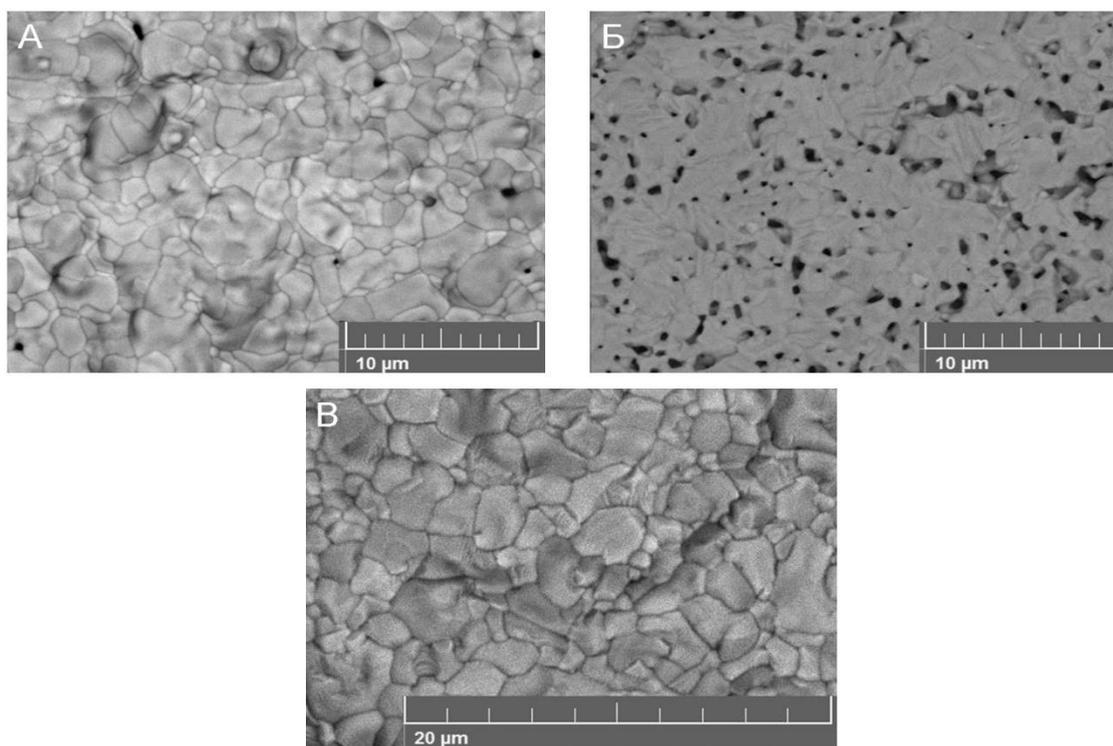
униmodalного распределения не происходило, что подтверждается значениями GSD, которые составляли 1.40, 1.47 и 1.44 при длительности УЗО 5, 25 и 125 мин, соответственно. Изменение GSD для суспензии YSZ-T находится в пределах погрешности измерения ( $\pm 0.07$ ).



**Рисунок 3.7** – Изменение униmodalных распределений в суспензиях YSZ\_L и YSZ\_T при увеличении длительности УЗО (5, 25 и 125 мин)

Несмотря на различный дисперсный состав в суспензиях YSZ-L и YSZ-T, значение дзета-потенциала было одинаковым и составляло +27 мВ.

Процесс ЭФО проводили на плотных модельных подложках  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (LNO), полученных полусухим прессованием (100 МПа) и спеканием при температуре 1450 °С, 3 ч. При проведении процесса ЭФО при напряжении 80 В и времени осаждения 190 сек значение силы тока в суспензии YSZ-L увеличилось с 0.766 до 0.793 мА, тогда как в суспензии YSZ-T при проведении осаждения сила тока снизилась с 0.175 до 0.127 мА. Полученная после финального спекания удельная масса (толщина) покрытий YSZ-L и YSZ-T составила 2.5 мг/см<sup>2</sup> (4 мкм) и 1.5 мг/см<sup>2</sup> (2.5 мкм), соответственно. Необходимо отметить, что для получения плотного покрытия YSZ-L было достаточно температуры спекания 1350 °С, 4 ч, а для получения спеченного покрытия YSZ-T потребовалось увеличить температуру спекания до 1450 °С, 2 ч (**рисунок 3.8**). Возможно, причиной особенностей применения порошков YSZ-L и YSZ-T является различная технология их изготовления, а именно, порошок YSZ-T мог быть подвергнут прокаливанию при высокой температуре, что сказалось на невозможности дезагрегации суспензии на его основе. Суспензия YSZ-L имела более высокую проводимость, что соответствовало большей осажденной массе, в отличие от суспензии YSZ-T, что можно связать с различным ионным составом данных суспензий, что явилось следствием различной предыстории применяемых порошков.



**Рисунок 3.8** – СЭМ изображения поверхности покрытий после спекания: (А) – YSZ-L, 1350 °С, 4 ч; (Б) – YSZ-T, 1350 °С, 4 ч; (В) – YSZ-T, 1450 °С, 2 ч

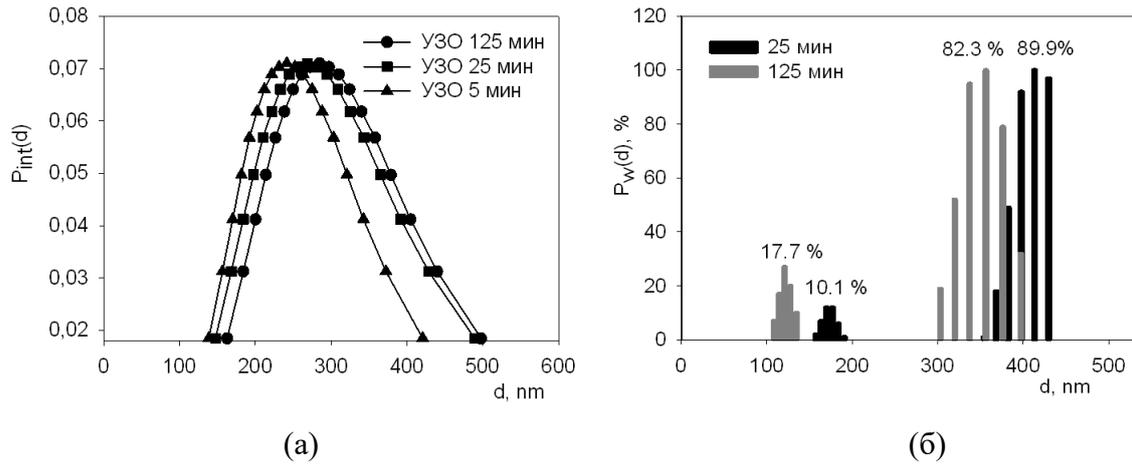
***Суспензии наночастиц допированного самарием церата бария, полученные методом лазерного испарения-конденсации***

В низко- и среднетемпературном интервале 450-750 °С улучшаются условия для обеспечения долговременной стабильности функционирования ячеек ТОТЭ, а также упрощается выбор материалов интерконнекторов и других компонентов электрохимических устройств, в том числе, снижается их стоимость, что обуславливает актуальность усилий, направленных на поиск перспективных электролитных материалов для создания среднетемпературных ячеек ТОТЭ [219, 220]. При понижении рабочей температуры ячеек ТОТЭ увеличиваются омические и поляризационные потери, тем самым, необходим достаточный уровень ионной проводимости твердого электролита, а также его совместимость с электрохимически активными электродными материалами. В этой связи перспективным является применение протонпроводящих электролитных материалов со структурой перовскита, таких как, допированный церат бария  $BaCeO_3$  и церато-цирконат бария  $Ba(Ce,Zr)O_3$  [221]. Данные материалы обладают со-ионной (кислород-ионной и протонной) проводимостью, имеют более низкую энергию активации ионной проводимости по сравнению с допированными  $CeO_2$  электролитами, а также могут

обеспечивать более высокий уровень НРЦ. Стоит отметить, что  $\text{BaCeO}_3$  материалы обладают более низким уровнем электронной проводимости n-типа в восстановительных условиях по сравнению  $\text{CeO}_2$  материалами [6, 16], что позволяет рассматривать протонпроводящие твердые электролиты в качестве перспективных материалов для барьерных слоев в ячейках с МЕС-электролитами на основе  $\text{CeO}_2$  [20, 30].

Ввиду известных сложностей по спеканию порошковых материалов протонпроводящих электролитов, например, такого как  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BCS), первоначальные эксперименты по формированию покрытий BCS были проведены с применением нанопорошка BCS, полученного методом ЛИК [222]. Для изготовления мишени был использован микроразмерный порошок, полученный методом твердофазного синтеза [209], который был спрессован в цилиндры  $\varnothing$  60 мм и высотой 20 мм, был проведен отжиг мишени при температуре 1300 °С, 1 ч. Методом ЛИК был получен слабоагрегированный нанопорошок BCS с удельной поверхностью 29 м<sup>2</sup>/г, что соответствовало среднему диаметру частиц 32 нм (плотность BCS 6.35 г/см<sup>3</sup>). РФА анализ показал, что нанопорошок BCS был многофазным и содержал твердый раствор кубической фазы  $\text{BaCeO}_3$  с содержанием 22 масс. % (параметр решетки составил  $a = 4.406(4)$  Å, ОКР = 12 нм), а также неуставленные кристаллические фазы (78 масс. %). Для проведения ЭФО была приготовлена суспензия BCS (10 г/л) в среде изопропанол/ацетилацетон (70/30 об. %), которая была обработана УЗО в течение до 125 мин (ультразвуковая ванна УЗВ-13/150-ТН) и проведены измерения среднего размера агрегатов. В суспензию BCS было добавлено связующее - сополимер бутилметакрилата и 5 масс. % метакриловой кислоты (БМК-5) в количестве 3 г/л. ЭФО проводили на специализированной установке (ИЭФ УрО РАН) в режиме постоянного напряжения 80 В, 1 мин на модельный плотный катод  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (LNO) диаметром 10 мм. Катодные подложки LNO были спрессованы 400 МПа и спечены при температуре 1400 °С. Дополнительное уплотнение неспеченного слоя BCS было проведено в центрифуге (Hermle Z383) при скорости вращения 1000 об/мин, 2 мин.

В суспензии BCS были определены унимодальные распределения частиц по интенсивности рассеяния, а также определен фракционный состав агрегатов после ультразвуковой обработки суспензии в течение различного времени 5-125 мин (рисунок 3.9). Для проведения измерений был использован метод ДРС.



**Рисунок 3.9** – Суспензия наночастиц BCS после УЗО 5-125 мин: (а) - унимодальные распределения по интенсивности рассеяния; (б) - фракционный состав

Было установлено, что увеличение времени УЗО не приводит к сужению унимодальных распределений и сопровождается знакопеременным изменением параметра GSD, которое составляло 1.402, 1.440 и 1.405 при времени УЗО 5, 25 и 125 мин, соответственно. Произошло увеличение среднего эффективного гидродинамического диаметра частиц BCS в суспензии с 241 нм до 285 нм (рисунок 3.9а). Фракционный состав в суспензии BCS являлся бимодальным (рисунок 3.9б). При УЗО в течение 25 мин в суспензии присутствовала основная фракция крупных агрегатов размером 420 нм (90 %), увеличение времени УЗО до 125 мин снизило содержание крупной фракции агрегатов до 82 %, а также уменьшился их размер до 350 нм. Размер мелкой фракции агрегатов также уменьшился с 170 нм до 115 нм, а их доля увеличилась с 10 до 18 %. Можно сделать вывод, что в суспензии BCS УЗО не оказывает значительного диспергирующего действия на агрегаты. Было измерено значение дзета-потенциала в суспензии BCS, которое составило +30 мВ, суспензия была устойчива и позволяла проводить процесс ЭФО.

В качестве дополнительной характеристики суспензии BCS при проведении ЭФО были определены зависимости тока в ячейке для ЭФО от напряжения осаждения (ВАХ - вольтамперные характеристики), осаждение проводили при измерениях на Ni-фольге (рисунок 3.10).

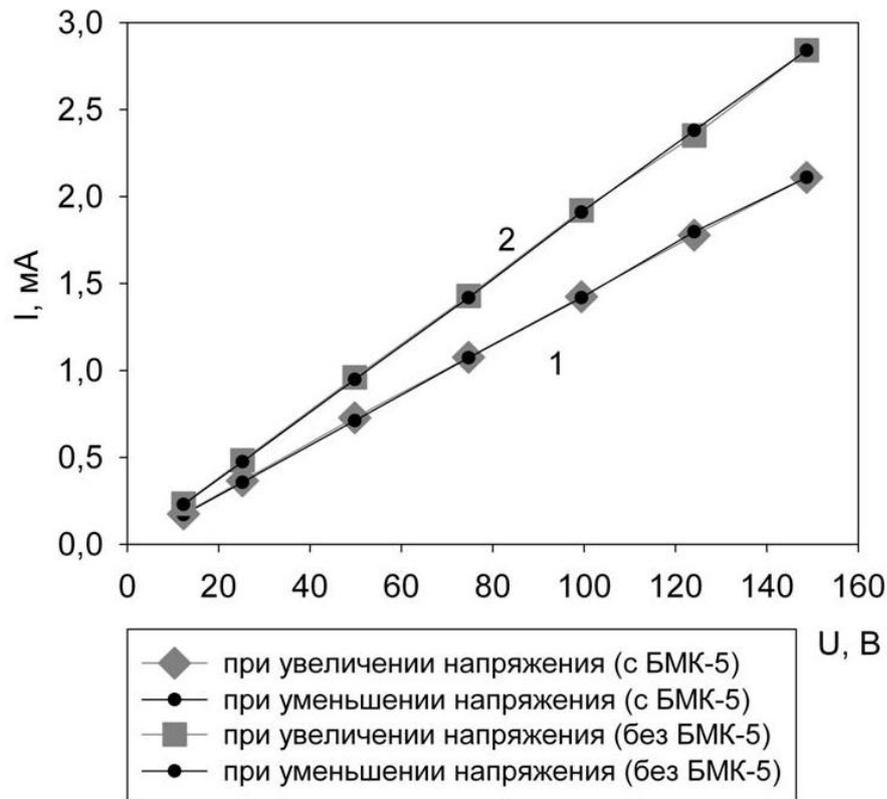
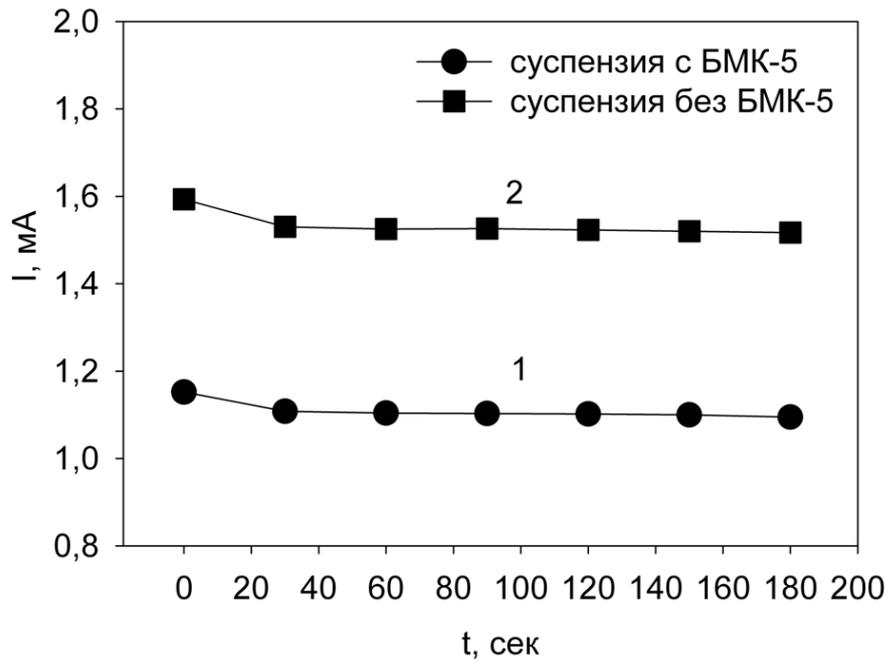


Рисунок 3.10 – Вольтамперные характеристики при ЭФО в суспензии ВСS с добавлением полимерного модификатора БМК-5 (1) и без БМК-5 (2)

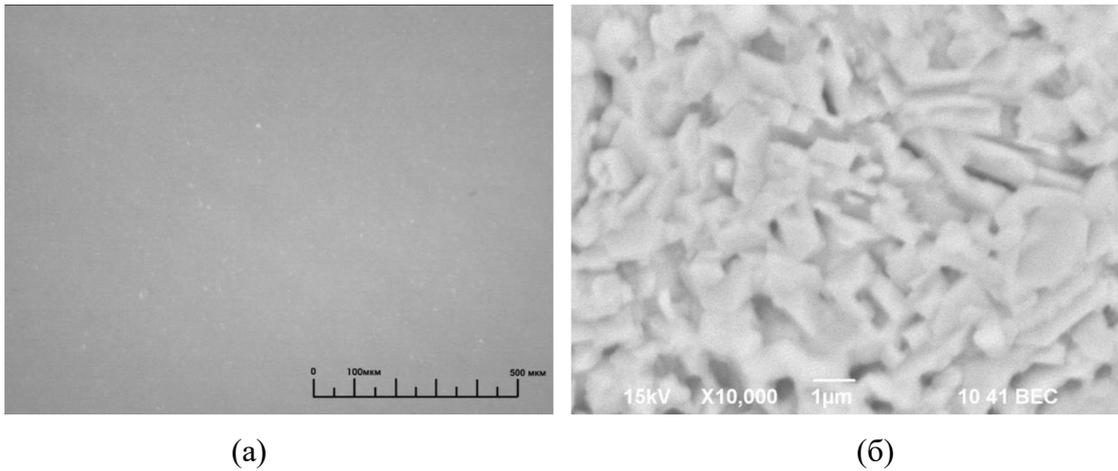
При контроле ВАХ напряжение изменяли в диапазоне 12 - 150 В при повышении и понижении напряжения, и определяли соответствующее значение тока в ячейке для ЭФО. Было установлено, что в данных условиях зависимости ВАХ являются линейными, что соответствует постоянному сопротивлению всей ячейки ЭФО, независимо от напряжения. Измеренные зависимости ВАХ не содержали нелинейности или гистерезиса при повышении и понижении напряжения. Отмечено, что добавление в суспензию полимерного модификатора БМК-5 заметно увеличивает сопротивление ячейки для ЭФО по сравнению с суспензией без БМК-5, что может быть обусловлено влиянием адсорбции полимера на поверхности наночастиц ВСS в суспензии.



**Рисунок 3.11** – Изменения силы тока от времени в процессе ЭФО в суспензии VCS с полимерным модификатором БМК-5 (1) и без него (2) в режиме постоянного напряжения 80 В

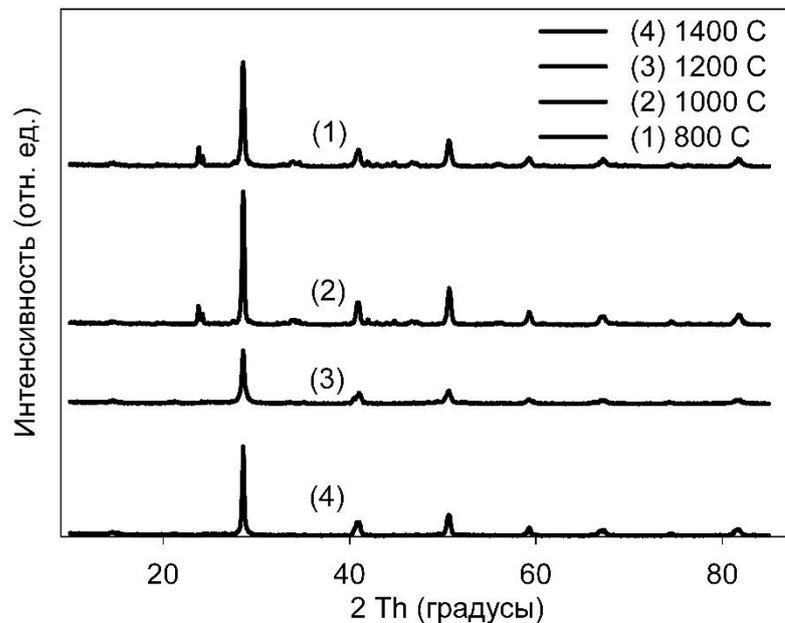
Кинетика изменения силы тока от времени (**рисунок 3.11**) при фиксированном напряжении осаждения 80 В в суспензии VCS (10 г/л) с добавлением БМК-5 (3 г/л) и без добавления БМК-5 показала, что после первоначального периода длительностью  $\sim 20$  сек происходит стабилизация значения тока, для суспензии с добавлением БМК-5 установившееся значение тока составило 1,09 мА, а для суспензии без добавления БМК-5 величина тока составила 1,52 мА. Можно сделать вывод, что в течение рассмотренного времени осаждения 180 сек не оказывает существенного влияния рост сопротивления осадка, а также не сказывается обеднение суспензии.

Пленка VCS на катодной подложке LNO при выбранном режиме осаждения (80 В, 1 мин) имела удельную массу  $1 \text{ мг/см}^2$ , что соответствовало толщине 1,6 мкм. Высушенное неспеченное покрытие VCS являлось сплошным и не содержало трещин (**рисунок 3.12а**). Спекание проводили при температуре 1200 °С, 3 ч, что позволило получить покрытие с частично спеченными зёрнами неправильной формы размером  $\sim 1$  мкм (**рисунок 3.12б**).



**Рисунок 3.12** – Покрытие BCS на подложке LNO: (а) – оптическое изображение неспеченного покрытия; (б) – СЭМ изображение после спекания при температуре 1200 °С, 3 ч

Поскольку исходный нанопорошок BCS, полученный методом ЛИК, был неоднородным, было проведено исследование по определению влияния температуры спекания на изменение фазового состава порошкового материала. Отжиг нанопорошка был проведен при температурах 800, 1000, 1200 и 1400 °С и выполнен РФА (**рисунок 3.13**) при каждой из них.



**Рисунок 3.13** – Результаты РФА для нанопорошка BCS после отжига при температурах 800, 1000, 1200 и 1400 °С

По данным РФА было установлено, что происходит изменение фазового состава нанопорошка BCS при отжиге (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Изменение соотношения основных фаз в составе нанопорошка BCS при отжиге

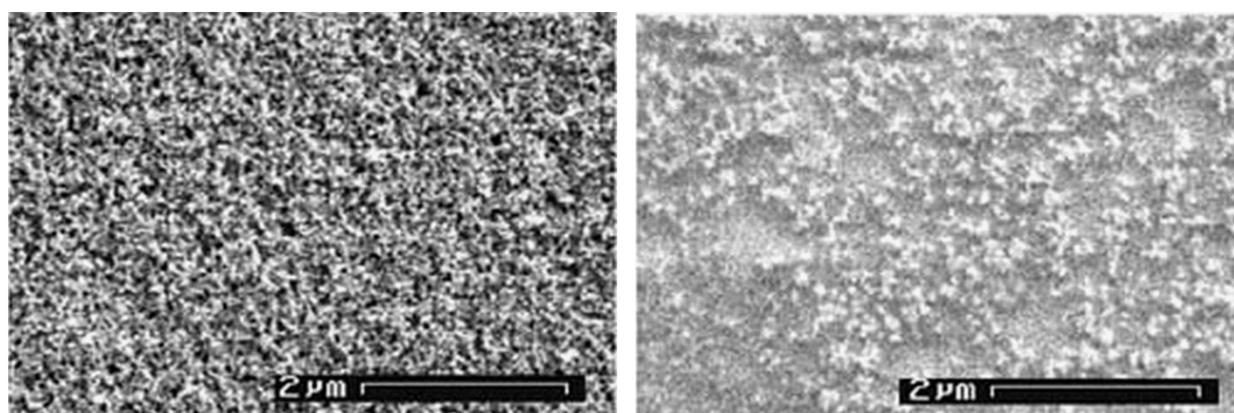
Т, °С	Тригональная/ромбоэдрическая фаза			Кубическая фаза		
	%	ОКР, нм	Параметры решетки, Å	%	ОКР, нм	Параметры решетки, Å
800	56	29(3)	a = 6.24(2) c = 15.29(8)	44	44(5)	a = 4.395(3)
1000	43	56(6)	a = 6.256(6) c = 15.291(8)	57	51(3)	a = 4.404(3)
1200	25	4.5	a = 6.43(3) c = 14.65(8)	75	20(2)	a = 4.411(5)
1400	56	45(5)	a = 6.245(5) c = 15.35(3)	44	36(3)	a = 4.405(3)

Отожженный нанопорошок BCS при разных температурах (800-1400 °С) содержал две основные фазы твердого раствора BaCeO<sub>3</sub>: тригональную/ромбоэдрическую и кубическую фазы, их весовое соотношение представлено в таблице 3.4, вместе с тем, в составе отожженного нанопорошка были обнаружены неидентифицируемые кристаллические фазы, содержание которых составляло 20, 17, 10 и 5 об. % при температурах отжига 800, 1000, 1200 и 1400 °С, соответственно. Можно сделать вывод, что фазовый состав отожженного нанопорошка BCS приближается к однофазному при последовательном отжиге. По результатам работы была показана возможность формирования тонкопленочного покрытия BCS толщиной 1.6 мкм на плотной подложке LNO методом ЭФО с использованием суспензии наночастиц при спекании при достаточно низкой температуре (1200 °С).

### 3.2 Особенности осаждения наночастиц и реализуемый механизм электрохимической коагуляции

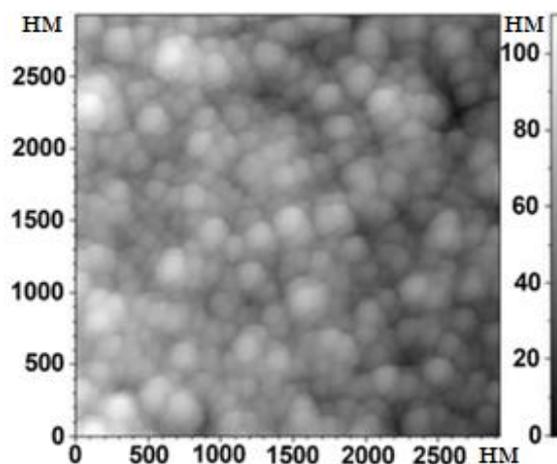
С целью уточнения механизма формирования покрытия при ЭФО из суспензии на основе индивидуальных наночастиц YSZ были проведены сравнительные эксперименты по анализу морфологии покрытий полученных методом ЭФО, а также седиментацией с

последующей сушкой из деагрегированной суспензии концентрацией 6 г/л (УЗО 125 мин с последующим центрифугированием 10000 об/мин, 3 мин). Формирование покрытий YSZ проводили на плотных модельных подложках  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSM), спеченных при температуре 1300 °С. Было показано, что покрытие, формируемое седиментацией и сушкой, представляет собой цепочки крупных агрегатов, которые не образуют плотного покрытия (рисунок 3.14б). С другой стороны, для ЭФО покрытия (режим ЭФО: напряжение 50 В, время осаждения 4 мин) той же концентрации 6 г/л характерна плотная структура покрытия (рисунок 3.14а), которая, вероятно, обусловлена образованием агрегатов индивидуальных частиц в результате действия механизма электрохимической коагуляции вблизи электрода при ЭФО.



(а)

(б)



(в)

**Рисунок 3.14** – Изображения поверхности покрытий YSZ, полученных из деагрегированной суспензии концентрацией 6 г/л после 125 мин УЗО и центрифугирования при 10000 об/мин, 3 мин: (а) – СЭМ изображение ЭФО покрытия; (б) – СЭМ изображение покрытия, полученного седиментацией и сушкой; (в) – атомно-силовое изображение поверхности ЭФО покрытия

Механизм электрохимической коагуляции связан с локальным изменением pH среды вблизи электрода вследствие электрохимических реакций, утонением ДЭС и потерей устойчивости суспензии вблизи электрода. В результате действия данного механизма на электроде образуется слой плотноупакованных агрегатов размером  $\sim 100\text{-}200$  нм (рисунок 3.14в). Схематично формирование покрытий YSZ седиментацией и сушкой в сравнении с процессом ЭФО представлено на рисунке 3.15.

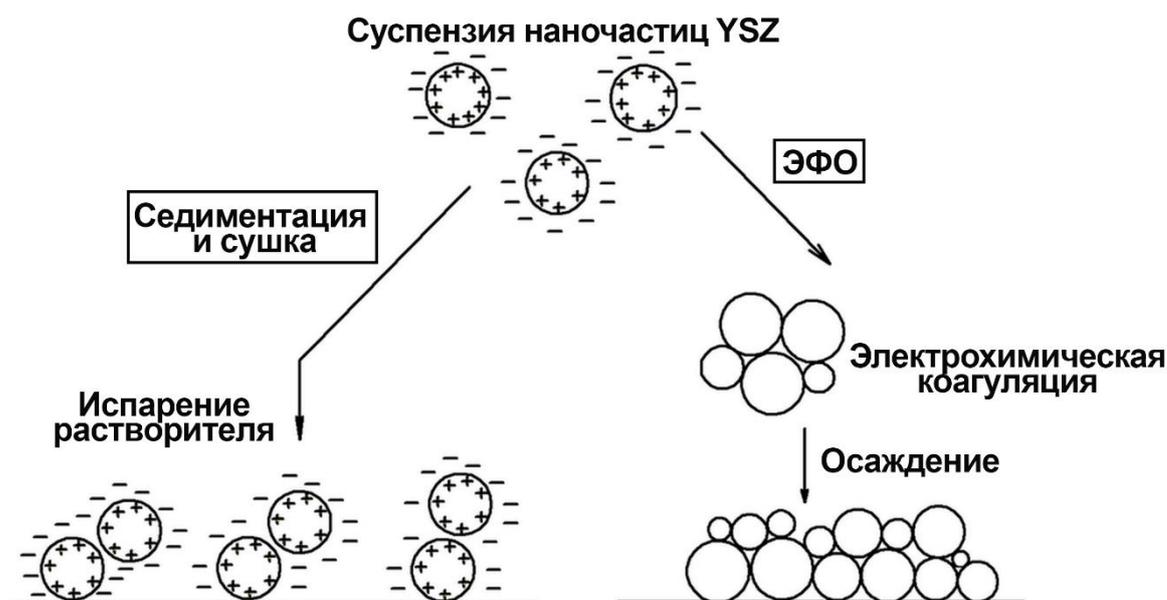
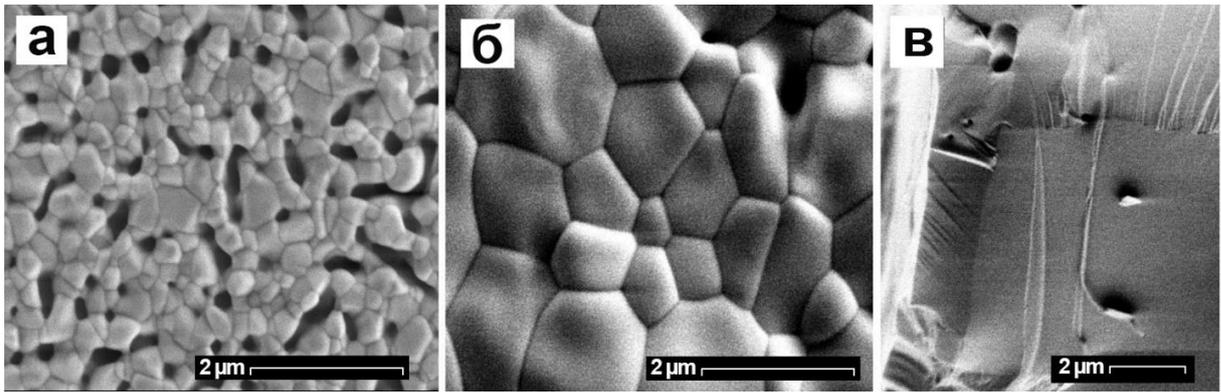


Рисунок 3.15 – Схема формирования покрытий из суспензии наночастиц YSZ при седиментации и сушке (слева); при реализации процесса ЭФО с участием механизма электрохимической коагуляции (справа)

Спекание ( $1200^{\circ}\text{C}$ , 6 ч) покрытий YSZ, которые были описаны выше, показало различие в морфологии спеченных пленок, а именно, при спекании ЭФО покрытия формируется плотная спеченная пленка толщиной 2 мкм, имеющая размеры зерен 1-2 мкм (рисунок 3.16б, в); для покрытия, полученного седиментацией и сушкой, характерно наличие пор размером 0.5-1.5 мкм, плотная структура покрытия не формируется (рисунок 3.16а).



**Рисунок 3.16** – Покрытие YSZ, спеченное при температуре 1200 °С, 6 ч: (а) - СЭМ изображение поверхности покрытия, полученного седиментацией и сушкой; (б) – СЭМ изображение поверхности ЭФО покрытия; (в) – поперечное сечение ЭФО покрытия

### 3.3 Влияние пористой структуры катодных подложек на осаждение покрытий наночастиц

Особенности морфологии осажденных слоев YSZ на пористых катодных подложках LSM были исследованы с точки зрения влияния пористой структуры катода на формирование сплошного покрытия [223]. Для приготовления суспензии применяли нанопорошок YSZ, полученный методом ЛИК, с удельной поверхностью 54 м<sup>2</sup>/г и средним диаметром 11 нм по данным ПЭМ (рисунок 3.1а). Суспензию наночастиц YSZ готовили в смешанной дисперсионной среде изопропанол/ацетилацетон (50/50 об. %) концентрацией 20 г/л, проводили УЗО в течение 125 мин, что позволило получить устойчивую суспензию (дзета-потенциал +26 мВ, рН=3.3), состоящую преимущественно из индивидуальных частиц размером 21 нм по данным ДРС. ЭФО проводили на катодных подложках LSM, отличающихся пористостью. Пористая структура подложек LSM была охарактеризована методом низкотемпературной сорбции азота (вакуумная сорбционная установка Micromeritics TriStar 3000) и измерением коэффициента газопроницаемости (лабораторная установка контроля газопроницаемости, ИЭФ УрО РАН). Было установлено, что в подложках присутствовали мезопоры со средним размером 100-300 нм. Подложка LSM1 содержала некоторое число макропор размером не более 1 мкм, тогда как подложка LSM2 содержала крупные макропоры размером 3-20 мкм (рисунок 3.17). Величина коэффициента газопроницаемости, определенная методом спада давления по закону Дарси, составляла  $4.2 \cdot 10^{-3}$  и  $11.4 \cdot 10^{-3}$  мкм<sup>2</sup> для подложек LSM1 и LSM2, соответственно.

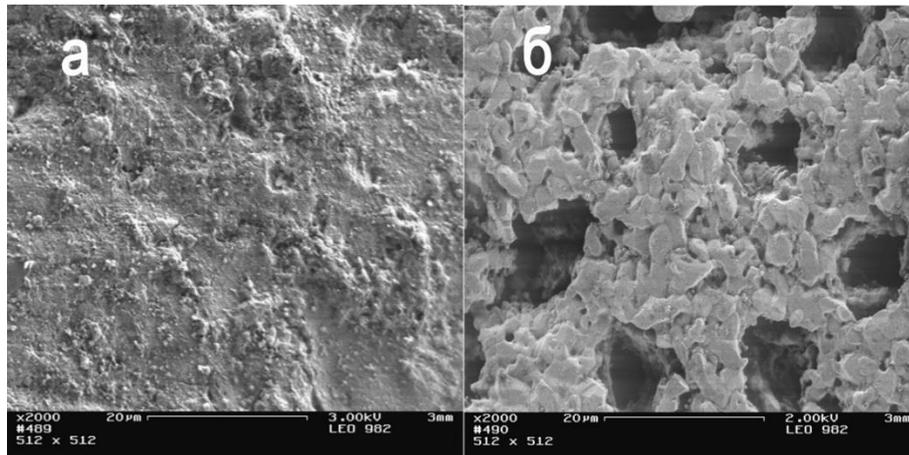


Рисунок 3.17 – СЭМ изображения поверхности пористых подложек: (а) - LSM1; (б) - LSM2

Показано, что при ЭФО из суспензии YSZ (напряжение 50 В, 2 мин) на подложку LSM1 (рисунок 3.17а) образуется сплошное покрытие (рисунок 3.18), состоящее из сферических агрегатов размером 100-200 нм, что значительно больше среднего размера частиц по данным ПЭМ и результатам измерения размера частиц в суспензии методом ДРС. Непосредственно методом ЭФО не удалось получить сплошное покрытие YSZ на подложке LSM2 (рисунок 3.17б), поскольку крупные поры на поверхности подложки препятствовали его образованию. Было предложено решение по нанесению функционального подслоя LSM на подложку LSM2 методом ЭФО из суспензии микроразмерного порошка LSM с удельной поверхностью 13 м<sup>2</sup>/г. Порошок LSM был получен обработкой шихты LSM, измельченной с помощью диссольвера DISPERMAT (Германия) со скоростью 300 об/мин в течение 3 ч в среде изопропилового спирта. Осаждение слоя LSM проводили из суспензии в смешанной среде изопропанол/ацетилацетон (50/50 об. %) с концентрацией 20 г/л. ЭФО слоя LSM проводили при постоянном напряжении 100 В, 1 мин с последующей сушкой и отжигом при температуре 1050 °С, 15 мин на воздухе. Формирование подслоя LSM толщиной 25 мкм позволило выровнять поверхность подложки LSM2 и закрыть крупные поры, что способствовало последующему формированию сплошного покрытия YSZ толщиной 4 мкм (рисунок 3.19).

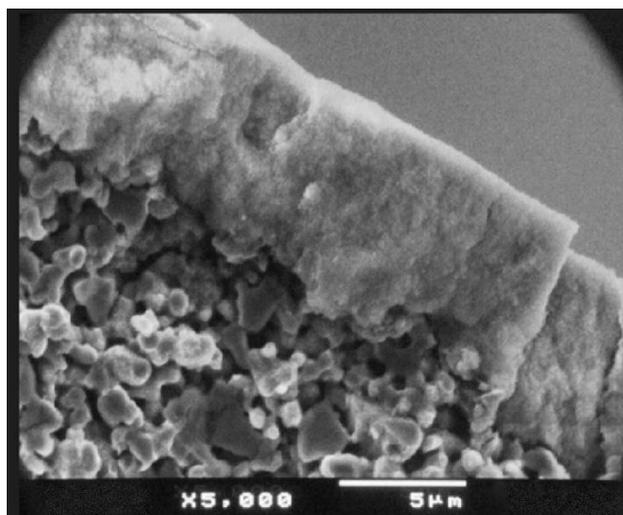


Рисунок 3.18 – СЭМ изображение скола покрытия YSZ на подложке LSM1

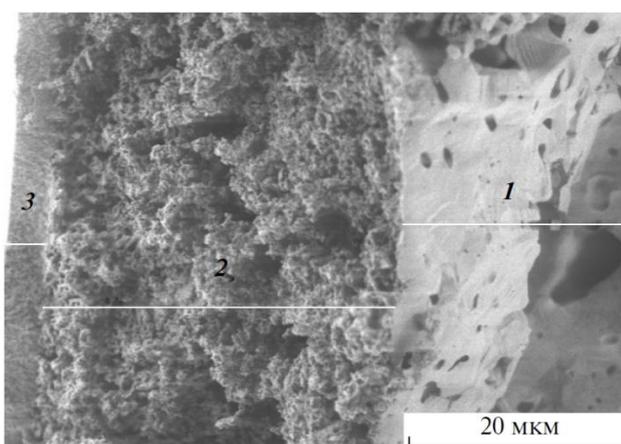


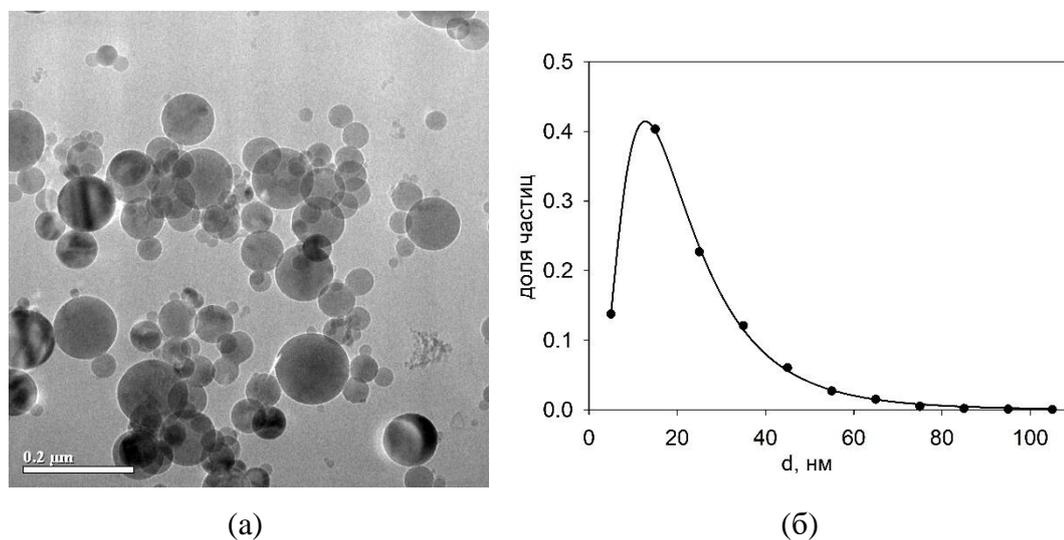
Рисунок 3.19 – СЭМ изображение скола покрытия YSZ (3) с функциональным подслоем LSM (2) на подложке LSM2 (1)

Стоит отметить, что благодаря механизму электрохимической коагуляции на поверхности подложки формируется слой агрегатов YSZ, которые не проникают внутрь подложки LSM2 при модификации её поверхности функциональным подслоем LSM. Вместе с тем, было показано, что размер пор поверхности катодной подложки не должен превышать значения порядка 1 мкм при проведении ЭФО из суспензии YSZ, которая состоит преимущественно из индивидуальных наночастиц размером 14 нм.

### **3.4 Закономерности стабилизации суспензий наночастиц $Al_2O_3$ -Mg, полученных методом электрического взрыва проволоки. Особенности морфологии ЭФО покрытий при наличии металлической компоненты в составе исходного нанопорошка $Al_2O_3$ -Mg**

В области электрохимических устройств и ТОТЭ оксид алюминия может рассматриваться как компонент композитных твердых электролитов, а также как спекающая добавка. На примере суспензий наночастиц оксида алюминия нами были продемонстрированы закономерности изменения электрокинетических свойств суспензий, которые имеют фундаментальный характер, отражающий коллективные свойства коллоидной системы. Электрокинетические свойства суспензии характеризуется величиной дзета-потенциала, который определяется специфической адсорбцией потенциалопределяющих ионов на поверхности частицы при формировании на ней избыточного электрического заряда. Вокруг частиц образуется ДЭС, диффузная часть которого содержит ионы противоположного знака по отношению к заряду частицы, а потенциал на плоскости скольжения жидкой среды, которая разделяет связанную с частицей среду от неподвижной среды, соответствует значению дзета-потенциала. Характерный размер ДЭС или длина Дебая ( $\lambda_D$ ) определяется концентрацией и знаком ионов в жидкой среде, а также её диэлектрической проницаемостью. С другой стороны, среднее расстояние между частицами в суспензии связано с её концентрацией. При увеличении концентрации суспензии среднее расстояние между частицами снижается, поэтому в случае концентрированной суспензии возможна ситуация, при которой  $\lambda_D$  будет соизмерима или больше среднего расстояния между частицами, что соответствует перекрыванию ДЭС индивидуальных частиц в суспензии, что может обуславливать изменение характера межчастичного взаимодействия, описываемого теорией ДЛФО. В случае суспензии наночастиц с высоким значением дзета-потенциала эффект влияния концентрации на значения дзета-потенциала может быть значительным, что обуславливает актуальность установления данных закономерностей. Межчастичное взаимодействие наночастиц в суспензиях отличается от парного взаимодействия по теории ДЛФО и обусловлено коллективными эффектами многочастичного взаимодействия в условиях перекрывания ДЭС нескольких частиц [224]. Сложность применения концентрированных суспензий наночастиц также связана с их склонностью к агрегированию и высокой поверхностной энергией [185]. В работе [225] была показана зависимость дзета-потенциала от концентрации в суспензии наночастиц  $Fe_2O_3$ , а именно увеличение концентрации соответствовало снижению дзета-потенциала. Суспензии наночастиц, полученных методом

электрического взрыва проволоки (ЭВП), в частности, нанопорошка оксида алюминия, отличаются высоким значением дзета-потенциала в водной среде за счет эффекта самостабилизации [214]. Наночастицы оксида алюминия отличаются сферической формой и являются слабоагрегированными, образующиеся агрегаты могут быть разрушены ультразвуковой обработкой. Нами были исследованы закономерности изменения дзета-потенциала и pH [226] суспензии наночастиц оксида алюминия, полученного методом ЭВП из сплава Al-Mg с содержанием Mg 1.3 масс. % [227–229]. Синтез наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  методом ЭВП был проведен в атмосфере кислорода (12 об. %) и азота (88 об. %). Морфология наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ , по данным ПЭМ, представлена на [рисунке 3.20](#), из которого видно, что частицы имеют сферическую форму со среднечисловым диаметром 22 нм. Распределение частиц по размерам являлось логнормальным и соответствовало [функции вида \(3.1\)](#). Изготовленная партия нанопорошка характеризовалась следующими значениями параметров функции распределения:  $\sigma = 0.632$ ,  $\mu = 19.0$  нм. Удельная поверхность (метод БЭТ) составляла  $40 \text{ м}^2/\text{г}$ , а соответствующий рассчитанный средний диаметр частиц ( $d_{\text{БЭТ}}$ ) составил 41 нм. По данным РФА нанопорошок  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  являлся многофазным ([таблица 3.5](#)), однако отдельной кристаллической фазы, содержащей Mg, в порошке не было обнаружено, вероятно, катионы магния были распределены в решетке  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Рисунок 3.20** – ПЭМ изображение наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  (а); распределение наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  по размерам (б)

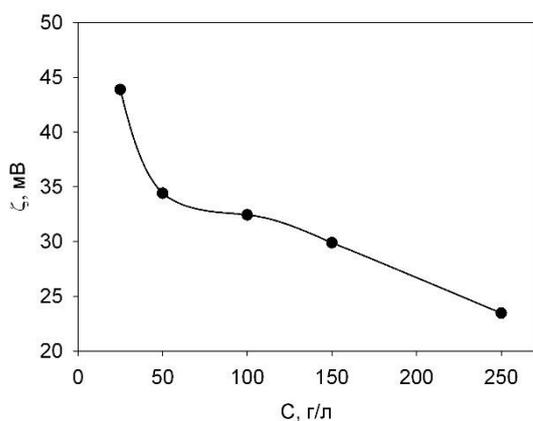
Исходные суспензии  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  готовили в изопропиловом спирте с концентрацией 25, 50, 100, 150 и 250 г/л и подвергали УЗО в течение 5-125 мин.

Таблица 3.5 – Данные РФА нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ 

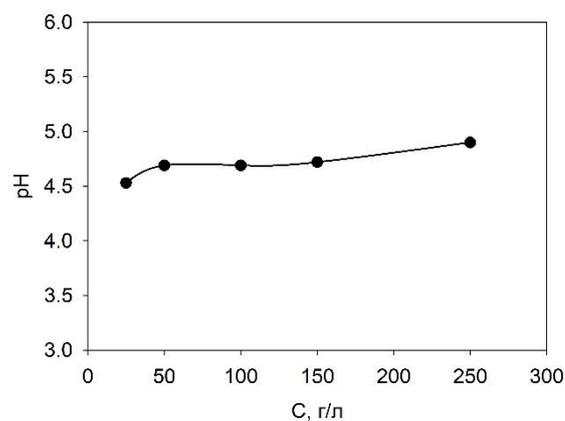
Кристаллическая фаза в составе нанопорошка	Содержание фазы, масс. %	Тип кристаллической решетки, пространственная группа	Параметры решетки, Å	ОКР, нм
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\approx 31$	кубическая, Fd-3m	$a = 7.950(\pm 0.010)$	$26(\pm 2)$
металлический Al	$\approx 0.3$	кубическая, Fm-3m	$a = 4.054(\pm 0.004)$	$\approx 150$
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\approx 0.4$	ромбоэдрическая, R-3c	$a = 4.764(\pm 0.004)$ $c = 12.99(\pm 0.02)$	$\approx 180$
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\approx 69$	орторомбическая, P222	$a = 7.934$ $b = 7.956$ $c = 11.711$	$18(\pm 2)$

**Закономерности изменения дзета-потенциала и pH суспензий наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  различной концентрации**

По результатам измерений была обнаружена тенденция снижения дзета-потенциала в исходной суспензии  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  (УЗО 5 мин) с увеличением концентрации наночастиц от 25 до 250 г/л (рисунок 3.21а). Существенного изменения pH суспензии при этом не было обнаружено (рисунок 3.21б).



(а)



(б)

**Рисунок 3.21** – Характеристики суспензии наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ : (а) – изменение дзета-потенциала от концентрации; (б) – изменение pH от концентрации

Как видно из [рисунка 3.21](#), снижение дзета-потенциала с увеличением концентрации (от 25 до 250 г/л) является достаточно значимым, а именно, с +44 мВ до +24 мВ при значении рН ~4.7, что подтверждает возникновение перекрытия ДЭС на частицах в условиях высокой концентрации, тогда как значение рН практически не изменяется и соответствует постоянному ионному составу в суспензии. Для суспензии со значением рН, равным 4.7, концентрация протонов составляла  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л, а вычисленное значение длины Дебая было равно 33 нм. Вычисление длины Дебая  $\lambda_D$  было проведено по формуле [230]:

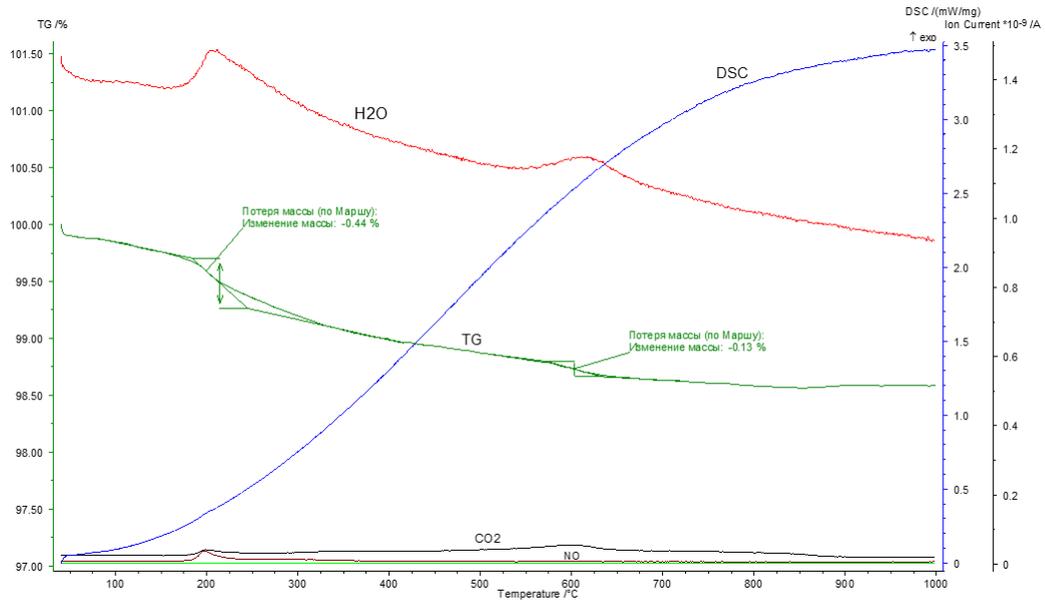
$$K = \frac{1}{\lambda_D} = \left( \frac{e^2 \sum n_i z_i^2}{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T} \right)^{1/2}, \quad (3.3)$$

где  $K = \frac{1}{\lambda_D}$  - обратная длина Дебая,  $\text{м}^{-1}$ ;  $n_i$  - концентрация ионов с валентностью  $z_i$ ,  $\text{м}^{-3}$ ;  $e_0$  - заряд электрона, Кл;  $\varepsilon_0$  - электрическая постоянная, Ф/м;  $\varepsilon$  - относительная диэлектрическая проницаемость жидкой среды (для изопропилового спирта  $\varepsilon=18.3$ );  $T$  - абсолютная температура, К;  $k_B$  - постоянная Больцмана, Дж/К.

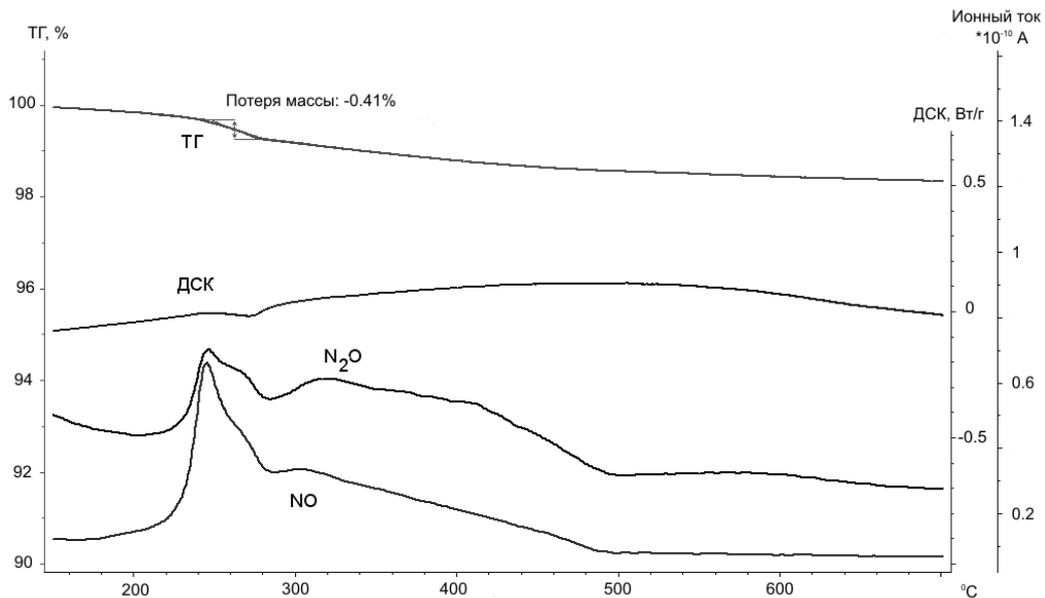
С другой стороны, увеличению концентрации суспензии отвечает снижение среднего расстояния между наночастицами ( $L_{cp}$ ), а именно, концентрациям 25, 50, 100, 150, 250 г/л соответствует значение  $L_{cp}$ , равное 93, 74, 58, 51, 43 нм, соответственно, тем самым, значение  $\lambda_D$  для суспензии наночастиц соизмеримо со значением  $L_{cp}$ . Проведенные оценки подтверждают возникновение условий перекрытия ДЭС индивидуальных наночастиц в суспензии при повышении её концентрации, что оказывает влияние на уменьшение дзета-потенциала. Можно сделать вывод, что многочастичное взаимодействие между наночастицами при перекрывании их сольватных оболочек снижает электрофоретическую подвижность наночастиц, определяемую классическими соотношениями [111]. Снижение дзета-потенциала в концентрированной суспензии вызывает ограничения её применимости, в частности, для суспензий с концентрацией 25-150 г/л величина дзета-потенциала находится в интервале +44...+30 мВ, что превышает характеристическое значение +26 мВ, которое определяет критерий стабильности суспензии [115, 230].

Нами был предложен механизм формирования положительного эффективного заряда наночастиц на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и высокого дзета-потенциала в неводной суспензии изопропанола с применением ЭВП нанопорошков. Метод ЭВП связан с процессом электрического взрыва металлической проволоки и конденсацией паров металла в газовой атмосфере с последующим быстрым охлаждением. Данный метод синтеза наночастиц обуславливает появления следов нитратов алюминия за счет высокой температуры частиц в газовой среде, которая взаимодействует с их поверхностью. Методом термоанализа нами

было обнаружено выделение оксидов азота при нагревании образца нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в атмосфере аргона (рисунок 3.22).



(a)



(б)

Рисунок 3.22 – Результаты ТГ/ДСК анализа и линии масс-спектров для образца нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : а) и б)

Как видно из рисунка 3.22, в диапазоне температур 200-500 °С образуются оксиды азота  $\text{NO}$  и  $\text{N}_2\text{O}$  в небольшом количестве, что подтверждает наличие нитрата алюминия в составе исходного нанопорошка. Убыль массы нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составила 0.41 %. Присутствие нитрата алюминия в составе нанопорошка обуславливает образование катионов металла при растворении нитрата. Катионы металла  $\text{Al}^{3+}$  в жидкой среде

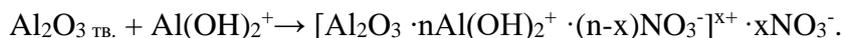
гидролизуются в результате взаимодействия с остаточным количеством воды, содержащейся в изопропанол. Значение pH в этом случае смещается в кислую сторону, а гидратированные катионы металла  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  специфически адсорбируются на поверхности наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что обуславливает высокий дзета-потенциал в суспензии и эффект самостабилизации.

Процесс формирования заряда на наночастицах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в неводной (изопропанол) жидкой среде можно представить следующими стадиями:

1. Образование нитратов алюминия  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  на поверхности синтезированных наночастиц при их охлаждении потоком воздуха;
2. Растворение  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  с образованием катионов  $\text{Al}^{3+}$ :  

$$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{NO}_3^-;$$
3. Гидролиз катионов  $\text{Al}^{3+}$  в присутствие следовых количеств воды (0.5 масс. %), содержащейся в дисперсионной среде, с образованием кислой среды:  

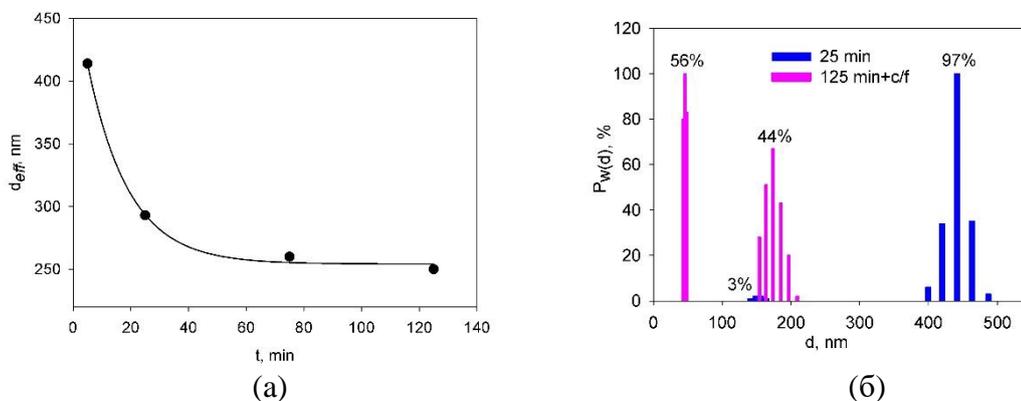
$$\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+;$$
4. Специфическая адсорбция гидратированных катионов  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  на поверхности наночастиц:



Следы воды в дисперсионной среде изопропанола имеют важное значение в гидролитическом комплексообразовании катионов алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  при формировании избыточного положительного заряда наночастиц в суспензии.

### *Дисперсный состав суспензий наночастиц $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mg*

В суспензиях наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mg в изопропанол было проведено определение дисперсного состава агрегатов частиц.



**Рисунок 3.23** – Зависимость эффективного гидродинамического диаметра агрегатов в суспензии  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mg от времени УЗО (а) и фракционный состав суспензии при УЗО в течение 25 мин и 125 мин с проведением центрифугирования (б)

На [рисунке 3.23а](#) приведена зависимость эффективного гидродинамического диаметра агрегатов  $d_{eff}$  для суспензии в зависимости от времени ультразвуковой обработки с непрерывным охлаждением суспензии. Из [рисунка 3.23а](#) видно, что в процессе УЗО происходит значительное снижение размера агрегатов в суспензии с 410 нм до 250 нм. Оставшиеся после УЗО крупные агрегаты, были удалены центрифугированием. Фракционный состав суспензии после УЗО (25 и 125 мин) и центрифугирования представлен на [рисунке 3.23б](#). По данным определения фракционного состава исходной суспензии  $Al_2O_3$ -Mg (5 мин УЗО) было установлено содержание трех фракций частиц и их агрегатов в различном весовом соотношении: 90 нм (5 %), 420 нм (87 %) и 2020 нм (8 %). После 25 мин УЗО размер агрегатов основной фракции составил 440 нм (97 %). После УЗО в течение 125 мин и центрифугирования суспензия имела следующий дисперсный состав: 170 нм (44 %) и 45 нм (56 %).

### ***Особенности морфологии покрытий $Al_2O_3$ -Mg***

На примере суспензии  $Al_2O_3$ -Mg с концентрацией 100 г/л были выявлены морфологические особенности покрытий, которые содержали пузырьки ([таблица 3.6](#)). В суспензии после 125 мин УЗО было проведено ЭФО на модельном электроде Ni-фольга при постоянном напряжении 5-20 В и времени ЭФО от 20 сек до 1 мин. Полученные покрытия содержали пузырьки, образование которых можно связать с наличием металлического алюминия в составе нанопорошка  $Al_2O_3$ -Mg ([таблица 3.5](#)). Реагирование металлического алюминия с остаточной водой в составе дисперсионной среды (изопропиловый спирт) может вызывать образование газообразного водорода, в том числе в результате сопутствующих электрохимических реакций на электродах. Разбавление суспензии 100 г/л до 10 г/л привело к снижению содержания пузырьков в покрытиях, центрифугирование суспензии также способствует уменьшению образования пузырьков при осаждении покрытий. Наименьшее количество пузырьков (единичные пузырьки) было получено из суспензии, подвергнутой центрифугированию (концентрация изменилась со 100 до 77 г/л), и последующему разбавлению до содержания твердой фазы 10 г/л при ЭФО на минимальном напряжении 40 В (время 1 мин) в полученном покрытии толщиной 4 мкм ([таблица 3.6](#)).

Таблица 3.6 – Концентрация суспензий наночастиц  $Al_2O_3$ -Mg (УЗО 125 мин), режим ЭФО, толщина и характер ЭФО покрытий.

Приготовление суспензии, концентрация наночастиц	Напряжение ЭФО (В) при времени осаждения 1 мин	Толщина, характер покрытия
Исходная, 100 г/л	20	20 мкм, значительное содержание пузырьков (рисунок 3.24)
Разбавление из исходной, 10 г/л	35	6 мкм, снижение количества пузырьков
Центрифугирование исходной, 77 г/л	10	8 мкм, небольшое снижение количества пузырьков
Разбавление центрифугированной, 10 г/л	40	4 мкм, единичное содержание пузырьков
Выдержка исходной 100 суток, 100 г/л	20	26 мкм, наибольшее количество пузырьков
Центрифугирование выдержанной, 77 г/л	20	15 мкм, множественные пузырьки

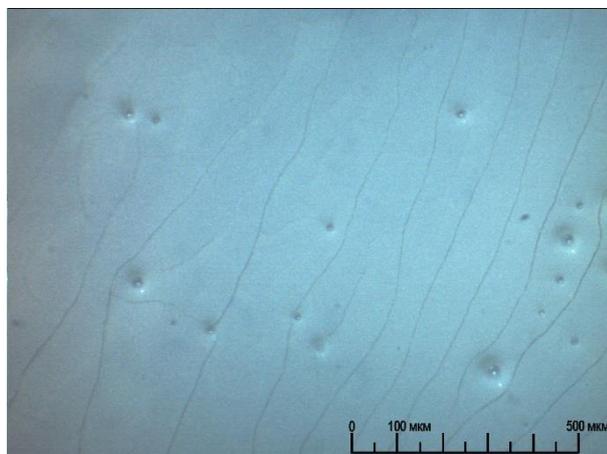


Рисунок 3.24 – Оптическое изображение покрытия  $Al_2O_3$ -Mg при ЭФО из исходной суспензии 100 г/л

Как видно из [рисунка 3.24](#), на поверхности покрытия  $Al_2O_3$ -Mg присутствуют множественные пузырьки размером  $\sim 20$ -30 мкм, что обычно нехарактерно для ЭФО керамических покрытий в неводных средах. Электрохимические реакции на электродах при ЭФО в неводной среде связаны с катодной реакцией восстановления протонов  $H^+$  до молекулярного водорода  $H_2$  (3.4), либо с реакцией восстановления следовых количеств воды при образовании молекулярного водорода и гидроксид-ионов (3.5). Анодная реакция может сопровождаться разложением следовых количеств воды при образовании протонов  $H^+$  и выделении молекулярного кислорода  $O_2$  (3.6), а также возможна реакция образования воды и молекулярного кислорода при окислении гидроксид-ионов (3.7).

Катодные реакции:



Анодные реакции:

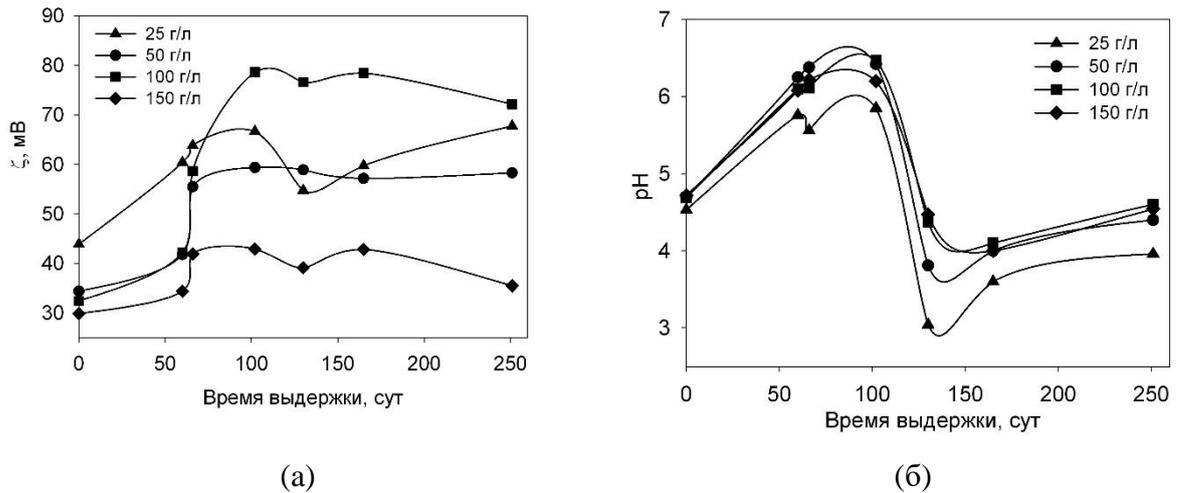


При диспергировании наночастиц в дисперсионную среду может вноситься вода, увеличение содержания воды может происходить в результате [реакции \(3.7\)](#). Для суспензии с большим содержанием порошка (100 г/л) будет характерна и большая концентрация протонов при протекании реакции (3.4) их восстановления, которая сопровождает процесс электрохимической коагуляции при ЭФО [120]. С другой стороны, металлическая компонента (0.3 масс. % Al) может подвергаться анодному окислению с участием воды с образованием оксида алюминия и дополнительных протонов в жидкой среде, которые на катоде восстанавливаются до газообразного водорода, усиленное выделение которого формирует пузырьки в покрытии на катоде. Увеличение содержания нанопорошка в суспензии будет способствовать увеличению интенсивности описанных выше электрохимических реакций с образованием крупных пузырьков в покрытиях. Центрифугирование суспензий способствует удалению металлических частиц алюминия из суспензии и снижает образование пузырьков. Изученные особенности суспензий ЭВП нанопорошков, которые содержат металлическую составляющую, необходимо учитывать в технологии применения метода ЭФО при создании керамических покрытий.

### ***Старение суспензий $Al_2O_3$ -Mg и характер получаемых покрытий***

В качестве отдельной задачи был выделен вопрос изменения свойств суспензий при их длительной выдержке и возникающих при этом эффектов старения, что важно с точки зрения практического применения технологии ЭФО, поскольку обычно применяемые

суспензии многократно используются в течение длительного времени [231]. Был исследован характер временных изменений дзета-потенциала и рН суспензий наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  в течение 250 суток для определения пригодности суспензий в технологии ЭФО покрытий в течение длительного времени. Из [рисунка 3.25а](#) видно, что в начальный период времени выдержки до 66 суток происходит увеличение дзета-потенциала для всех исследованных суспензий различной концентрации. При дальнейшем увеличении времени выдержки (более 66 суток) изменение дзета-потенциала носит знакопеременный и хаотичный характер. Наиболее значительные временные изменения дзета-потенциала отмечены для суспензии с концентрацией 100 г/л. Из [рисунка 3.25б](#) видно, что происходит значительное изменение рН в течение 150 суток выдержки суспензии с возвратом к исходным значениям, далее величина рН стабилизируется. Изменение рН со временем имеет схожий характер при различных значениях концентрации суспензий. Отмеченные особенности временной динамики рН и дзета-потенциала могут быть связаны с процессами гидролиза катионов алюминия с образованием гидратированных комплексов  $(\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8)^{4+}$ ,  $(\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_9)^{5+}$ , а также  $(\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})^{7+}$ , как было показано в работе [232]. Для суспензий различных концентраций характерно высокое начальное значение дзета-потенциала (выдержка 0 суток), которое может быть связано с эффектом самостабилизации за счет образования катионов алюминия в дисперсионной среде в результате гидролиза следовых количеств нитратов, неизбежно возникающих на поверхности наночастиц порошка оксида алюминия при их получении методом ЭВП [214]. Применяемый нами ЭВП нанопорошок  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  имеет в составе 0.3 масс.% металлического алюминия (по данным РФА, [таблица 3.5](#)), несмотря на его небольшую долю, частицы алюминия могут с течением времени реагировать со следовым количеством воды в составе суспензии, что может изменять электрокинетические свойства суспензии и морфологию покрытий, а также вызывать медленные изменения дзета-потенциала и рН со временем. Медленный характер изменений, возможно, связан с наличием тонкой пористой оксидной пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на поверхности частиц алюминия.

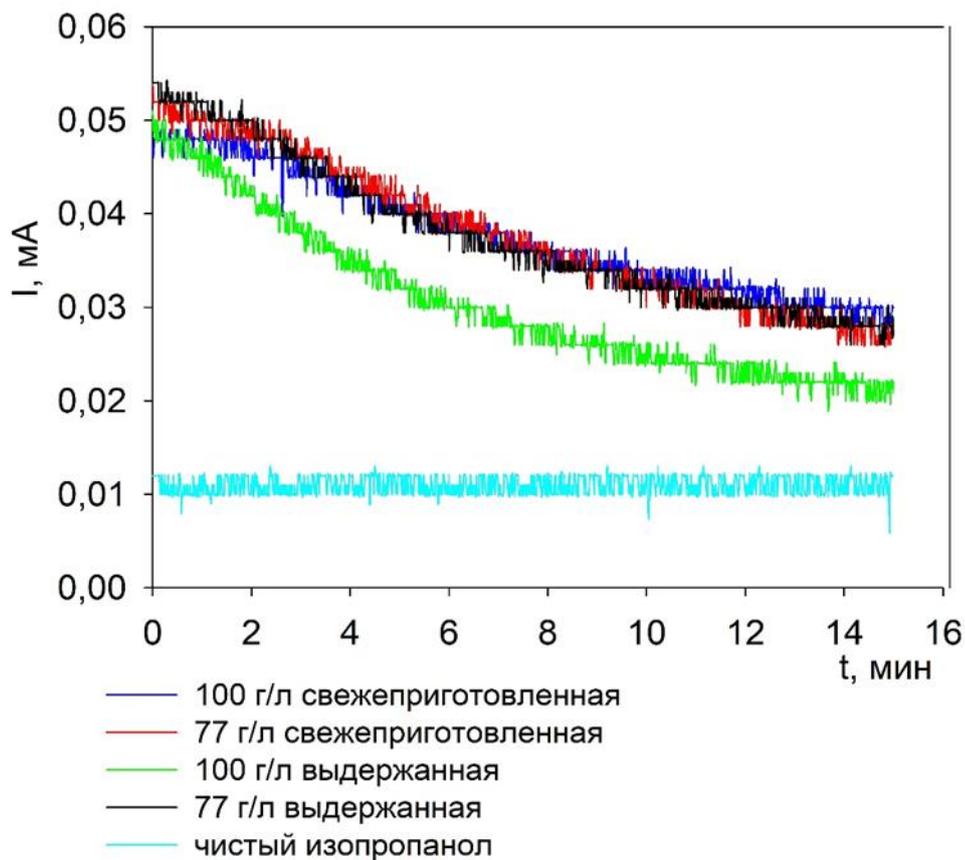


**Рисунок 3.25** – Зависимости для суспензии наночастиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg: (а) – влияние времени выдержки суспензий различной концентрации (25, 50, 100, 150 г/л) на дзета-потенциал; (б) - влияние времени выдержки суспензий различной концентрации (25, 50, 100, 150 г/л) на pH

Влияние центрифугирования на характер образования пузырьков в ЭФО покрытиях было изучено из выдержанной в течение 100 суток суспензии Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg с концентрацией 100 г/л (таблица 3.6). Выдержанную суспензию нанопорошка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg (100 суток) концентрацией 100 г/л обрабатывали УЗО в течение 125 мин, для которой значение дзета-потенциала (pH) составили +50 мВ (4.1). Полученная суспензия была использована для проведения ЭФО на электрод (Ni-фольга) в режиме постоянного напряжения 20 В и времени осаждения 1 мин, в результате полученная пленка толщиной 26 мкм содержала сетку трещин и большое количество пузырьков. Проведение центрифугирования выдержанной в течение 100 суток суспензии привело к образованию при ЭФО сплошного покрытия толщиной 15 мкм, которое характеризовалось наличием трещин и сниженным количеством пузырьков по сравнению с не центрифугированной выдержанной суспензией.

Представляет интерес проведение исследования кинетики изменения силы тока в зависимости от времени в ходе осуществления процесса ЭФО для установления характера переноса заряда в суспензии Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg при формировании ЭФО покрытия. Кинетика изменения силы тока при ЭФО при постоянном напряжении 20 В и времени осаждения 15 мин из различных типов суспензий (100 г/л - свежеприготовленная и выдержанная в течение 100 суток; 77 г/л - центрифугированная свежеприготовленная и выдержанная в течение 100 суток), а также для исходного чистого изопропанола представлена на рисунке 3.26. Из рисунка 3.26 видно, что для чистого изопропанола значение тока не зависит от времени и имеет значение около 0.01 мА, что ниже, чем значения тока в суспензиях (~ 0.02

- 0,05 мА). Перенос заряда в основном осуществляется с участием частиц в суспензиях, снижение силы тока обусловлено обеднением суспензии при ЭФО, а также ростом сопротивления осадка. С применением выдержанной (100 суток) суспензии концентрацией 100 г/л происходит более резкое падение тока. Центрифугирование выдержанной суспензии (77 г/л) привело к возврату кинетики тока до значений, характерных для свежеприготовленной суспензии. В свежеприготовленной суспензии центрифугирование не изменяет кинетику тока от времени.



**Рисунок 3.26** – Изменение тока от времени при ЭФО в режиме постоянного напряжения 20 В для свежеприготовленной и выдержанной суспензии  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  с разной концентрацией 100 г/л и 77 г/л, а также для чистого изопропанола

С целью подтверждения влияния металлической компоненты в составе нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  на образование пузырьков в ЭФО покрытия было проведено ЭФО из суспензии с концентрацией 10 г/л на основе наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на Ni-фольгу в режиме осаждения 50 В в течение 1 мин. Полученное сплошное покрытие толщиной 10 мкм не содержало пузырьков, что подтвердило сделанное ранее предположение о ключевой роли металлического алюминия в составе нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  в образовании пузырьков в составе ЭФО

покрытий. Применяемый нанопорошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  был получен методом ЭВП из Al-проволоки в атмосфере кислорода (10 об. %) и азота (90 об. %). По данным ПЭМ частицы нанопорошка слабоагрегированы и имели сферическую форму. Значения параметров функции распределения частиц по размерам для порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составили:  $\mu = 14.8$  нм,  $\sigma = 0.608$ . Удельная поверхность нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составила  $42$  м<sup>2</sup>/г. Данные РФА для нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  представлены в [таблице 3.7](#).

**Таблица 3.7** – Данные РФА нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Кристаллическая фаза (содержание, масс. %)	Тип решетки (пространственная группа)	Параметры решетки, Å	ОКР, нм
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (15)	кубическая (Fd-3m)	$a = 7.919(\pm 0.008)$	18( $\pm 1$ )
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (85)	орторомбическая (P222)	$a = 7.934$ $b = 7.956$ $c = 11.711$	18( $\pm 2$ )

Как было показано выше ([рисунок 3.26](#)) для чистого изопропанола характерно отсутствие временного изменения тока, что указывает на отсутствие значимых электрохимических реакций с участием следового количества воды в чистом спирте, поскольку проводимость жидкой среды не изменяется в течение продолжительного времени (15 мин). Поэтому можно сделать вывод, что основной вклад в электрохимические электродные реакции при ЭФО вносят ионы, находящиеся в ДЭС сольватированных частиц в суспензии. Вода в суспензию может вноситься при диспергировании порошка, а также при протекании реакции окисления гидроксид-ионов на аноде. Выдержка суспензии оказала негативное влияние на образование пузырьков в покрытии, что может быть связано с неконтролируемым изменением ионного состава в суспензии.

Таким образом, было проведено комплексное исследование электрокинетических свойств суспензий ЭВП нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ , содержащего в составе небольшую долю (0.3 масс. %) металлического Al, при изменении их концентрации и долговременной выдержке, а также сравнение с покрытиями, полученными из суспензии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  без металлической компоненты. Было показано снижение дзета-потенциала при увеличении концентрации суспензии  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ , что обусловлено влиянием межчастичного взаимодействия в концентрированной суспензии. Обнаружено появление пузырьков в полученных ЭФО покрытиях из суспензий наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  в среде изопропилового

спирта, тогда как в суспензии наночастиц  $Al_2O_3$  образование пузырьков не происходило. Возможной причиной появления пузырьков в составе ЭФО покрытий  $Al_2O_3$ -Mg является присутствие частиц металлического алюминия в составе ЭВП нанопорошка, что в свою очередь усиливается протеканием электрохимических реакций на электродах. Было показано, что суспензии  $Al_2O_3$ -Mg в технологии ЭФО целесообразно применять при длительности выдержки не более 66 суток.

***Взаимосвязь между толщиной покрытий и образованием в них трещин при сушке на примере покрытий из суспензии наночастиц  $Al_2O_3$ -Mg***

В работе [233] было отмечено существование критической толщины покрытия, при превышении которой происходит образование трещин в ходе сушки. Нами были проведены эксперименты по получению покрытий и объемных материалов в широком диапазоне толщин 23–1800 мкм при изменении длительности ЭФО в режиме постоянного напряжения [234]. ЭФО выполняли в ячейке с горизонтальным расположением электродов (для осаждения объемных материалов) и с вертикальным расположением электродов (для осаждения покрытий). При проведении ЭФО устанавливали напряжение на электродах 20 В, время осаждения составляло от 1 до 180 мин. Во время ЭФО применялась перекачка суспензии со дна ячейки для осаждения в её верхнюю часть. Полученный осадок сушили на электроде в течение нескольких дней в эксикаторе с небольшим количеством изопропилового спирта. Формирование покрытий и объемных материалов осуществляли из суспензии после центрифугирования с концентрацией 62 г/л. Применение центрифугирования позволило исключить крупную фракцию агрегатов (рисунок 3.23б), что благоприятно для повышения однородности получаемых осадков. Характеристики осадков при различном времени осаждения (постоянное напряжение 20 В и средний ток 40 мкА) приведены в таблице 3.8. Из таблицы 3.8 видно, что с увеличением времени осаждения происходит близкий к линейному рост толщины и массы осадка, как при получении покрытий толщиной до 35 мкм, так и при формировании объемных материалов толщиной до 1800 мкм. Установлено, что образование трещин в осадках при их сушке связано с толщиной, а именно, при увеличении толщины более 1 мм формируется объемный осадок без трещин, тогда как покрытия с толщиной менее 1 мм склонны к образованию сетки трещин, особенно при толщинах покрытия менее 35 мкм (рисунок 3.27).

Таблица 3.8 – Параметры покрытий и объемных материалов на основе  $Al_2O_3$ -Mg при различном времени осаждения (постоянное напряжение 20 В и средний ток 40 мкА).

Образец	Время осаждения, мин	Масса, мг	Толщина, мкм	Характер осадка
AM_1	1	3.2	23	Сетка мелких трещин
AM_2	2	5.5	35	Сетка мелких трещин
AM_3	15	25.4	340	Отдельные участки покрытия, разделенные трещинами
AM_4	90	90.6	1000	Единичные трещины
AM_5	180	180.8	1800	Без трещин



(а)



(б)



(в)



(г)

**Рисунок 3.27** – Оптические фотографии покрытий и объемных материалов на основе оксида алюминия: (а) образец АМ\_1; (б) образец АМ\_3; (в) образец АМ\_4; (г) образец АМ\_5

Таким образом, было установлено, что сушка покрытий, полученных из суспензии наночастиц  $Al_2O_3$ -Mg, с толщиной менее 35 мкм приводит к образованию сетки мелких трещин, увеличение толщины ЭФО осадка снижает трещинообразование таким образом, что при толщине более 1 мм сушка образцов не сопровождается их растрескиванием. Установлен критерий, согласно которому толщина высушенного ЭФО-осадка должна составлять не менее 1 мм для исключения трещин при сушке, в случае реализации применяемой нами схемы подготовки суспензий без применения дисперсантов и связующих на основе ЭВП наночастиц.

### **3.5 Влияние формы противоиэлектрода в ячейке ЭФО при формировании объемных материалов с применением суспензии наночастиц YSZ**

Стабилизированный  $Y_2O_3$  диоксид циркония  $ZrO_2$  (YSZ) находит применение в качестве несущего твердого электролита ТОТЭ [235, 236]. Для формирования керамики в основном применяют методы шликерного литья, прессования, в том числе магнитно-импульсное прессование [237–241]. Метод ЭФО может рассматриваться как альтернатива технологиям прессования, поскольку позволяет избежать возникновения внутренних напряжений в прессованных образцах. При проведении ЭФО возникает изменение суммарного сопротивления ячейки, что оказывает влияние на кинетику роста осажденной массы и может влиять на плотность компакта [242]. Краевая зона электрода определяет возникновение локального увеличения напряженности электрического поля, что приводит к увеличению в данной области краевой неоднородности компакта [243]. Для решения данной проблемы было предложено в работе [244] применение сегментированных электродов, однако эффективность данного решения будет зависеть от свойств конкретной исследуемой системы. Представляет интерес исследование возможности снижения степени неоднородности компакта в краевой зоне электрода при применении профилированных противоиэлектродов [245]. Особенности возникновения краевых эффектов при ЭФО объемных компактов мы проводили на примере суспензии наночастиц YSZ, полученных методом ЛИК. Для приготовления суспензии YSZ концентрацией 50 г/л применяли изопропанол с ультразвуковой обработкой (125 мин) и центрифугированием (10000 об/мин, 3 мин). Суспензия после центрифугирования имела концентрацию 44 г/л, значение дзета-потенциала (pH) для которой составило +22 мВ (5.0). ЭФО проводили в ячейке с

вертикальным расположением электродов с регулированием величины постоянного напряжения. Расстояние между электродами составляло 1 см. При осаждении проводили ступенчатое увеличение напряжения 100 до 250 В с поддержанием фиксированного значения напряжения в течение 15 мин на каждом цикле осаждения. Данный режим регулирования напряжения на ячейке был выбран с точки зрения поддержания среднего тока на постоянном уровне в течение всего времени осаждения (60 мин). Между циклами ЭФО проводили перемешивание суспензии магнитной мешалкой, непосредственно в процессе осаждения перемешивание не проводили, поскольку перемешивание приводило к образованию волнообразной поверхности компакта. При осаждении применяли плоский и конический противоэлектрод с одинаковым расстоянием между торцевой поверхностью противоэлектрода и катодом в ячейке ЭФО (1 см).

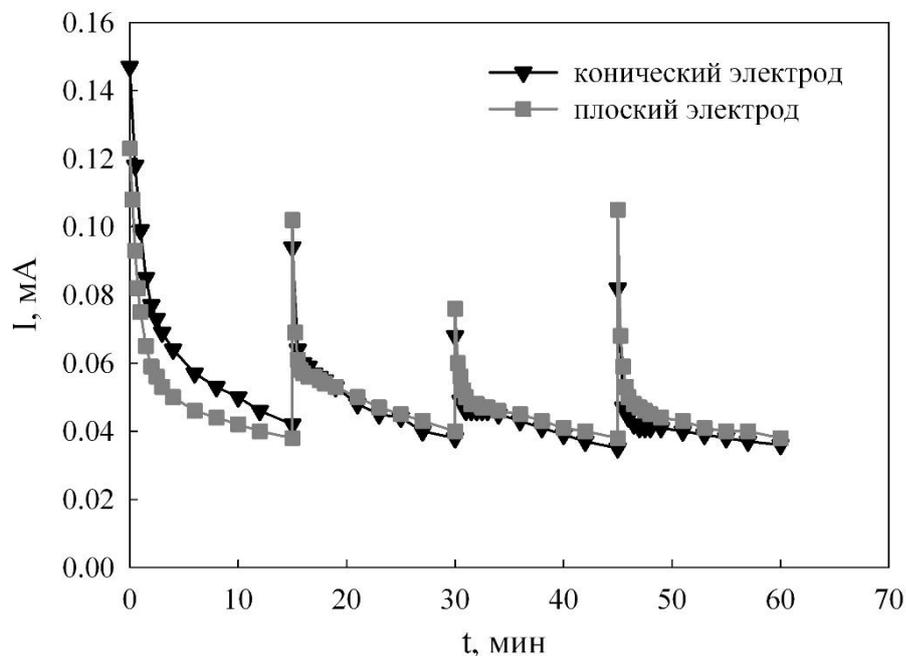
Таблица 3.9 – Характеристики ЭФО при осаждении объемного образца YSZ для ячейки с плоским противоэлектродом при ступенчатом увеличении напряжения 100-250 В

Цикл ЭФО	Время ЭФО, мин	Масса сырого образца, г/см <sup>2</sup>	Сопротивление ячейки ЭФО, МОм	Установившийся ток в цикле ЭФО, мА
0	0	0	0.813	0.123
1	15	0.7541	2.632	0.038
2	30	1.1492	3.750	0.040
3	45	1.4841	5.263	0.038
4	60	1.6950	6.579	0.038

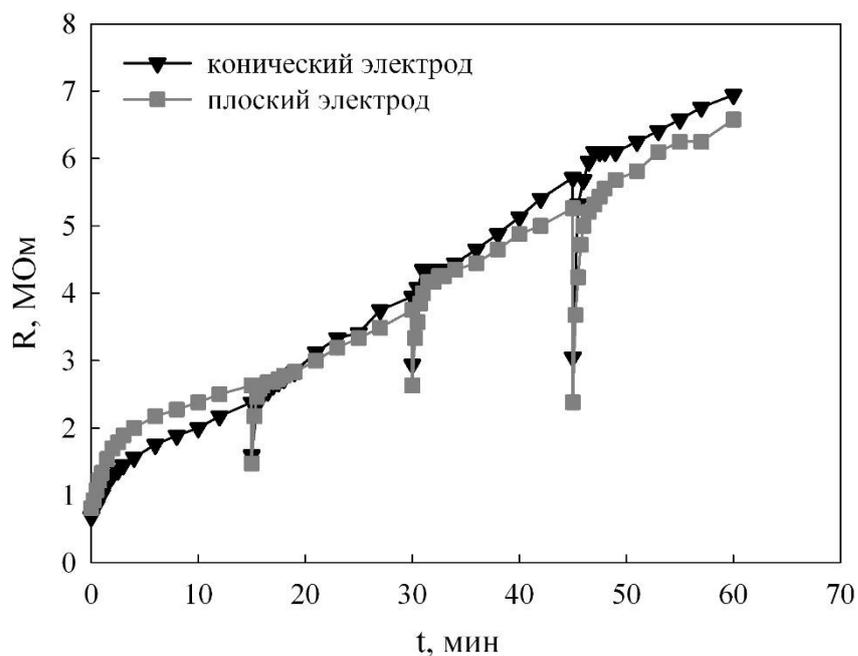
Таблица 3.10 – Характеристики ЭФО при осаждении объемного образца YSZ для ячейки с коническим противоэлектродом при ступенчатом увеличении напряжения 100-250 В

Цикл ЭФО	Время ЭФО, мин	Масса сырого образца, г/см <sup>2</sup>	Сопротивление ячейки ЭФО, МОм	Установившийся ток в цикле ЭФО, мА
0	0	0	0.680	0.147
1	15	0.9304	2.381	0.042
2	30	1.3036	3.947	0.038
3	45	1.5713	5.714	0.035
4	60	1.8380	6.944	0.036

Характеристики ЭФО при формировании объемного образца YSZ с плоским и коническим противозлектродом приведены в [таблицах 3.9 и 3.10](#), из которых видно, что ступенчатое увеличение напряжения от 100 до 250 В с шагом 50 В позволило организовать поддержание значения тока в среднем на одинаковом уровне на каждом цикле осаждения, несмотря на монотонное увеличение общего сопротивления ячейки (для плоского противозлектрода сопротивление ячейки увеличилось в 8.1 раз, для конического – в 10.2 раза). Особенностью кинетики тока являлся кратковременный его рост с последующим плавным падением к окончанию каждого цикла ЭФО ([рисунок 3.28](#)). Перемешивание суспензии проводили между циклами ЭФО для устранения наблюдавшегося расслоения суспензии при осаждении. Можно отметить схожий характер кинетики изменения тока для ячейки с плоским и коническим противозлектродом ([рисунок 3.28](#)), а соответствующее увеличение среднего сопротивления ячейки при проведении циклов ЭФО происходило линейно ([рисунок 3.29](#)). Таким образом, полученные данные указывают на незначительное влияние формы противозлектрода на среднее значение плотности тока при ЭФО. В начале каждого цикла ЭФО отмечалась резкое снижение сопротивления ячейки, что можно связать с её перемешиванием между циклами ЭФО.



[Рисунок 3.28](#) – Кинетика изменения тока в ячейке при ЭФО объемного образца YSZ для плоского и конического противозлектрода



**Рисунок 3.29** – Кинетика изменения сопротивления в ячейке при ЭФО объемного образца YSZ для плоского и конического противозэлектрода

Рост массы сырого объемного образца происходил нелинейно с течением времени, применение конического противозэлектрода несколько увеличило осажденную массу (**рисунок 3.30**). Значение масс для сырого и высушенного образца YSZ с применением плоского и конического противозэлектрода приведено в **таблице 3.11**, из которой видно, что форма противозэлектрода не оказало значительного влияния на долю твердой фазы в сыром образце, что можно связать с близкими значениями средней плотности тока в ячейке ЭФО, на которую форма противозэлектрода не оказала существенного влияния. Данное предположение было подтверждено численным моделированием распределения плотности тока и напряженности электрического поля в ячейке ЭФО.

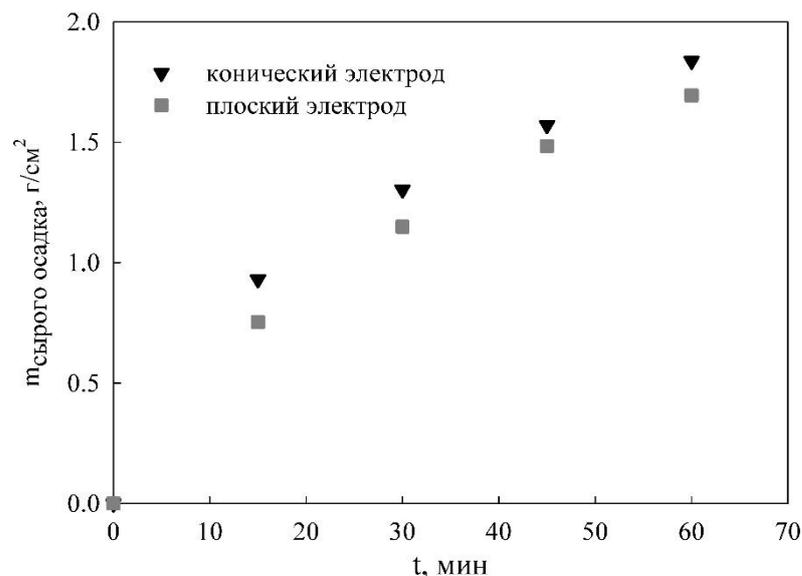


Рисунок 3.30 – Кинетика роста массы сырого образца YSZ для плоского и конического противозэлектрода

Таблица 3.11 – Массы сырого и высушенного образца YSZ при ЭФО с применением плоского и конического противозэлектрода

Противозлектрод	Масса, г/см <sup>2</sup>		Доля твердой фазы в образце до сушки, %
	сырой объемный образец	высушенный объемный образец	
конический	1.8380	0.3257	17.7
плоский	1.6951	0.2918	17.2

При проведении численного моделирования предполагаем, что основную роль в процессе переноса заряда играет градиент электростатического потенциала, а процессы диффузионного и конвективного переноса отсутствуют. Процесс предполагаем квазистационарным, тем самым, рассматриваем промежуток времени, в котором не происходит временных изменений макроскопических параметров, т.е. электрического потенциала, концентрации носителей заряда и плотности тока. Для упрощения задачи и выделения особенностей возникновения краевых эффектов рассматриваем начальный период осаждения, что позволяет не учитывать вклад обеднения суспензии и роста сопротивления осадка. Принимая во внимание вышеизложенные допущения,

распределение локального электростатического потенциала  $\varphi$  определяется уравнением Лапласа:

$$\Delta\varphi = 0 \quad (3.8)$$

На электродах задаем граничные условия постоянного потенциала, а на непроводящих поверхностях ячейки нулевую нормальную компоненту плотности тока  $(\nabla\varphi)_n$ :

$$\varphi_{\text{анод}} = 100 \text{ В}; \varphi_{\text{катод}} = 0 \text{ В}; (\nabla\varphi)_n = 0 \quad (3.9)$$

Для плотности тока  $j$  можно записать соотношение:

$$j = -\sigma \nabla\varphi \quad (3.10)$$

где  $\sigma$  - величина проводимости суспензии, значение которой было принято равным 22.2 мкСм/м для получения величины суммарного тока 40 мкА, что наблюдалось в эксперименте для первого цикла осаждения на ячейке с плоскими электродами. Для ячейки с чистым изопропанолом значение тока при напряжении 100 В составило 41 мкА, тем самым можно сделать вывод, что в начальный период времени основное значение имеет проводимость дисперсионной среды. Численное решение было проведено для различной геометрии противоэлектрода (плоский и конический) с использованием двумерного приближения (рисунок 3.31). Расчеты выполняли в свободном программном обеспечении Femm, которое позволяет решать задачи стационарного распределения электрических и магнитных полей с использованием метода конечных элементов.

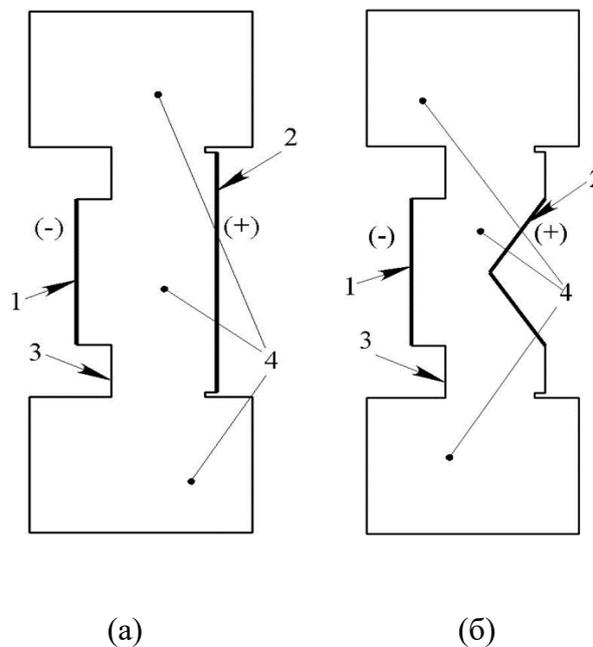


Рисунок 3.31 – Изображение геометрии расчетной области ячеек ЭФО с плоским (а) и коническим (б) противоэлектродами. 1 – катод (-), 2 – анод (+), 3 – изолятор, 4 – суспензия

По результатам моделирования было получено распределение плотности тока (рисунок 3.32) в случае применения плоского и конического противозэлектродов в ячейке ЭФО при заданном значении напряжения 100 В и проводимости суспензии 22.2 мкСм/м.

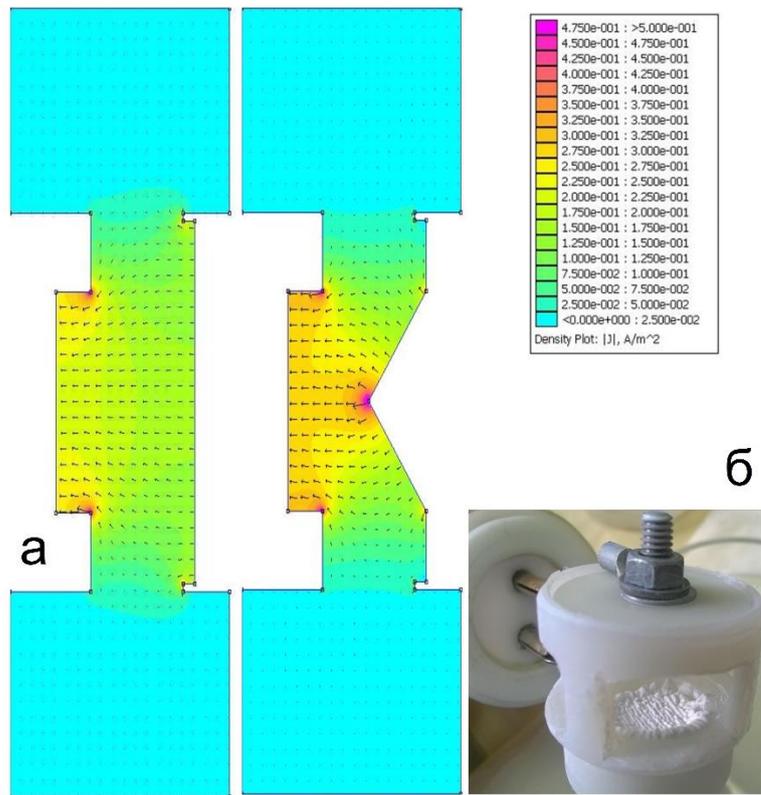


Рисунок 3.32 – (а) - полученные по результатам моделирования распределения плотности тока для ячейки с плоским и коническим противозэлектродом при постоянном напряжении 100 В; (б) - изображение полученного объемного образца в ячейке ЭФО



Рисунок 3.33 – Изображение объемного образца YSZ, полученного при ЭФО в ячейке с плоским противозэлектродом при напряжении 100 В

Изображение полученного объемного образца YSZ при ЭФО в ячейке с плоским противозлектродом при напряжении 100 В представлено на [рисунках 3.32б и 3.33](#), на которых видно локальное увеличение толщины осажденного образца в краевой зоне электрода, а также различимы поперечные неоднородности по всей его поверхности.

По результатам моделирования суммарный ток ячейки ЭФО с коническим противозлектродом имел значение 48.1 мкА, что превышало ток в ячейке с плоским противозлектродом на 20 %, а экспериментально полученное превышение тока для ячейки с коническим противозлектродом относительно плоского составляло ~10.5 %, что подтверждает соответствие между расчетными и экспериментальными результатами. Увеличение массы объемного образца (сырого и высушенного) при применении конического противозэлектрода относительно плоского ([таблица 3.11](#)) составляла 8...10 %, что соответствует увеличению среднего тока в ячейке с коническим электродом по сравнению с плоским ([таблицы 3.9 и 3.10](#)). Для расчетных распределений плотности тока ([рисунок 3.32а](#)) были получены значения:

- для ячейки ЭФО с плоским противозлектродом значение  $j$  в центре катода составило 0.216 А/м<sup>2</sup>, в краевой области катода  $j \sim 0.270$  А/м<sup>2</sup>;
- для ячейки ЭФО с коническим противозлектродом значение  $j$  в центре катода составило 0.278 А/м<sup>2</sup>, в краевой области катода  $j \sim 0.304$  А/м<sup>2</sup>.

Неравномерность плотности тока по поверхности катода более выражена для ячейки с плоским противозлектродом. Тем самым, применение конического противозэлектрода позволяет в определенной степени уменьшить неравномерность распределения плотности тока по поверхности катода ячейки ЭФО, однако, среднее значение плотности тока изменяется при этом несущественно. Как мы уже отмечали выше, по всей поверхности осажденного образца наблюдались волнообразные неоднородности, что может быть связано с неустойчивостью процесса ЭФО, локальным искажением напряженности электрического поля в суспензии вблизи поверхности осадка ([рисунок 3.32](#)) [125, 136], а также с процессом электрохимической коагуляции при формировании осадка [120]. Поскольку по экспериментальным данным оказалось, что доля твердой фазы в осадке составляет ~17 % и не зависит от формы противозэлектрода, можно сделать вывод, что формирование осадка и его плотность в основном зависят от средней плотности тока в объеме суспензии в данных экспериментальных условиях.

### 3.6 Выводы к Главе 3

Были установлены закономерности стабилизации и дезагрегирования неводных суспензий (изопропанол/ацетилацетон) наночастиц SDC, GDC, CSSBO, YSZ, полученных методом лазерного испарения-конденсации. Показано, что в исходных суспензиях наночастиц происходит самопроизвольное формирование высокого значения дзета-потенциала, а именно, +51 мВ, +59 мВ, +31 мВ, +26 мВ для SDC, GDC, CSSBO, YSZ, соответственно, за счет электростатического механизма формирования ДЭС, тем самым, выявлено, что для суспензий наночастиц характерен эффект самостабилизации. Установлено, что при увеличении pH при титровании щелочью происходит снижение дзета-потенциала за счет адсорбции гидроксид-ионов на поверхности наночастиц и их встраивания в диффузную часть ДЭС, что приводит к снижению эффективного заряда наночастиц. Показано, что в исходных суспензиях наночастиц присутствует основная фракция (84-93 %) крупных агрегатов размером ~440-760 нм и более мелких агрегатов размером ~90-110 нм. Показано, что после проведения УЗО в течении 125 мин происходит разрушение крупных агрегатов и основную долю (69-85 %) составляют мелкие агрегаты размером ~55-70 нм, размер крупных агрегатов при этом не увеличивается, а их доля снижается. На примере суспензии YSZ показано, что после УЗО и центрифугирования (10000 об/мин, 6 мин) возможно получить суспензию с основной долей (62 %) индивидуальных наночастиц размером 21 нм.

Показано на примере сравнения суспензии слабоагрегированных наночастиц YSZ, изготовленных методом ЛИК, и суспензии наночастиц коммерческого порошка фирмы Tosoh, что технология получения наночастиц оказывает значительное влияние на кинетику дезагрегации и последующую спекаемость покрытий. Выявлено, что для порошка YSZ Tosoh характерно образование суспензии, содержащей агрегаты, которые не разрушаются при УЗО, в отличие от суспензии наночастиц YSZ ЛИК.

Установлено, что неспеченные ЭФО покрытия YSZ на плотных модельных подложках LSM содержат плотноупакованные агрегаты размером до 200 нм. Выявлено проявление механизма электрохимической коагуляции вблизи электрода, что обуславливает уплотнение осажденного методом ЭФО покрытия, по сравнению со слоем, образованным седиментацией и сушкой, для которого характерны цепочки крупных агрегатов на поверхности подложки. Показано, что уплотнение покрытия при ЭФО позволяет улучшить морфологию пленок при спекании.

Установлено влияние пористой структуры катодных подложек LSM на возможность осаждения сплошного покрытия в суспензии наночастиц YSZ ЛИК. Показано, что

механизм электрохимической коагуляции, сопровождающийся возникновением агрегатов наночастиц вблизи электрода, способствует формированию сплошного покрытия на пористой катодной подложке при размере пор не более 1 мкм, при этом частицы внутри подложки не проникают.

На примере суспензии наночастиц  $Al_2O_3$ -Mg, полученных методом ЭВП, были установлены закономерности изменения электрокинетических свойств с увеличением концентрации наночастиц в суспензии. Было установлено снижение дзета-потенциала с увеличением концентрации суспензии  $Al_2O_3$ -Mg за счет влияния межчастичного взаимодействия с ростом концентрации суспензии при возникновении перекрывания ДЭС наночастиц.

Установлено, что для ЭФО покрытий, полученных из суспензий наночастиц  $Al_2O_3$ -Mg, включающих небольшую долю металлического Al (0.3 масс. %), характерно возникновение пузырьков при осаждении. Показано, что присутствие металлической компоненты в составе ЭВП нанопорошка способствовало появлению пузырьков в осажденных покрытиях в условиях протекания электрохимических реакций на электродах.

Установлена взаимосвязь между толщиной покрытий и образованием в них трещин при сушке на примере покрытий из суспензии наночастиц  $Al_2O_3$ -Mg по результатам экспериментов при осаждении покрытий и объемных материалов в диапазоне толщин 23–1800 мкм. Установлен критерий, согласно которому толщина высушенного ЭФО объемного материала должна составлять не менее 1.8 мм для исключения трещин при сушке, в случае реализации применяемой нами схемы подготовки суспензий без применения дисперсантов и связующих.

Установлено, что применение конического противоиэлектрода позволяет уменьшить неравномерность распределения плотности тока по поверхности катода ячейки ЭФО в условиях высокого напряжения при осаждении (100 В), что способствует снижению краевой неоднородности осажденного объемного материала.

## ГЛАВА 4

**Закономерности стабилизации и дезагрегирования суспензий микроразмерных частиц допированных  $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$ . Особенности изменения электрокинетических свойств и механизма ЭФО при внесении зарядового агента (молекулярного йода).**

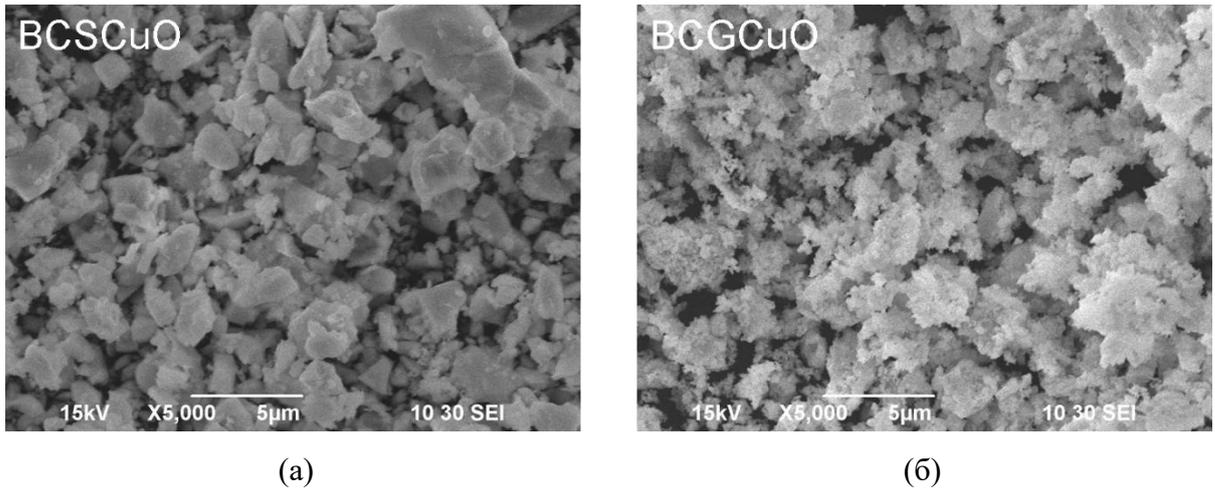
### **4.1 Суспензии микроразмерных частиц допированного самарием и гадолинием церата бария $\text{BaCeO}_3$ , полученных методом горения из растворов**

Как было отмечено выше, получение наночастиц BCS методом ЛИК сопровождается значительными трудностями по сохранению фазового состава, поэтому является перспективным рассмотреть другие методы синтеза порошков, в частности, с использованием метода горения из растворов. Особенностью метода является получение требуемого фазового состава порошка, однако морфология порошка представлена частицами и их агрегатами неправильной формы, имеющими размер порядка нескольких микрометров. Для методов синтеза с применением горения из растворов характерно применение растворов нитратов, получаемых растворением оксидов или карбонатов соответствующих катионов металлов в разбавленной азотной кислоте. К полученному раствору добавляется органическое топливо и комплексообразователь, затем проводится нагрев, выпаривание раствора с образованием ксерогеля и его последующее воспламенение. Далее проводится отжиг полученного продукта для удаления остаточных углеродсодержащих компонентов, а также для кристаллизации и образования однофазного порошкового материала. Для получения однофазного порошка на основе  $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$  обычно применяют температуры синтеза 1100-1300 °С [203]. После синтеза порошковый материал обычно подвергают помолу в мельнице. Морфологические особенности порошков в значительной степени зависят от выбранного топлива и температуры синтеза. Данный метод синтеза обладает большей производительностью по сравнению с методом ЛИК и не требует столь дорогостоящего оборудования. К преимуществам микроразмерных порошков можно отнести более высокую агрегативную устойчивость суспензий на их основе по сравнению с суспензиями на основе нанопорошков. Вместе с тем, для суспензий микроразмерных частиц седиментационная устойчивость менее характерна, что обуславливает актуальность вопросов по исследованию дисперсного и фракционного состава данных суспензий, а также особенностей формирования покрытий с применением микроразмерных частиц методом ЭФО [246].

Микроразмерные частицы  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_3$  (BCSCuO) были получены методом горения из растворов (глицерин-нитратный метод) с использованием глицерина как

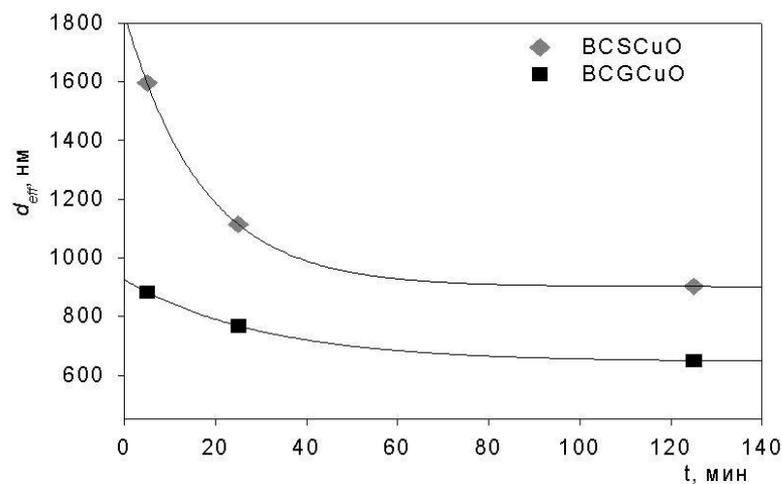
топлива и лимонной кислоты в качестве комплексообразователя. Синтез материала был проведен в ИВТЭ УрО РАН. В качестве исходных реагентов применяли  $\text{BaCO}_3$  (99.2 масс. %),  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9 масс. %),  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.0 масс. %) и  $\text{CuO}$  (99.0 масс. %). Оксид меди был добавлен в качестве спекающей добавки для улучшения спекания покрытия на основе церата бария [247].  $\text{CuO}$  и  $\text{BaCO}_3$  растворяли в разбавленной азотной кислоте для получения раствора соответствующих нитратов. В раствор добавляли лимонную кислоту и глицерин, для регулирования pH использовали раствор аммиака до значения  $\text{pH}=6-7$ . Раствор выпаривали при температуре  $200\text{ }^\circ\text{C}$  и нагревали до воспламенения, что приводило к образованию дисперсного порошка, который перетирали в среде изопропилового спирта в агатовой ступке в течение 40 мин. Полученный продукт был отожжен при  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ч для удаления органических компонентов, далее был проведен отжиг при температурах  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ , 5 ч и  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ , 5 ч с промежуточным помолом в агатовой ступке в среде изопропанола. После финального отжига порошок  $\text{BCSCuO}$  был подвергнут помолу в планетарной мельнице Retsch Pulverisette 6 (Verder Scientific, Германия) циркониевыми шарами в пластиковом контейнере. Полученный порошок  $\text{BCSCuO}$ , по данным РФА, имел орторомбическую структуру ( $\text{Pnma}$  (62)) с параметрами решетки  $a = 6.231(1)\text{ \AA}$ ,  $b = 8.801(2)\text{ \AA}$ ,  $c = 6.227(1)\text{ \AA}$ . Удельная поверхность  $\text{BCSCuO}$  составляла  $3\text{ м}^2/\text{г}$ .

Микроразмерные частицы  $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{BCGCuO}$ ) были получены методом горения из растворов (глицин-нитратный метод) с использованием исходных реагентов:  $\text{BaCO}_3$  (98.4 %),  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99 %),  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99 %) и  $\text{CuO}$  (99 %) при растворении в азотной кислоте при нагревании. Использовали глицин и лимонную кислоту в качестве топлива и комплексообразователя, соответственно. После воспламенения продукт был перемолот в агатовой ступке и отожжен при температурах  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , 10 ч и  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ , 10 ч с промежуточным помолом. После финального отжига порошок был перемолот в планетарной мельнице в течение 2 ч шарами из оксида циркония в фторопластовом контейнере в среде изопропилового спирта. Полученный порошок  $\text{BCGCuO}$  был однофазным и имел орторомбическую структуру ( $\text{Pmnc}$ ) с параметрами решетки  $a = 8.793(2)\text{ \AA}$ ,  $b = 6.233(1)\text{ \AA}$ ,  $c = 6.220(1)\text{ \AA}$ . Удельная поверхность порошка  $\text{BCGCuO}$  составила  $3\text{ м}^2/\text{г}$ . Морфология микроразмерных частиц  $\text{BCSCuO}$  и  $\text{BCGCuO}$  представлена на [рисунке 4.1](#).



**Рисунок 4.1** – СЭМ изображения исходных микроразмерных порошков: (а) BCSCuO,  $T_{\text{синт}} = 1150^{\circ}\text{C}$ ; (б) BCGCuO,  $T_{\text{синт}} = 1050^{\circ}\text{C}$

Порошки BCSCuO и BCGCuO представлены частицами размером до 5 мкм, а также рыхлыми агрегатами до 10 мкм, также в составе порошков присутствуют субмикронные частицы на поверхности более крупных агрегатов, что более выражено для порошка BCGCuO (рисунк 4.1б). Суспензии на основе микроразмерных частиц BCSCuO и BCGCuO (10 г/л) были приготовлены в среде изопропанол/ацетилацетон (70/30 об. %) ультразвуковой обработкой в течение 5-125 мин и последующим центрифугированием в течение 3 мин со скоростью 1500 об/мин. Полученная концентрация суспензий после центрифугирования составляла 7 г/л. Для суспензий BCSCuO и BCGCuO было проведено определение  $d_{\text{эфф}}$  при различной длительности УЗО (рисунк 4.2).



**Рисунок 4.2** – Эффективный гидродинамический диаметр агрегатов ( $d_{\text{эфф}}$ ) в суспензиях микроразмерных частиц BCSCuO и BCGCuO при различном времени УЗО

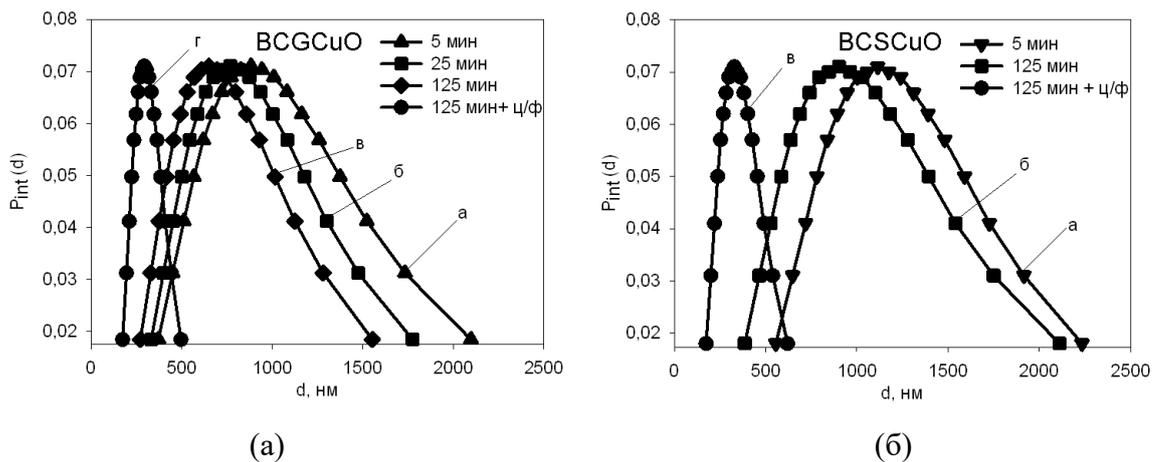
С увеличением длительности УЗО значение  $d_{эфф}$  плавно снижается, причем для суспензии ВССCuO характерны более высокие значения  $d_{эфф}$  по сравнению с суспензией порошка ВСGСuO (рисунок 4.2), а именно, в суспензии ВССCuO значение  $d_{эфф}$  уменьшилось с 1596 нм до 902 нм, тогда как в суспензии ВСGСuO соответствующее изменение  $d_{эфф}$  произошло с 883 нм до 650 нм. Кинетику дезагрегации в суспензиях ВССCuO и ВСGСuO можно описать экспоненциальными зависимостями следующим образом:

$$\text{- для суспензии ВСGСuO: } d_{эфф} = 646 + 280 \times \exp(-t/33.3), \quad (4.1)$$

$$\text{- для суспензии ВССCuO: } d_{эфф} = 902 + 934 \times \exp(-t/16.6), \quad (4.2)$$

где  $t$  - время дезагрегации, мин;  $t_1 = 33.3$  мин;  $t_2 = 16.6$  мин – характерные времена изменения эффективного гидродинамического диаметра агрегатов  $d_{эфф}$ .

Характерные времена дезагрегации суспензии ВСGСuO и ВССCuO отличаются друг от друга в два раза, что можно связать с более рыхлым строением поверхности агрегатов в суспензии ВСGСuO, для которой характерна более медленная дезагрегации. Обнаруженные особенности в кинетике дезагрегации могут иметь отношение, в том числе, к температуре финального отжига порошка (рисунок 4.1). Для отделения крупных агрегатов в суспензиях ВСGСuO и ВССCuO было применено центрифугирование с отделением надосадочной части суспензии. В обеих суспензиях было проведено определение унимодальных распределений агрегатов по интенсивности рассеяния (рисунок 4.3) при различном времени УЗО (5-125 мин), а также после центрифугирования (1500 об/мин, 3 мин).



**Рисунок 4.3** – Унимодальные распределения агрегатов по интенсивности рассеяния в суспензиях ВСGСuO (а) и ВССCuO (б) при УЗО в течение 5-125 мин и центрифугировании 1500 об/мин, 3 мин

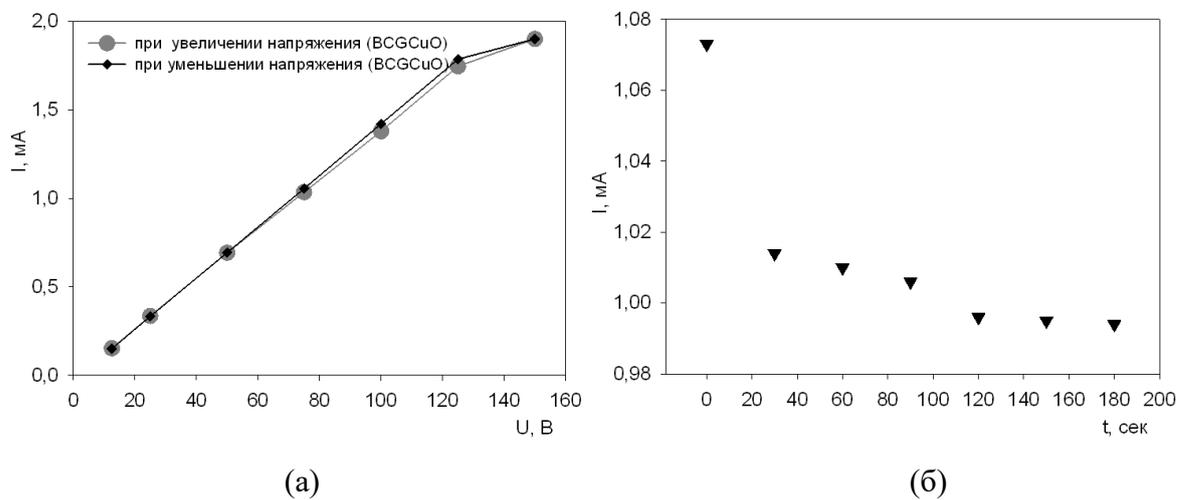
Несмотря на снижение  $d_{эфф}$  при проведении УЗО, увеличение длительности обработки не привело к сужению унимодальных распределений агрегатов, что подтверждается параметрами GSD, которые составили для суспензий BCGCuO 1.692, 1.664 и 1.698 при времени УЗО 5, 25 и 125 мин, соответственно, а для суспензий BCSCuO значение GSD имело значение 1.526 и 1.675 при длительности УЗО 5 и 125 мин, соответственно. С другой стороны, центрифугирование позволяет сузить распределение агрегатов в суспензиях (GSD=1.376 для BCGCuO; GSD=1.472 для BCSCuO) и снизить  $d_{эфф}$  до значений 294 нм и 329 нм для суспензий BCGCuO и BCSCuO, соответственно, за счет удаления крупной фракции агрегатов. Фракционный состав для суспензий BCGCuO и BCSCuO представлен в [таблице 4.1](#).

**Таблица 4.1** – Фракционный состав агрегатов в суспензиях микроразмерных частиц BCSCuO и BCGCuO в среде изопропанол/ацетилацетон (70/30 об. %)

Суспензия	Длительность УЗО/центрифугирование (ц/ф)	Мелкая фракция		Крупная фракция	
		Средний размер, нм	содержание, %	Средний размер, нм	содержание, %
BCSCuO	УЗО - 5 мин	766	93	2939	7
	УЗО - 125 мин	170	2	2314	98
	УЗО - 125 мин, ц/ф 1500 об/мин, 3 мин	112	3	432	97
BCGCuO	УЗО - 5 мин	465	76	2473	24
	УЗО - 125 мин	370	19	1639	81
	УЗО - 125 мин, ц/ф 1500 об/мин, 3 мин	60	19	323	81

Распределение агрегатов в суспензиях является бимодальным, причем с увеличением длительности УЗО происходит увеличение доли крупной фракции. В суспензиях BCGCuO содержание крупной фракции увеличилось с 24 % (2473 нм) до 81 % (1639 нм) при увеличении длительности УЗО с 5 мин до 125 мин, хотя средний размер крупной фракции уменьшился. Уменьшение среднего размера мелкой фракции было незначительным (с 465 нм при 5 мин УЗО до 370 нм при 125 мин УЗО). В суспензии BCSCuO при проведении УЗО произошло аналогичное увеличение содержания крупной

фракции: с 7 % (2939 нм) до 98 % (2314 нм), содержание мелкой фракции после УЗО 125 мин стало минимальным – 2 % (170 нм). Центрифугирование позволило изменить фракционный состав в обеих суспензиях: в суспензии BCGCuO – основная фракция 81 % (323 нм), а в суспензии BCSCuO – основная фракция 97 % (432 нм). Средний размер основной фракции в суспензиях BCGCuO и BCSCuO после УЗО и центрифугирования соизмерим со средним размером основной фракции агрегатов в суспензии нанопорошка VCS, полученного методом ЛИК (рисунок 3.8). Для проведения ЭФО на модельном электроде Ni-фольга в суспензию BCGCuO был добавлен полимерный модификатор БМК-5 (0.4 г/л) для избежания растрескивания покрытий при их сушке. Были проведены измерения ВАХ на примере суспензии BCGCuO в режиме постоянного тока при изменении напряжения в диапазоне 12 – 150 В, подаваемого на электроды ячейки ЭФО.



**Рисунок 4.4** – ВАХ ячейки ЭФО в диапазоне напряжений 12 - 150 В (а); кинетика изменения силы тока от времени в режиме постоянного напряжения 80 В (б) при проведении ЭФО в суспензии микроразмерных частиц BCGCuO с добавлением БМК-5 (0.4 г/л)

Как видно из [рисунка 4.4а](#), нелинейность ВАХ становится заметной при напряжении более 130 В, где также отмечается наличие гистерезиса ВАХ, что можно связать с понижением электрофоретической подвижности частиц в случае сильного внешнего электрического поля в условиях адсорбции полимера на частицах в суспензии. С течением времени при постоянном напряжении на электродах ячейки ЭФО происходит небольшое снижение тока ~8 % ([рисунка 4.4б](#)) за период 180 сек. Величина тока в центрифугированной и дезагрегированной суспензии BCGCuO составляет ~1 мА, что соизмеримо со значением тока при ЭФО в суспензии нанопорошка VCS-ЛИК, которая была получена только

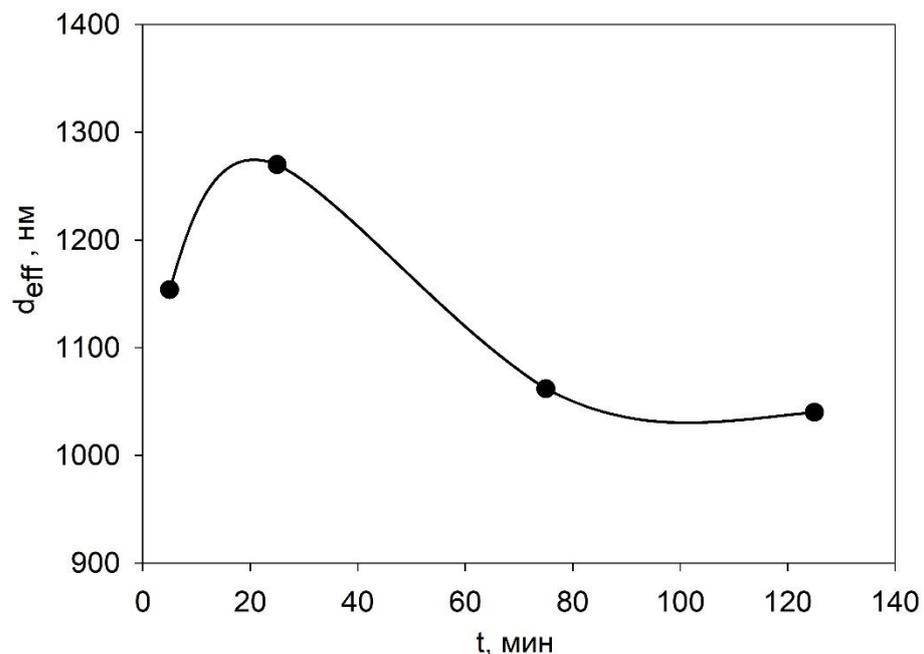
ультразвуковой обработкой (рисунок 3.10), что отражает схожие свойства данных суспензий в части дисперсного состава. Таким образом, проведенные эксперименты по анализу суспензий BCGCuO и BCSCuO позволили получить информацию по особенностям подготовки суспензий микроразмерных частиц – по влиянию ультразвуковой обработки и центрифугирования.

#### 4.2 Суспензии микроразмерных частиц допированного иттрием и иттербием $Ba(Ce,Zr)O_3$ , полученных методом горения из растворов

Допированные церато-цирконаты бария  $Ba(Ce,Zr)O_3$  обладают более высокой термодинамической стабильностью во влажной атмосфере, а также в серосодержащих атмосферах по сравнению с материалами на основе церата бария, что определяет перспективность их применения как электролитных протонпроводящих материалов в среднетемпературных ТОТЭ [248, 249]. Электролиты системы  $Ba(Ce,Zr)O_3$  могут быть применены в качестве барьерных слоев для снижения влияния внутреннего замыкания основного МПС-электролита на основе  $CeO_2$  [30]. Церато-цирконаты бария приобретают электронную проводимость p-типа в окислительных условиях при высоких  $pO_2$ , тогда как при низких  $pO_2$  они являются ионными проводниками [250]. Сложность применения электролитов  $Ba(Ce,Zr)O_3$  обусловлена высокой температурой их спекания – выше 1600 °С, что обуславливает перспективность применения спекающих добавок, например, оксида меди. Нами были исследованы особенности приготовления суспензий частиц  $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$  (BCZY<sub>Yb</sub>O), а именно, влияние модифицирования исходной суспензии добавкой молекулярного йода, а также добавлением оксида меди к исходному порошку электролита [251]. Порошок электролита BCZY<sub>Yb</sub>O был синтезирован методом горения из растворов (цитратно-нитратный метод). Исходные реагенты  $BaCO_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Zr(OH)_2CO_3$  (квалификация чда) растворяли в азотной кислоте, к раствору добавляли лимонную кислоту как комплексообразователь и органическое топливо. Проводили выпаривание раствора с последующим его нагреванием, воспламенением и пиролизом. Полученный продукт подвергали отжигу на воздухе при температурах 1050 °С (5 ч) и 1150 °С (5 ч) с выполнением промежуточного перетира в агатовой ступке в этиловом спирте. Финальный отжиг проводили при температуре 1150 °С, 10 ч. Порошок BCZY<sub>Yb</sub>O был однофазным с ромбоэдрической кристаллической решеткой (R-3cc), параметры решетки составляли  $a = 6.1373 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.1373 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.993 \text{ \AA}$ . Значение удельной поверхности составляло 1.3 м<sup>2</sup>/г. Были приготовлены образцы порошка BCZY<sub>Yb</sub>O-CuO с внесением оксида меди (1 масс. %) добавлением раствора  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$

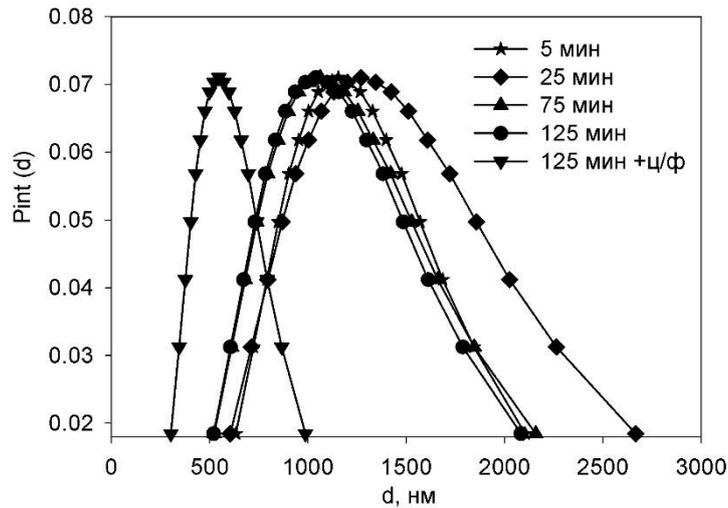
(чда) в изопропиловом спирте к исходному порошку ВСЗУУбО при перетирании в агатовой ступке с последующей сушкой и разложением нитрата при температуре 400 °С, 1 ч [252]. Суспензии ВСЗУУбО и ВСЗУУбО-СuО готовили в среде изопропанол/ацетилацетон (70/30 об.%) концентрацией 15 г/л и обрабатывали ультразвуком в течение 5-125 мин. Дополнительно в суспензии ВСЗУУбО было проведено центрифугирование (1500 об/мин, 3 мин) для удаления крупных агрегатов. Были проведены сравнительные исследования исходной суспензии 15 г/л ВСЗУУбО, и суспензии 15 г/л ВСЗУУбО с добавкой йода (0.4 г/л).

Дисперсный состав был исследован в исходной суспензии 15 г/л ВСЗУУбО и определено влияние длительности УЗО на  $d_{эфф}$  (рисунок 4.5). При проведении УЗО происходит первоначальный рост  $d_{эфф}$  от исходного значения 1154 нм до 1270 нм (25 мин), дальнейшее увеличение длительности УЗО снижает значение  $d_{эфф}$  до 1040 нм (125 мин).



**Рисунок 4.5** – Изменение эффективного гидродинамического диаметра агрегатов  $d_{эфф}$  при увеличении длительности УЗО в суспензии ВСЗУУбО

Были получены унимодальные распределения частиц по интенсивности рассеяния (рисунок 4.6) в суспензии ВСЗУУбО при проведении УЗО в течение 5-125 мин, а также после центрифугирования (1500 об/мин, 3 мин).



**Рисунок 4.6** – Унимодальные распределения агрегатов по интенсивности рассеяния в суспензии BCZYU<sub>6</sub>O при проведении УЗО 5-125 мин и центрифугировании (1500 об/мин, 3 мин)

Первоначальная обработка ультразвуком (25 мин) приводит к уширению распределения относительно исходного (5 мин), в дальнейшем происходит сужение распределений с увеличением времени УЗО до 125 мин, что отражается значениями параметра GSD, которые составили 1.441, 1.570, 1.539 и 1.525 для времени УЗО 5 мин, 25 мин, 75 мин и 125 мин, соответственно. Полученные результаты согласуются с изменением  $d_{эфф}$  при проведении УЗО (рисунок 4.5). Центрифугирование позволило сузить унимодальное распределение при значении GSD равным 1.433, соответствующее значение  $d_{эфф}$  составило 546 нм.

Был исследован фракционный состав суспензии BCZYU<sub>6</sub>O при УЗО в течении 5-125 мин и центрифугировании. В исходной суспензии (5 мин УЗО) присутствовала одна фракция агрегатов со средним размером 1330 нм (100 %). Обработка ультразвуком (25 мин) привела к появлению бимодального распределения, основная фракция которого имела средний размер агрегатов 738 нм (79 %), возникла крупная фракция агрегатов со средним размером 2814 нм (21 %). Дальнейшее проведение УЗО (125 мин) снизило средний размер крупной фракции до 1962 нм (7 %), а размер основной фракции агрегатов изменился незначительно 745 нм (93 %). Центрифугирование позволило удалить крупные агрегаты и в суспензии осталась одна фракция агрегатов со средним размером 733 нм.

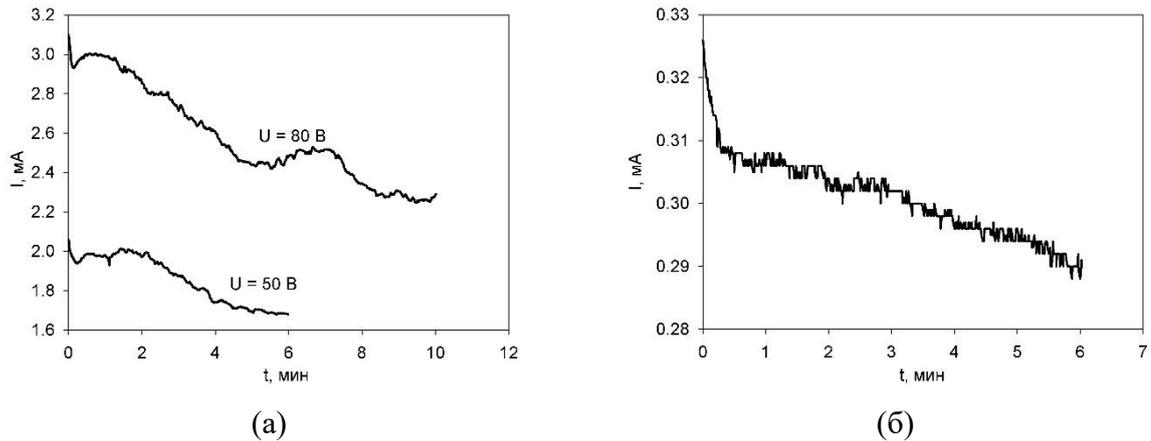
Было проведено исследование электрокинетических свойств суспензий BCZYU<sub>6</sub>O и BCZYU<sub>6</sub>O-CuO, а также определена реализуемость процесса ЭФО и проведено сравнение параметров осаждения (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Сравнение суспензий: дзета-потенциал, рН и реализуемость процесса ЭФО.

Суспензия	Дзета-потенциал, мВ	рН	Реализуемость процесса ЭФО
BCZYUyO (без йода)	+7	5.5	Осаждения нет
BCZYUyO (с йодом)	+7	4.1	Осаждение есть
BCZYUyO-CuO	+11	6.1	Осаждение есть

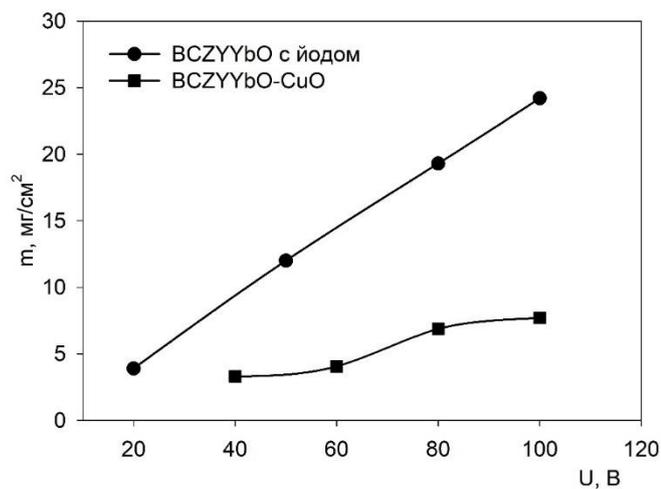
Для всех исследованных суспензий (таблица 4.2) характерны низкие значения дзета-потенциала и кислая среда. Необходимо отметить, что в исходной суспензии BCZYUyO (без йода) осаждение не происходило, в то время как добавление йода с концентрацией 0.4 г/л позволило осуществить процесс ЭФО. Между тем, добавка йода не повлияла на значение дзета-потенциала, а величина рН изменилась в кислую сторону. Суспензия, модифицированная оксидом меди BCZYUyO-CuO, позволила провести процесс ЭФО без добавления йода, причем для неё было характерно более высокое значение дзета-потенциала (+11 мВ), по сравнению с исходной суспензией (+7 мВ). Внесение оксида меди могло изменить свойства поверхностного слоя частиц порошка, что способствовало увеличению дзета-потенциала и реализуемости ЭФО, что может рассматриваться как дополнительное преимущество данного способа модификации исходного порошка внесением оксидов металлов, наряду с применением их как спекающих добавок. Добавка CuO к составу исходного порошка BCZYUyO позволила избежать внесения йода в суспензию.

Были исследованы ВАХ и кинетические особенности ЭФО (рисунок 4.7) из суспензий BCZYUyO (с йодом) и BCZYUyO-CuO при осаждении на модельный электрод - Ni-фольгу. Суспензия BCZYUyO (с йодом) характеризуется ВАХ с небольшой нелинейностью и гистерезисом (повышение/понижение напряжения) при проведении ЭФО. Для суспензии BCZYUyO-CuO нелинейность и гистерезис ВАХ не были характерны, что можно связать с отсутствием изменений электрофоретической подвижности частиц BCZYUyO-CuO.



**Рисунок 4.7** – Изменение тока от времени при проведении ЭФО: (а) - в суспензии 15 г/л  $VCZYUyO$  с добавкой йода (0.4 г/л) (напряжение 50 В, 80 В); (б) - в суспензии 15 г/л  $VCZYUyO-CuO$  (напряжение 80 В)

Для суспензий  $VCZYUyO$  с добавлением йода характерно снижение тока при проведении ЭФО при разных напряжениях 50 В и 80 В, вместе с тем, можно отметить колебательную компоненту в изменении тока с течением времени осаждения, амплитуда которой увеличивается с ростом напряжения. Рост напряжения осаждения с 50 до 80 В соответствовал и росту среднего значения тока (~1.5 раза). Для суспензии  $VCZYUyO-CuO$  характерно ступенчатое падение тока в начальный период времени, далее происходит закономерное плавное его уменьшение. Необходимо отметить, что значение среднего тока в суспензии  $VCZYUyO-CuO$  значительно ниже (~10 раз), чем в суспензии  $VCZYUyO$  (с йодом) при одинаковом напряжении 80 В.



**Рисунок 4.8** – Влияние напряжения ЭФО на осажденную массу покрытий  $VCZYUyO$  (с йодом) и  $VCZYUyO-CuO$  при постоянном времени осаждения 1 мин

С ростом напряжения ЭФО в диапазоне 20-100 В происходило нелинейное увеличение осажденной массы покрытия  $\text{BCZY}\text{YbO}-\text{CuO}$ , тогда как рост массы покрытия  $\text{BCZY}\text{YbO}$  (с йодом) был близок к линейному (рисунок 4.8). Осажденная масса покрытия в суспензии  $\text{BCZY}\text{YbO}$  (с йодом) была значительно выше (~3 раза) массы покрытия в суспензии  $\text{BCZY}\text{YbO}-\text{CuO}$ . Например, масса высушенного покрытия  $\text{BCZY}\text{YbO}$  (с йодом) составила  $24.2 \text{ мг/см}^2$  при толщине 42.5 мкм, тогда как масса покрытия  $\text{BCZY}\text{YbO}-\text{CuO}$  была  $7.7 \text{ мг/см}^2$  при толщине 13.5 мкм в случае проведения ЭФО при напряжении 100 В, 1 мин. Важным фактором является значительная интенсификация осаждения в случае внесения в суспензию йода, причем большая масса покрытия  $\text{BCZY}\text{YbO}$  была получена в суспензии, которая имела меньший дзета-потенциал (+7 мВ) по сравнению с суспензией  $\text{BCZY}\text{YbO}-\text{CuO}$ , в которой дзета-потенциал был выше (+11 мВ). Таким образом, можно предположить, что дзета-потенциал суспензии не всегда является определяющим фактором для процесса ЭФО, как в качественном характере процесса (осаждение есть/осаждения нет), так и в количественном отношении – в части определения массы покрытия. Необходимо отметить существенный рост проводимости суспензии при внесении в нее йода (рост тока произошел ~ в 10 раз), а рост осажденной массы был приблизительно в 3 раза, тем самым, можно предполагать о возникновении значительной доли ионного переноса в суспензии при проведении осаждения.

#### **4.3 Закономерности изменения дзета-потенциала и проводимости суспензий микроразмерных частиц $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$ при внесении молекулярного йода. Уточнение механизма ЭФО с участием зарядового агента - молекулярного йода**

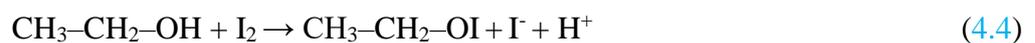
Изготовленные методом горения из растворов порошки твердого электролита, в том числе на основе  $\text{BaCeO}_3$  и  $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$  представлены сильно агломерированными микроразмерными частицами, суспензии которых имеют невысокое положительное значение дзета-потенциала [202, 251]. Такие суспензии можно охарактеризовать как слабоустойчивые. Тем не менее, применение суспензий микроразмерных частиц имеет определенные преимущества по сравнению с суспензиями наночастиц при формировании методом ЭФО слоя твердого электролита на пористых анодных подложках за счет возможности осаждения сплошного слоя электролита требуемой толщины за один цикл осаждения, несмотря на наличие пор в подложке, а также более контролируемой усадки слоя микроразмерных частиц при со-спекании осажденного слоя с подложкой [203, 253]. Сложность применения суспензий микроразмерных частиц  $\text{BaCeO}_3$  и  $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$  при проведении ЭФО связана с их низким дзета-потенциалом, что имеет отражение в

недостаточной эффективности осаждения (не формируется сплошной слой на подложке), либо с полным отсутствием осаждения. Для преодоления данного недостатка находят применение добавление в неводную суспензию зарядового агента – молекулярного йода. Общепринятый механизм, объясняющий улучшение эффективности ЭФО при добавлении йода связан с реакцией йода с компонентами дисперсионной среды – с ацетилацетоном или изопропанолом, результатом которой является генерация свободных протонов, которые затем адсорбируются на поверхности частиц, что определяет увеличение положительного значения эффективного электрического заряда частиц и дзета-потенциала [164, 165, 169]. В ряде наших работ мы применяли величину добавки йода 0.4 г/л, которую мы выбирали согласно литературным данным других авторов, что позволяло обеспечить эффективное проведение ЭФО, несмотря на то, что величина дзета-потенциала при этом оставалась невысокой и не демонстрировала тенденции к увеличению относительно своих исходных значений [166, 254].

Мы провели детальное исследование влияния добавки молекулярного йода в интервале концентраций до 1.0 г/л на дзета-потенциал, величину рН и проводимость суспензий BCSCuO, BCZYUyO и BCGCuO, а также на характер и морфологию, массу и толщину формируемых покрытий на модельном электроде Ni-фольга. Суспензии BCSCuO, BCZYUyO и BCGCuO были приготовлены в смешанной дисперсионной среде изопропанол/ацетилацетон в соотношении 90/10 об. % (iPrOH/HAcAc). Дополнительно была приготовлена суспензия BCSCuO в среде iPrOH. Концентрация всех суспензий составляла 10 г/л. Полученные суспензии обрабатывали ультразвуком в течение 5–125 мин в изотермических условиях ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) с помощью ультразвуковой ванны. Далее проводили титрование суспензий BCSCuO, BCZYUyO и BCGCuO йодом в диапазоне концентраций 0–1 г/л. Раствор йода для титрования готовили в ацетилацетоне (для смешанной среды iPrOH/HAcAc) или изопропаноле (для среды iPrOH), затем вносили в суспензию и обрабатывали УЗО в течение 25 мин. Отдельно проводили титрование дисперсионной среды iPrOH/HAcAc и iPrOH без частиц путем добавления необходимого количества йода (0–1 г/л). Электрокинетический дзета-потенциал и рН суспензий с различной концентрацией йода исследовали с помощью анализатора DT-300. Проводили исследование временного изменения дзета-потенциала и рН суспензий BCZYUyO и BCSCuO, приготовленных в смешанной дисперсионной среде iPrOH/HAcAc в течение 0–15 дней.

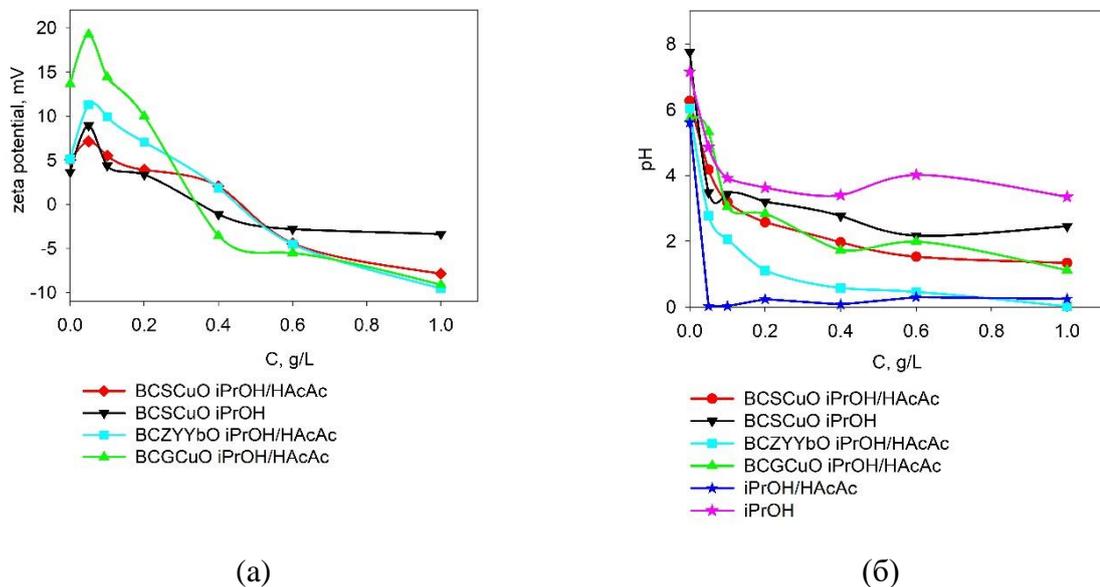
*Изменение электрокинетических свойств суспензий BCSCuO, BCZYUyO, BCGCuO при внесении добавки молекулярного йода. Уточнение механизма ЭФО в суспензии BCZYUyO с высокой концентрацией йода 1 г/л*

Результаты измерений дзета-потенциала суспензий BCSCuO, BCZYUyO, BCGCuO в смешанной среде изопропанол/ацетилацетон (90/10 об. %) и в чистом изопропаноле при добавлении молекулярного йода в диапазоне концентраций до 1 г/л представлены на [рисунке 4.9а](#), соответствующие значения рН суспензий и дисперсионных сред представлены на [рисунке 4.9б](#). Полученные зависимости изменения дзета-потенциала суспензий и рН от концентрации йода имеют схожий характер. Исходная величина дзета-потенциала суспензий в смешанной среде изопропанол/ацетилацетон (90/10 об. %) (без добавления йода) порошков BCSCuO, BCZYUyO, BCGCuO составляла +5 мВ, +5 мВ, +14 мВ, соответственно, а для суспензии BCSCuO в изопропиловом спирте исходный дзета-потенциал составлял +4 мВ. При небольшой концентрации добавки йода (0.05 г/л) происходит небольшой рост значения дзета-потенциала, что сопровождается изменением рН в более кислую сторону относительно исходных значений. При увеличении добавки йода более 0.05 г/л происходит постепенное снижение абсолютного значения дзета-потенциала, изменение знака дзета-потенциала происходило в диапазоне концентраций йода 0.3-0.6 г/л, дальнейшее увеличение концентрации йода соответствовало переходу дзета-потенциала в отрицательную область до значений около -10 мВ. Наиболее резкие изменения дзета-потенциала и рН соответствовали суспензиям частиц в смешанной дисперсионной среде iPrOH/HAcAc (90/10 об. %). Значения рН суспензий BCSCuO, BCZYUyO, BCGCuO в среде iPrOH/HAcAc (90/10 об. %) лежат выше значений для соответствующей среды без частиц, а значения рН суспензии BCSCuO в чистом изопропаноле лежат ниже по сравнению с чистой средой (iPrOH) без частиц. Возможно, что реакция йода с ацетилацетоном (4.3) приводит к большей концентрации генерируемых протонов в объеме суспензии по сравнению с реакцией йода с изопропанолом (4.4).



Частицы в суспензии адсорбируют на своей поверхности генерируемые протоны, что снижает их содержание в объеме суспензии и увеличивает значение рН суспензии частиц относительно чистой дисперсионной среды iPrOH/HAcAc (90/10 об. %). В случае суспензии BCSCuO в iPrOH происходит снижение рН относительно значений в чистой дисперсионной среде iPrOH, в этом случае взаимодействие частиц со средой увеличивает концентрацию протонов в среде iPrOH. На [рисунке 4.10](#) показаны зависимости дзета-потенциала в суспензиях BCSCuO, BCZYUyO, BCGCuO от значений рН при добавлении

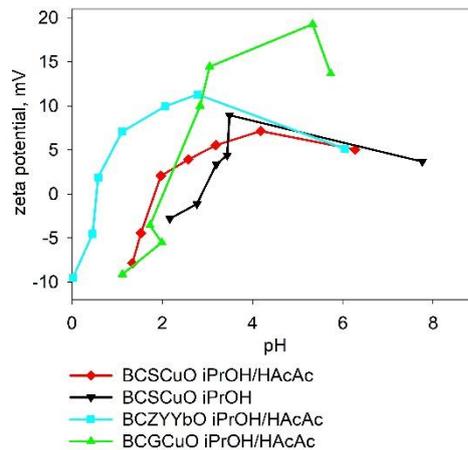
йода. Как видно из [рисунка 4.10](#), в сильно кислой среде (при pH менее 3) знак дзета-потенциала является отрицательным, что соответствует высокой концентрации йода (1 г/л). При снижении концентрации йода pH увеличивается, при определенных значениях pH происходит смена знака дзета-потенциала, дальнейшее увеличение pH увеличивает положительное значение дзета-потенциала, что соответствует малой концентрации йода. Установленные зависимости дзета-потенциала неводных суспензий BCSCuO, BCZYbO, BCGCuO от pH при титровании йодом имеют возрастающий характер с увеличением pH, в отличие от известных зависимостей в суспензиях наночастиц на основе CeO<sub>2</sub> в среде iPrOH/HAcAc (50/50 об. %) [207] и водной суспензии Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [122]. В работе Das и др. [185] исследование зависимости дзета-потенциала от величины добавки фосфатного эфира (PE) в суспензии YSZ в среде изопропанола, где добавка PE способствовала генерации протонов в объеме суспензии. В работе Das и др. было показано резкое увеличение дзета-потенциала при добавлении PE до значения ~ 0.01 г/л с последующим плавным падением дзета-потенциала с увеличением содержания PE до 0.06 г/л, при этом происходило монотонное снижение pH с 5 до 3.5. Таким образом, в работе Das и др. в определенном диапазоне концентрации PE наблюдалась тенденция увеличения дзета-потенциала с ростом pH, что по характеру зависимостей соответствует полученным нами тенденциям ([рисунк 4.10](#)).



**Рисунок 4.9** – Зависимости характеристик от концентрации йода: (а) дзета-потенциал суспензий BCSCuO, BCZYbO, BCGCuO; (б) pH суспензий и дисперсионных сред iPrOH/HAcAc (90/10 об. %) и чистого iPrOH

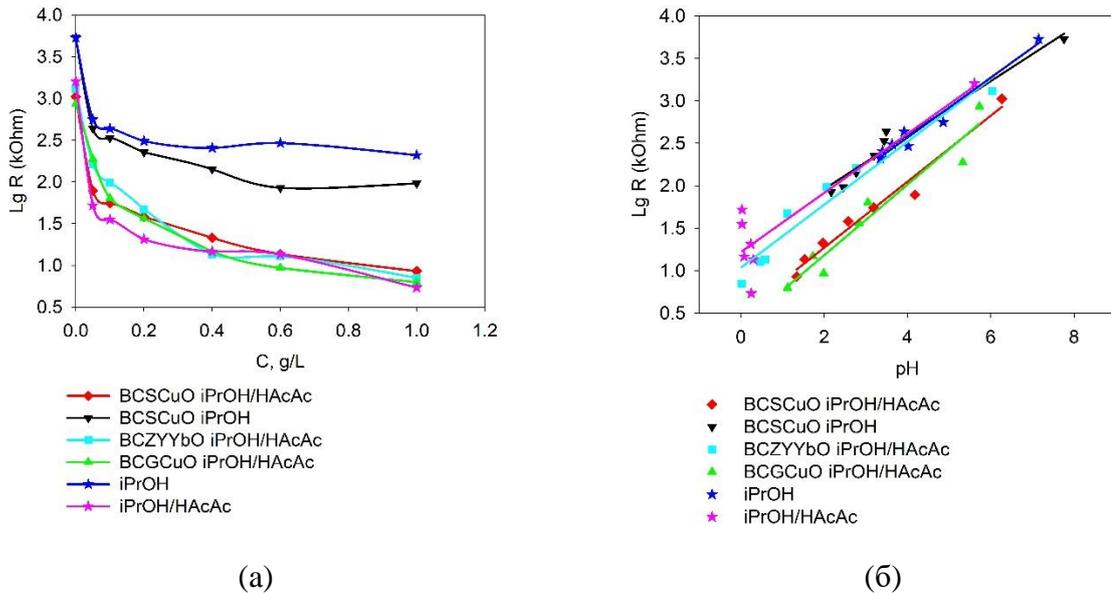
При высокой концентрации добавленного йода и концентрации иодид-ионов в объеме суспензии может возникнуть эффект инверсии эффективного электрического заряда

частиц, что соответствует смене знака дзета-потенциала [255]. Общий характер зависимостей дзета-потенциала от добавки йода может быть объяснен не только специфической адсорбцией протонов на поверхности частиц, но и дотраиванием диффузной части ДЭС иодид-ионами, а также экранирующим действием ионов в суспензии и эффектом перекомпенсации заряда поверхности частиц [256]. При малой величине добавки йода (0.05 г/л), возникающие при реакции йода со средой протоны адсорбируются на поверхности частицы, формируя её положительный заряд и увеличивая положительное значение дзета-потенциала. Дальнейшее увеличение добавки йода приводит к уменьшению положительного значения дзета-потенциала. Последующее добавление йода в суспензию приводит к достижению изоэлектрической точки с перезарядкой поверхности при концентрации йода 0.3-0.6 г/л, возможно, за счет частичной адсорбции йодид-ионов на поверхности частиц и увеличения концентрации иодид-ионов в диффузной области ДЭС, что формирует отрицательный эффективный заряд частиц и отрицательное значение дзета-потенциала.



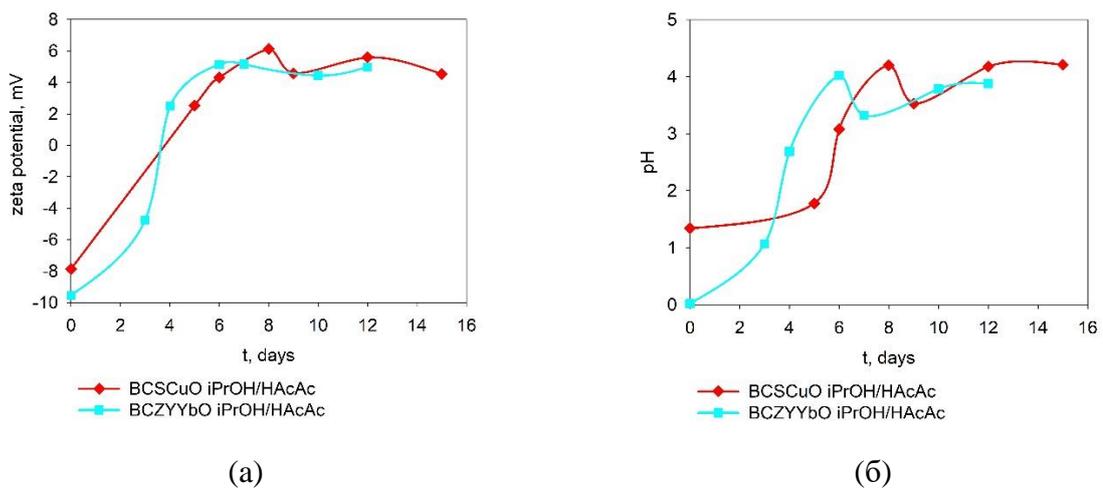
**Рисунок 4.10** – Изменения дзета-потенциала в суспензиях в зависимости от pH при добавлении йода

Смена знака дзета-потенциала с исходных отрицательных до положительных значений при увеличении добавки йода в неводную суспензию наночастиц  $\text{SiO}_2$  была установлена в работе Fogi и др. [257].



**Рисунок 4.11** – Зависимости сопротивления между электродами в суспензиях BCSCuO, BCZYbO, BCGCuO дисперсионных средах iPrOH и iPrOH/HAcAc (90/10 об. %) при напряжении 80 В: (а) от концентрации йода; (б) от значения рН

Зависимости сопротивления объема суспензии от величины добавки йода (**рисунок 4.11а**) демонстрирует резкое снижение сопротивления при концентрации йода 0.05 г/л, последующее увеличение концентрации йода приводит к плавному понижению сопротивления. Логарифм сопротивления линейно понижается с уменьшением значения рН (**рисунок 4.11б**), что отражает увеличение проводимости суспензии с ростом концентрации свободных протонов  $H^+$ .



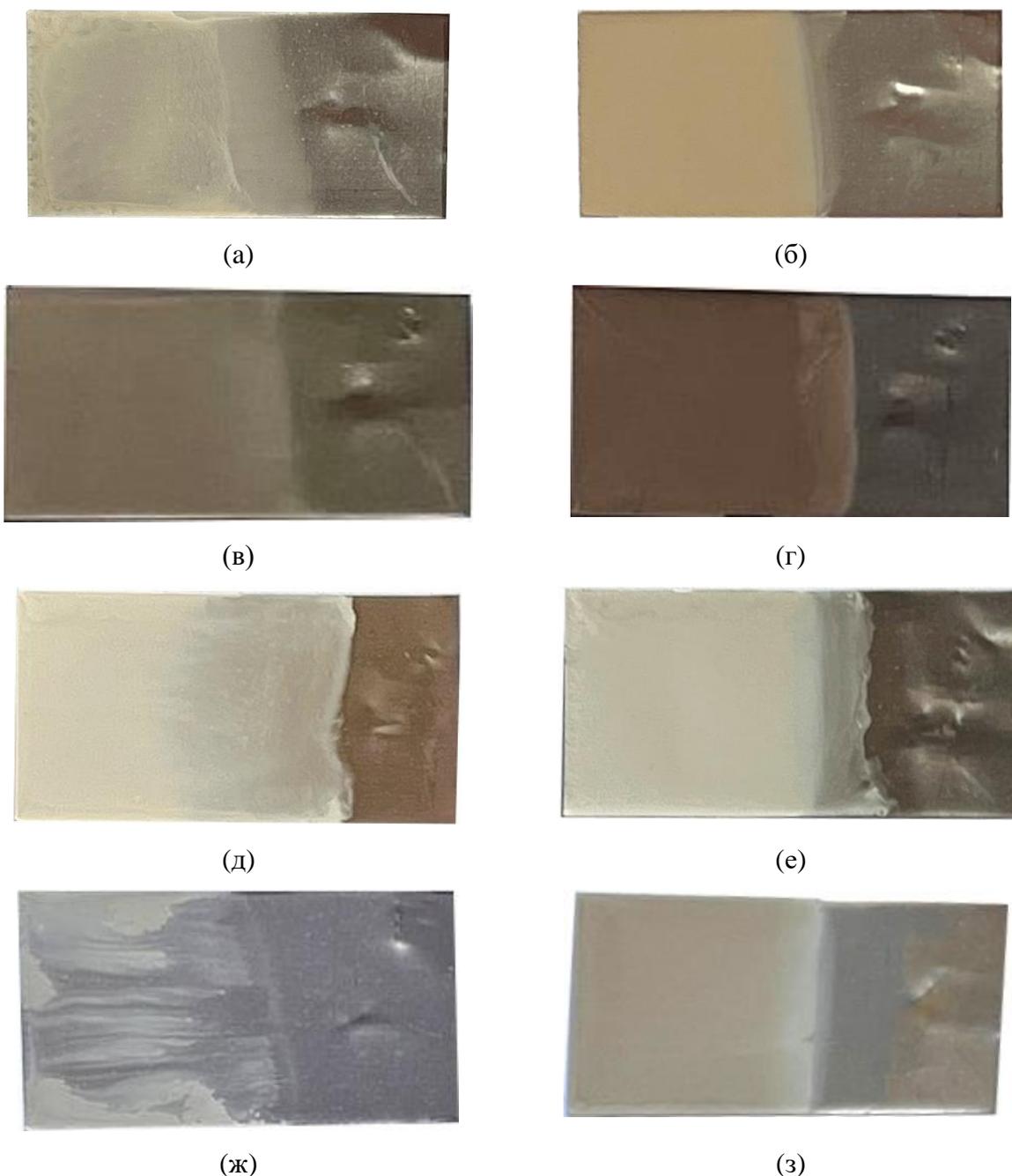
**Рисунок 4.12** – Изменения характеристик суспензий BCSCuO и BCZYbO в среде iPrOH/HAcAc (90/10 об. %) с добавкой йода 1 г/л от длительности временной выдержки в течение 15 дней: (а) значение дзета-потенциала; (б) значение рН

Наименее выражено снижение проводимости суспензии от добавки йода в среде изопропанола, что также можно связать с меньшей интенсивностью генерации протонов при реакции изопропанола с йодом по сравнению с суспензией  $i\text{PrOH}/\text{HAcAc}$ .

Проведенные эксперименты по старению суспензий  $\text{BCSCuO}$  и  $\text{BCZYUyO}$  в среде  $i\text{PrOH}/\text{HAcAc}$  (90/10 об.%) с добавкой йода 1 г/л показали постепенный возврат значений дзета-потенциала и pH к их исходным значениям в суспензиях без добавки йода ([рисунок 4.12](#)). Полученные зависимости на [рисунке 4.12](#) могут быть объяснены постепенной перестройкой ДЭС и миграцией йодид-ионов в объем суспензии, тем самым, действие зарядового агента – йода ограничено определенным временным промежутком до 15 дней.

***Закономерности роста покрытий при ЭФО с высоким уровнем напряжения (80 В) из суспензий  $\text{BCSCuO}$ ,  $\text{BCZYUyO}$ ,  $\text{BCGCuO}$  при изменении концентрации добавленного йода***

Были проведены эксперименты по осаждению покрытий  $\text{BCSCuO}$ ,  $\text{BCZYUyO}$ ,  $\text{BCGCuO}$  на модельном электроде Ni-фольга из суспензий в среде  $i\text{PrOH}/\text{HAcAc}$  (90/10 об.%) и в среде  $i\text{PrOH}$  с различным содержанием йода. ЭФО проводили в режиме постоянного напряжения 80 В в течение 1 мин. Было установлено, что покрытия  $\text{BCSCuO}$ ,  $\text{BCZYUyO}$  в среде  $i\text{PrOH}/\text{HAcAc}$  без добавления йода являются фрагментарными, либо образуют неоднородный слой малой толщины, для  $\text{BCSCuO}$  и  $\text{BCZYUyO}$  толщина покрытий ~0.9 мкм и ~0.3 мкм, соответственно. В среде  $i\text{PrOH}$  без добавления йода покрытие  $\text{BCSCuO}$  осаждается неоднородно со средней толщиной ~0.5 мкм. Добавления йода активизирует процесс осаждения покрытий  $\text{BCSCuO}$ ,  $\text{BCZYUyO}$ , что позволяет получить сплошной слой на электроде ([рисунок 4.13](#)). Необходимо отметить, что осаждение происходило на катод при всех концентрациях йода в суспензии, несмотря на знак дзета-потенциала. Для покрытия  $\text{BCGCuO}$  сплошное покрытие образуется, в том числе, при осаждении из суспензии без добавления йода, однако добавка йода увеличивает проводимость суспензии и скорость осаждения ([рисунок 4.13д, е](#)). Наиболее выражена неоднородность покрытия  $\text{BCSCuO}$  в случае применения среды изопропилового спирта без добавления йода, тогда как добавка йода позволяет получать однородный сплошной слой ([рисунок 4.13ж, з](#)).



**Рисунок 4.13** – Оптические изображения поверхности покрытий на Ni-фольге: (а) BCSCuO в среде iPrOH/HAcAc, без йода; (б) BCSCuO в среде iPrOH/HAcAc, содержание йода 0.2 г/л; (в) BCZYUyO в среде iPrOH/HAcAc, без йода; (г) BCZYUyO в среде iPrOH/HAcAc, содержание йода 0.2 г/л; (д) BCGCuO в среде iPrOH/HAcAc, без йода; (е) BCGCuO в среде iPrOH/HAcAc, содержание йода 0.2 г/л; (ж) BCSCuO в среде iPrOH, без йода; (з) BCSCuO в среде iPrOH, содержание йода 0.2 г/л

**Рисунок 4.14** демонстрирует резкое увеличение эффективности осаждения и рост толщины ЭФО покрытия при малом значении добавки йода ~0.1-0.2 г/л, с увеличением концентрации йода эффективность осаждения снижается, что связано с последующим

уменьшением дзета-потенциала (Рисунок 4.9а) и ростом проводимости суспензии (Рисунок 4.11а).

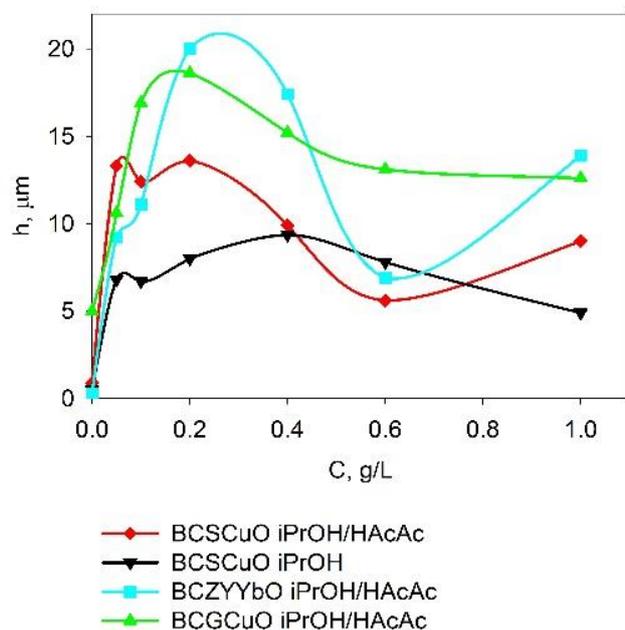


Рисунок 4.14 – Зависимости толщины покрытий BCSCuO, BCZYbO, BCGCuO от концентрации йода в суспензии

Мы полагаем следующий механизм, который обуславливает получение однородных и сплошных покрытий при добавлении йода. Добавление молекулярного йода в суспензию, содержащую ацетилацетон/изопропанол, приводит к генерации протонов и йодид-ионов, которые адсорбируются на поверхности частиц, а йодид-ионы также присутствуют в диффузной части ДЭС. При малой концентрации добавленного йода доминирующую роль играют адсорбированные протоны, которые являются потенциалопределяющими ионами. Внесение в суспензию йода малой концентрации способствует увеличению эффективного положительного заряда частиц в условиях ЭФО при высоких напряжениях, несмотря на то, что результаты измерений дзета-потенциала показывают лишь небольшой его рост, что связано с влиянием йодид-ионов в диффузной части ДЭС. Высокое напряжение создает условия, при которых йодид-ионы, связанные с частицами, мигрируют к аноду, что увеличивает эффективный положительный заряд на частицах. Косвенным подтверждением данного механизма являются установленные нами зависимости роста толщины покрытия на катоде от концентрации йода при высоком напряжении (80 В), а также исследование морфологии поверхности покрытий при различной величине добавленного йода, из которых следует улучшение однородности покрытий за счет добавки йода.

*Особенности осаждения и формирования покрытий из суспензии ВСZYУbO с высоким содержанием йода (1 г/л) при варьировании напряжения осаждения*

Как нами было показано, в рассмотренных суспензиях происходит инверсия знака дзета-потенциала при высоком содержании йода. Для установления особенностей переноса заряда и формирования покрытий при ЭФО нами была выбрана суспензия ВСZYУbO с максимальным содержанием йода (1 г/л). Отрицательный знак дзета-потенциала указывает на отрицательный эффективный заряд, связанный с частицами в условиях его измерений. С другой стороны, при высоких значениях напряжения (80 В) осаждение происходило на катоде, что соответствует положительному эффективному заряду при высоком значении напряжения. При электроакустическом методе измерения дзета-потенциала [133, 258, 259] за счет излучения ультразвуковой волны возникает генерация электрического потенциала, который регистрируется измерительным зондом. При невысоком уровне переменного напряжения в условиях измерений дзета-потенциала (менее 100 мВ) происходит регистрация отрицательного знака дзета-потенциала, тогда как приложенное высокое внешнее напряжение в условиях ЭФО (несколько десятков вольт) может вызывать изменение эффективного заряда частиц и смену его знака с отрицательного на положительный при значительной концентрации йодид-ионов в составе ДЭС. Внешнее электрическое поле и движение частиц в среде способствует деформации лиосферной оболочки вокруг частиц, происходит сжатие ДЭС в поперечном и растяжение в продольном направлении вдоль направления внешнего поля, что сопровождается электромиграцией и перераспределением йодид-ионов между диффузной частью ДЭС и объемной частью суспензии [128, 260]. Эффекты нелинейного электрофореза и изменения электрофоретической подвижности под действием внешнего электрического поля были представлены в обзоре [261].

Как нами было отмечено, увеличение концентрации добавленного йода в суспензию приводит к смене знака дзета-потенциала, что, по нашему мнению, имеет отношение к эффекту инверсии эффективного электрического заряда частиц в суспензии. Проблема перезарядки (overcharging) и инверсии заряда в коллоидных системах обсуждается в обзорных работах [255, 262]. Указанные эффекты заключаются в изменении знака заряда коллоидных частиц в результате изменения концентрации в жидкой среде, например, дисперсантов, полиэлектролитов, а также ионов в суспензии. Среди причин инверсии заряда коллоидных частиц выделяют специфическую адсорбцию катионов или анионов на поверхности частиц, а также ион-ионное взаимодействие и корреляцию при высокой концентрации ионов в суспензии, при котором происходит перекомпенсация заряда поверхности частиц [256].

Для установления особенностей осаждения в суспензии с высоким содержанием йода мы провели серию экспериментов с варьированием напряжения в диапазоне  $U = 0-80$  В при времени осаждения 1 мин. Было установлено, что при низких значениях напряжения (менее 8 В) возникает осаждение как на катоде, так и на аноде, а при напряжениях более 8 В осаждение происходит только на катоде (рисунок 4.15), на что указывает величина осажденной массы покрытия на катоде и на аноде.

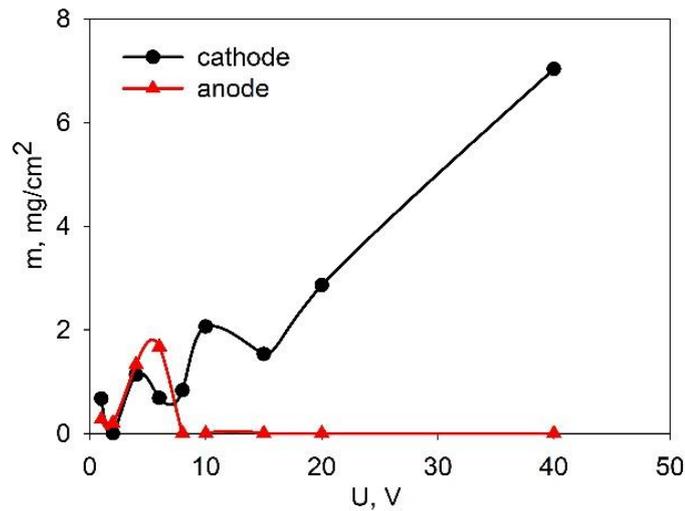
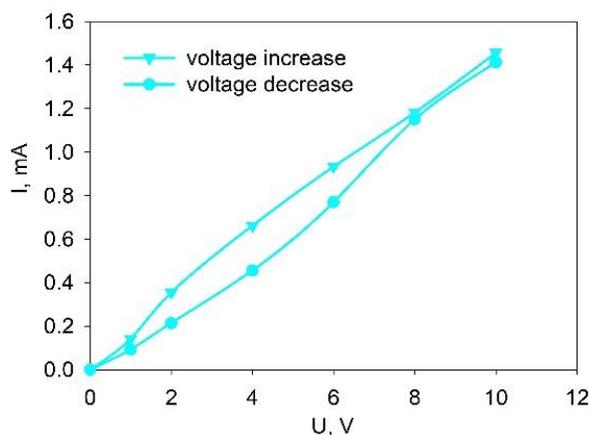


Рисунок 4.15 – Зависимости осажденной массы на катоде и на аноде от напряжения (время осаждения 1 мин) в суспензии ВСZYУbO с содержанием йода 1 г/л

Как видно из Рисунок 4.15, анодное осаждение наиболее интенсивно происходит при напряжении  $\sim 6$  В, для катодного осаждения характерна колебательная зависимость осажденной массы при напряжении менее 15 В, а при увеличении напряжения осажденная масса начинает линейно зависеть от величины напряжения. Характер морфологии покрытий при различных напряжениях представлен в таблице 4.3. Полученные результаты (таблица 4.3, рисунок 4.15) указывают на переменный характер эффективного заряда частиц в суспензии в условиях внесения добавки йода 1 г/л в зависимости от величины внешнего электрического поля, что может соответствовать поляризации ДЭС частиц и сепарации суспензии на отрицательные и положительно заряженные частицы. Увеличение напряженности внешнего электрического поля может сопровождаться электромиграцией йодид-ионов из диффузной части ДЭС по направлению к аноду, что соответствует изменению эффективного заряда частиц в сторону положительных значений, при котором инициируется осаждение частиц на катоде.

Таблица 4.3 – Морфологические особенности покрытий при различном напряжении, формируемые на катоде и на аноде из суспензии ВСЗУУbO с содержанием йода 1 г/л

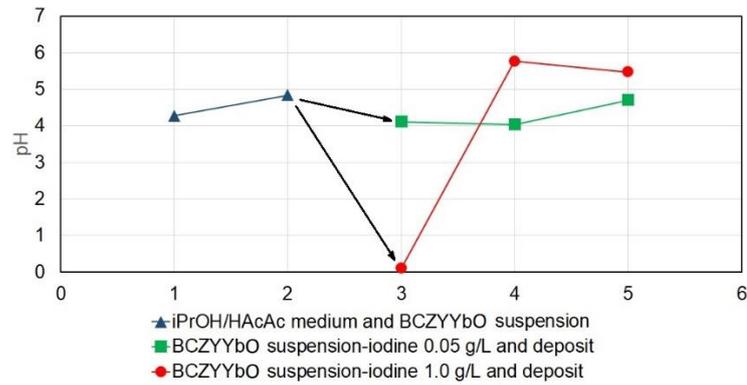
Напряжение, В	Электрод	Особенности покрытий
1	Катод	На оборотной стороне катода образовался неоднородный слой, на фронтальной стороне слоя нет
1	Анод	Тонкий слой, следы йода
2	Катод	С обеих сторон слоя нет
2	Анод	Следы йода
4	Катод	На оборотной стороне катода образовался тонкий слой, на фронтальной стороне слоя нет
4	Анод	Слой в краевой зоне анода с наплывами, следы йода
6	Катод	На оборотной стороне катода образовался неоднородный слой, на фронтальной стороне слоя нет
6	Анод	Неоднородный слой, следы йода
8	Катод	На оборотной стороне катода образовался неоднородный слой, на фронтальной стороне слоя нет
8	Анод	Следы йода
10	Катод	Слой с обеих сторон катода с наплывами
10	Анод	Следы йода
15	Катод	Однородный слой с обеих сторон катода
15	Анод	Следы йода
20	Катод	Однородный слой с обеих сторон катода
20	Анод	Следы йода
40	Катод	Однородный слой с обеих сторон катода
40	Анод	Следы йода



**Рисунок 4.20** – Вольтамперная характеристика ячейки ЭФО при повышении и понижении напряжения в суспензии BCZYUyO с содержанием йода 1 г/л

Зависимость тока от напряжения (**рисунок 4.20**) для суспензии BCZYUyO с содержанием йода 1 г/л демонстрирует явный гистерезис при повышении и понижении напряжения в области низких значений  $U$  до 8 В. Обнаруженный гистерезис ВАХ указывает на возникновение эффекта «памяти», при котором свойства коллоидной системы определяются не только ее параметрами в данный момент, но и предысторией. Данный эффект «памяти» и гистерезисное поведение ВАХ можно связать с проявлением запаздывания процессов десорбции и перераспределения йодид-ионов между диффузной частью ДЭС вокруг частиц и объемом среды при изменении внешнего электрического поля.

Для установления механизма ЭФО на примере суспензии порошка BCZYUyO в среде iPrOH/HAсAc нами были проведены измерения значения рН полученного катодного осадка относительно значений рН исходной суспензии и среды до проведения ЭФО. Для установления тенденции изменения значения рН осадка мы провели осаждение из суспензии BCZYUyO с низкой (0.05 г/л) и высокой (1.0 г/л) величиной добавки йода с применением режима ЭФО: 80 В, 600 с и 80 В, 400 с, соответственно. Режим осаждения с обоих случаях был выбран с точки зрения получения одинаковой массы осадка ~ 20 мг. Непосредственно после ЭФО без проведения сушки полученный осадок помещали в чистую среду iPrOH/HAсAc (90/10 об. %) объемом 5 мл и проводили измерения значения рН до и после УЗО (5 мин). Тенденции изменения значения рН для указанных суспензий представлены на **рисунке 4.21**.



**Рисунок 4.21** – Тенденция изменения значения рН от условий эксперимента: 1 - исходная дисперсионная среда iPrOH/HAcAc (90/10 об. %); 2 - суспензия BCZYbO в среде iPrOH/HAcAc (90/10 об. %) без йода; 3 - суспензия BCZYbO в среде iPrOH/HAcAc (90/10 об. %) с добавкой йода 0.05 г/л и 1 г/л; 4 - осадок BCZYbO в среде iPrOH/HAcAc (90/10 об. %) до УЗО; 5 - осадок BCZYbO в среде iPrOH/HAcAc (90/10 об. %) после 5 мин УЗО

Как видно из [рисунка 4.21](#), для значения рН осадка характерно увеличение относительно рН суспензии, особенно это выражено для осадка, полученного из суспензии с добавлением йода 1 г/л – с 0.1 (в суспензии) до 5.5 (в осадке после УЗО), что соответствует локальному обеднению протонами  $H^+$  в области формируемого осадка на катоде при проведении осаждения. Необходимо отметить, что в суспензии с малой величиной добавки йода (0.05 г/л) увеличение значения рН осадка относительно суспензии является слабо выраженным, а именно с 4.1 (в суспензии) до 4.7 (в осадке после УЗО).

Механизм ЭФО, сопровождающийся локальным увеличением значения рН на катоде при проведении осаждения, был предложен в работе [123], где в качестве причины локального увеличения значения рН при осаждении положительно заряженных частиц в суспензии был выделен процесс электромиграции со-ионов - протонов  $H^+$  по направлению к катоду, на котором происходит их восстановление до молекулярного водорода  $H_2$ , что сопровождается установлением концентрационного градиента протонов  $H^+$  и их обеднением в области вблизи катода. Проведенный нами эксперимент подтверждает предложенный De и Nicholson механизм роста локального значения рН на катоде, который наиболее ярко выражен в условиях ЭФО при высокой концентрации свободных протонов в объеме суспензии со значительной величиной добавки йода (1 г/л).

#### 4.4 Выводы к Главе 4

Установлены особенности электрокинетических свойств и дезагрегирования суспензий микроразмерных частиц допированных  $Ba(Se,Zr)O_3$ , а именно, на основе порошков  $BCSCuO$ ,  $BCGCuO$  и  $BCZYUyO$ , которые были получены методом горения из растворов. Показано, что для суспензий микроразмерных частиц характерна агрегативная устойчивость и низкая величина дзета-потенциала (от +5 до +14 мВ), значение которого самопроизвольно устанавливается в смешанной дисперсионной среде изопропанол/ацетилацетон за счет адсорбции протонов. Выявлено, что исходные суспензии  $BCSCuO$  и  $BCGCuO$  содержали основную (93 и 76 %) фракцию агрегатов размером 766 нм и 465 нм, соответственно. Показано, что УЗО в течение 125 мин приводит к увеличению среднего размера фракции крупных агрегатов до 2314 нм (98 %) и 1639 нм (81 %) для суспензий  $BCSCuO$  и  $BCGCuO$ , соответственно.

Установлены закономерности изменения дзета-потенциала и проводимости суспензий микроразмерных частиц  $Ba(Se,Zr)O_3$  при внесении молекулярного йода в широком интервале концентраций до 1.0 г/л. Установлено, что в суспензиях  $BCSCuO$ ,  $BCGCuO$  и  $BCZYUyO$  с увеличением концентрации йода происходит изменение знака дзета-потенциала с исходных положительных значений на отрицательные значения, тогда как значение рН монотонно снижается, а проводимость увеличивается. Показано, что небольшая величина добавки йода (0.05 г/л) вызывает рост положительного значения дзета-потенциала, тогда как с увеличением концентрации йода происходит плавное снижение величины дзета-потенциала и изменение его знака при концентрации йода 0.3-0.6 г/л. При увеличении концентрации йода до 1.0 г/л значение дзета-потенциала становится отрицательным. Обнаруженный эффект изменения знака дзета-потенциала в суспензиях связан с адсорбцией йодид-ионов на частицах и их влиянием в составе диффузной части ДЭС. Показано, что небольшая концентрация добавленного йода (0.1-0.2 г/л) инициирует стабильный процесс осаждения в суспензиях микроразмерных частиц  $BCSCuO$  и  $BCZYUyO$  и позволяет получить однородные сплошные покрытия. Установлено, что в суспензии  $BCZYUyO$  с концентрацией йода 1 г/л возникает эффект инверсии эффективного заряда частиц при увеличении внешнего электрического поля при проведении ЭФО, что вызывает сепарацию частиц в суспензии на положительно и отрицательно заряженные частицы при значении напряжения до 8 В. Показано, что при напряжении ЭФО менее 8 В происходит как катодное, так и анодное осаждение, а при напряжении ЭФО более 8 В – только катодное осаждение, причем дзета-потенциал суспензии  $BCZYUyO$  с концентрацией йода 1 г/л являлся отрицательным и составлял -10 мВ. Уточнен механизм

ЭФО с участием зарядового агента - молекулярного йода, который заключается в возникновении десорбции и электромиграции йодид-ионов, которые были связаны с частицами, по направлению к аноду с увеличением напряженности внешнего электрического поля, что соответствует изменению эффективного заряда частиц до положительных значений, при котором возникает осаждение на катоде.

## ГЛАВА 5

**Формирование спеченных тонкопленочных слоев твердого  $\text{CeO}_2$  электролита на несущих электродных подложках. Электрические характеристики пленочных мембран.****5.1 Тонкопленочные электролитные покрытия многодопированного  $\text{CeO}_2$  электролита на модельных плотных и пористых несущих катодных подложках**

В многодопированных  $\text{CeO}_2$  электролитах в качестве допанта присутствуют редкоземельные элементы (например, Sm или Gd), а также щелочноземельные элементы (например, Sr и Ba). Применение многодопированных  $\text{CeO}_2$  электролитов является перспективным для создания среднетемпературных ТОТЭ вследствие роста ионной проводимости по сравнению с однодопированными электролитами на основе  $\text{CeO}_2$ , а также по причине снижения роста электронной проводимости в восстановительной атмосфере [263, 264]. Для проведения исследований по электрофоретическому формированию слоев электролита на несущих катодных подложках был применен электролитный материал микроразмерного порошка  $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (CSSBO), полученный в ИВТЭ УрО РАН [209]. В лаборатории импульсных процессов ИЭФ УрО РАН был получен нанопорошок CSSBO методом лазерного испарения и конденсации из мишени, спрессованной из микроразмерного порошка CSSBO. Характеристики наночастиц CSSBO и получение устойчивых суспензий представлено в [Главе 3](#). Формирование покрытий CSSBO методом ЭФО [265] проводили на плотных катодных подложках  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (LNO). Катодный материал LNO обладает высоким уровнем электронной проводимости, а также обладает ионной проводимостью, т.е. является МИЕС-материалом со структурой слоистого перовскита Раддлсдена-Попера и перспективен для применения в качестве материала катодов для среднетемпературных ТОТЭ [266]. Выбранные материалы подложки и электролита являются совместимыми между собой по КТР, которые составляют  $12.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и  $12.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для LNO и CSSBO, соответственно. Для изготовления подложек применяли порошок LNO, полученный методом твердофазного синтеза. По данным РФА порошок имел структуру  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  (пространственная группа Fmmm,  $a = 0.5448(1) \text{ нм}$ ,  $b = 0.5477(1) \text{ нм}$ ,  $c = 1.2667(8) \text{ нм}$ ). Синтезированный порошок был подвергнут помолу в шаровой мельнице и имел удельную поверхность  $1 \text{ м}^2/\text{г}$ , затем было выполнено прессование порошка в подложки дисковой формы при давлении 150 МПа и спекание при температуре 1500 °С, 3 ч. Было проведено шлифование подложек, очистка в спирте в ультразвуковой

ванне с последующим отжигом при температуре 900 °С, 1 ч. Подложки имели плотность равную 84 % от теор. и толщину 1 мм.

Для проведения ЭФО применяли суспензию CSSBO концентрацией 10 г/л в смеси изопропанол/ацетилацетон (50/50 об. %) с добавкой полимерного модификатора БМК-5 (3 г/л) для предотвращения растрескивания покрытия при сушке. Осаждение выполняли на специализированной установке (ИЭФ УрО РАН) в режиме постоянного напряжения 80 В, 1 мин, плотность тока составляла 1.5 мА/см<sup>2</sup>, удельная осажденная масса неспеченного покрытия составила 2.5 мг/см<sup>2</sup>, что соответствовало толщине покрытия CSSBO равной 2 мкм. Дополнительное уплотнение неспеченного покрытия проводили в центрифуге (Hermle Labnet Z383) со скоростью 1000 об/мин, 2 мин. Спекание покрытия проводили при температуре 1400 °С, 5 ч. По результатам СЭМ (рисунок 5.1 и 5.2) было получено плотное спеченное покрытие CSSBO толщиной ~2 мкм с размером зерен ~4 мкм.

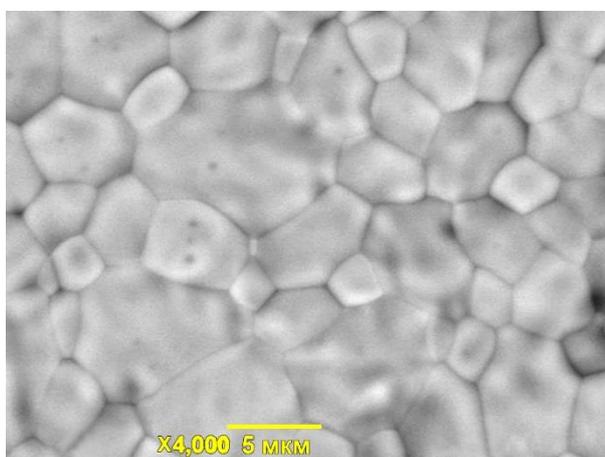


Рисунок 5.1 – СЭМ изображение поверхности спеченного покрытия CSSBO на плотной подложке LNO при температуре 1400 °С, 5 ч

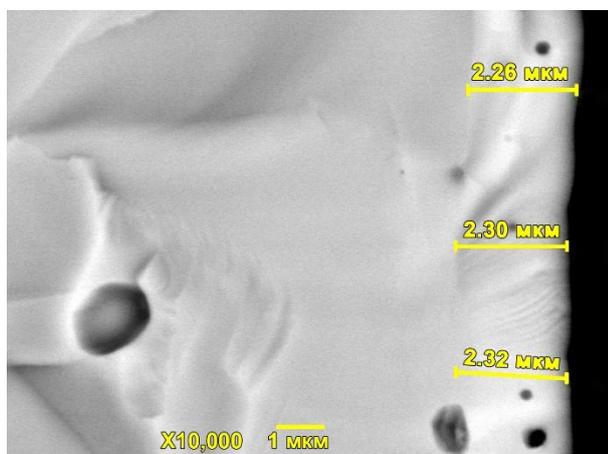
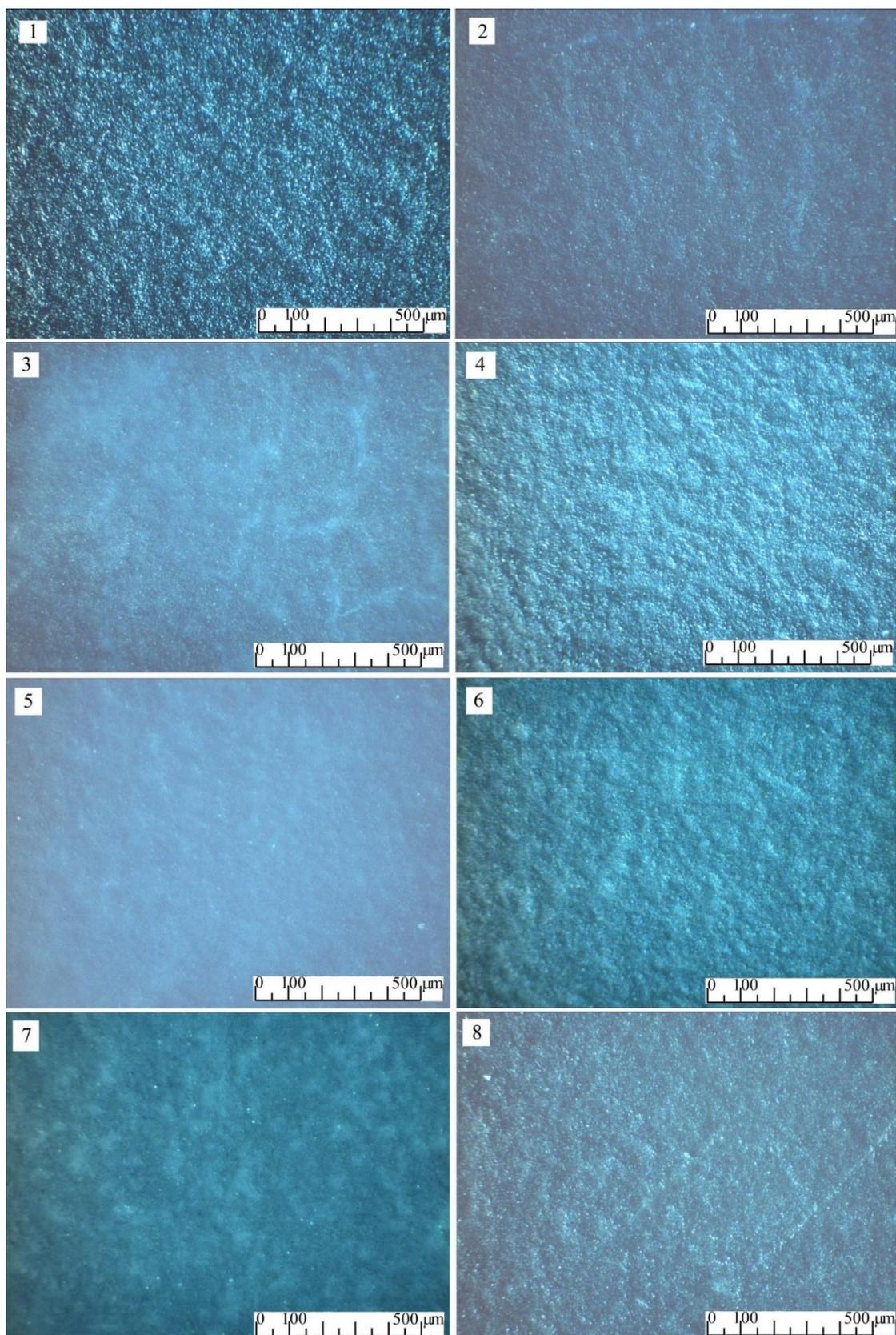


Рисунок 5.2 – СЭМ изображение поперечного скола спеченного покрытия CSSBO на плотной подложке LNO при температуре 1400 °С, 5 ч

### ***Формирование покрытий твердого электролита CSSBO на пористых многослойных катодных подложках LNFO ( $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ )/LNO***

Дальнейшие работы по созданию электролитных покрытий были продолжены на пористых катодных подложках с коллекторным слоем LNFO ( $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ) толщиной 1 мм и функциональным слоем LNO толщиной до 5 мкм [267]. Применение многослойной структуры катодной подложки перспективно ввиду высокой электронной проводимости несущего коллектора LNFO (225 См/см при 700 °С), которая превышает электронную проводимость традиционного материала LSM в 2.5-3 раза [268]. Перспективный катодный материал LNO имеет высокую каталитическую активность и хорошую совместимость по КТР с  $\text{CeO}_2$  электролитами, однако уровень электронной проводимости для LNO значительно ниже (76 См/см при 800 °С). Применение многослойного катода с тонким функциональным слоем LNO и несущим коллектором LNFO перспективно с точки зрения преимуществ данных материалов. Порошок LNFO был синтезирован модифицированным методом Печини [269]. По данным РФА порошок LNFO имел ромбоэдрическую структуру (R-3c,  $a = 5.505(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.505(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.273(3) \text{ \AA}$ ) и характеризовался удельной поверхностью равной 1.2 м<sup>2</sup>/г. Пористый коллектор LNFO (1 мм) был спрессован с 20 % порообразователя графита и спечен при температуре 1400 °С, 2 ч, пористость коллектора составила 45 %. Нанесение функционального слоя LNO проводили двукратно методом окрашивания кистью с промежуточным спеканием при температуре 1100 °С, 2 ч и финальным спеканием при температуре 1350 °С, 2 ч. Суммарная толщина функционального слоя LNO составила ~10 мкм. Значение коэффициента газопроницаемости коллектора LNFO составило  $30.38 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^2$ , после нанесения и припекания функционального слоя LNO значение коэффициента газопроницаемости снизилось до  $0.2 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^2$ . Для проведения ЭФО применяли смешанную дисперсионную среду изопропанол/ацетилацетон (50/50 об. %), приготовление и характеристики суспензий CSSBO описаны в [Главе 3](#).

Осаждение слоя CSSBO на подложку LNFO/LNO выполняли на специализированной установке для проведения ЭФО в режиме постоянного напряжения 80 В – 100 В, 1 мин. Слой электролита CSSBO получали проведением циклов осаждение-спекание для получения газоплотного сплошного покрытия необходимой толщины до 5-10 мкм ([рисунок 5.3](#)). Необходимость проведения циклического ЭФО была обусловлена ограничением толщины осажденного слоя (до 2 мкм), который может быть получен в одном цикле ЭФО без его растрескивания при сушке.



**Рисунок 5.3** – Оптические микрофотографии поверхности: (1) – катодная подложка LNFO/LNO; (2, 3, 5, 7) – покрытие CSSBO после ЭФО; (4, 6) – покрытие CSSBO после спекания при температуре 1350 °С, 1 ч; (8) - покрытие CSSBO после спекания при температуре 1400 °С, 4 ч

Газоуплотненный электролит CSSBO был получен проведением трех циклов осаждение-спекание с температурой промежуточного спекания 1350 °С, 1 ч и финальным спеканием 1400 °С, 4 ч. Температура финального спекания покрытия CSSBO не превышала температуру спекания катодной подложки LNFO/LNO, что позволило сохранить её пористость. Результирующая толщина спеченного покрытия CSSBO составила ~5 мкм со средним размером зерен ~ 4 мкм и некоторым количеством закрытых пор (рисунок 5.4а, в). На исследованном поперечном сколе LNFO/LNO/CSSBO (рисунок 5.4б) не видна четко различимая граница между слоями LNFO/LNO ввиду частичного проникновения LNO в пористую структуру LNFO коллектора. Функциональный слой LNO достаточно плотный и не имеет расслоений со спеченным слоем электролита CSSBO. Коллектор LNFO сохранил пористую структуру после проведения циклов осаждение-спекание, что видно из рисунка 5.4г.

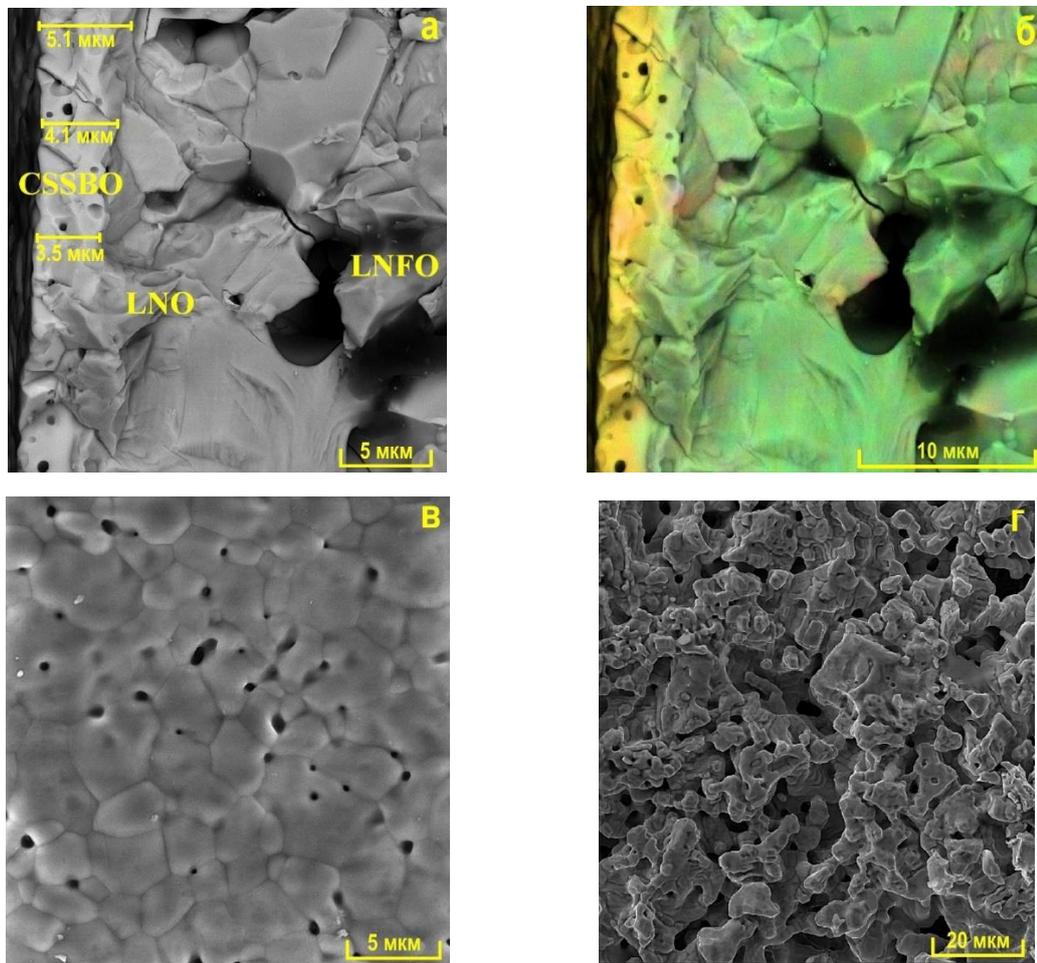
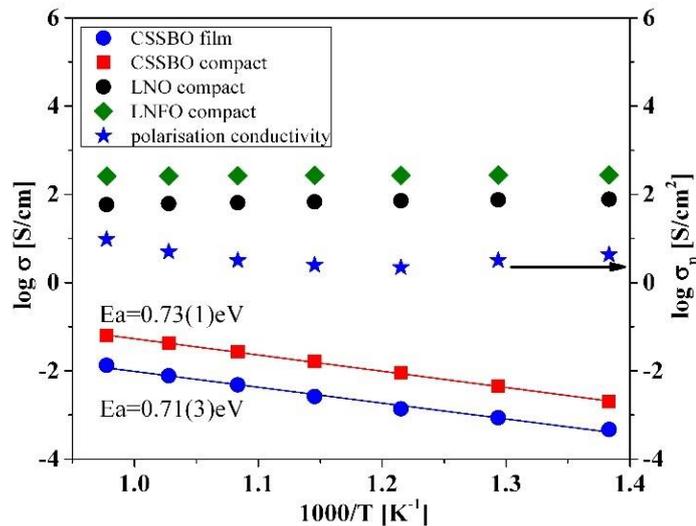


Рисунок 5.4 – СЭМ изображение поперечного скола (а), интегральная карта распределения элементов на поперечном сколе (б), СЭМ изображение поверхности электролита CSSBO (в), СЭМ изображение поверхности обратной стороны коллектора LNFO после спекания при температуре 1400 °С, 4 ч (г)

Была изготовлена ячейка Pt/LNFO/LNO/CSSBO/Pt и проведены электрохимические измерения на воздухе методом импедансной спектроскопии в ИВТЭ УрО РАН м.н.с. Кольчугиным А.А. Было выделено значение проводимости пленки CSSBO в сравнении с проводимостью компактного образца CSSBO (рисунок 5.5).



**Рисунок 5.5** – Температурные зависимости общей проводимости пленки CSSBO, осажденной на многослойном пористом катоде LNFO/LNO; компактных образцов CSSBO, LNO, LNFO; поляризационная проводимость ячейки Pt/LNFO/LNO/CSSBO/Pt на воздухе

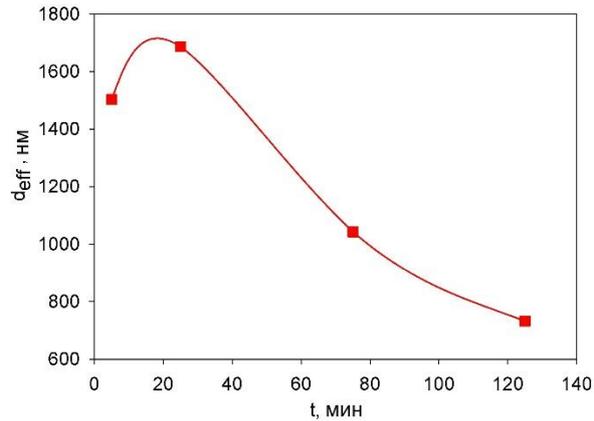
Энергия активации общей проводимости пленки CSSBO (0.71 эВ) близка к значению  $E_a$  для компактного образца CSSBO (0.73 эВ), однако, значения проводимости пленки CSSBO оказалось ниже по сравнению с проводимостью компактного образца (24 мСм/см и 63 мСм/см, соответственно, при температуре 750 °С). Сниженные значения проводимости пленки CSSBO могут быть вызваны остаточной её закрытой пористостью.

Результаты работ позволили реализовать подходы к получению тонкопленочных покрытий многодопированного  $\text{CeO}_2$  электролита на катодных подложках перспективных материалов. Была показана особенность применения наночастиц CSSBO, полученного методом ЛИК, в технологии ЭФО, которая заключается в применении циклического процесса формирования покрытия – осаждение-спекание. Проведение циклов осаждение-спекание является необходимым при применении суспензий наночастиц, покрытия из которых склонны к растрескиванию при сушке в случае достижения критической толщины ~2-3 мкм. Циклическое ЭФО на пористых катодных подложках позволяет закрыть отдельные поры покрытия при проведении последующих циклов и, тем самым, улучшить газоплотность пленки электролита.

## 5.2 Тонкопленочные покрытия твердого электролита допированного $\text{CeO}_2$ на несущих пористых анодных подложках NiO-SDC с различными методами создания проводимости подложки

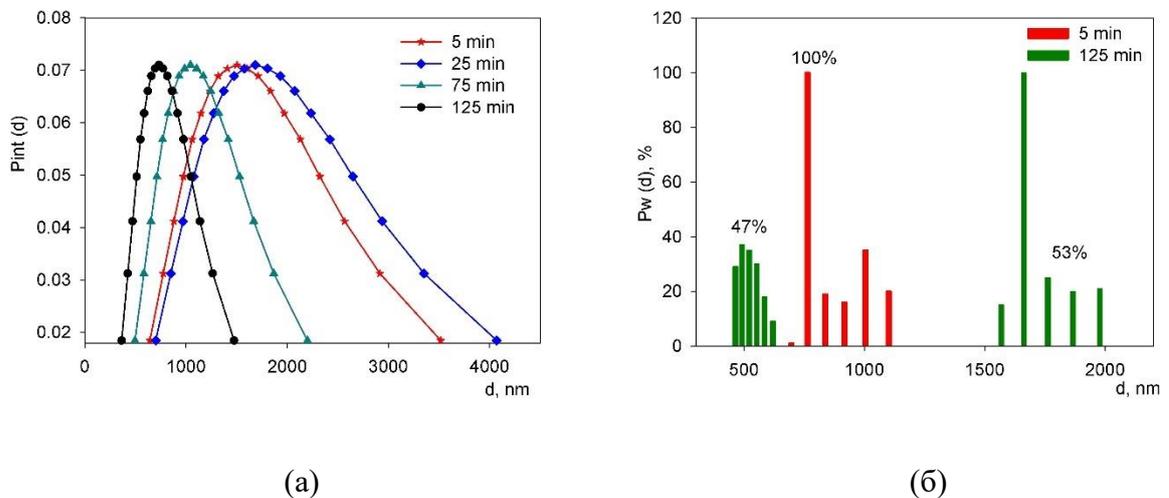
Применение несущих анодных подложек в сочетании с тонкопленочным электролитом и тонкопленочным катодом имеет преимущества по сравнению с дизайном ТОТЭ с несущим катодом, для которого характерно значительное влияние поляризационных потерь катодной подложки, вследствие многостадийного характера окисления кислорода на катоде. Дальнейшие работы были направлены на определение эффективности различных подходов формирования электролитных мембран ТОТЭ с использованием метода ЭФО на пористых несущих керметных анодных подложках. В работе были отражены сложности, которые возникли при выборе возможных вариантов технологии ЭФО и спекания полученных покрытий на непроводящих анодных подложках [270]. В качестве подложек использовали керметные аноды  $\text{NiO-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (SDC), которые получали из смеси порошков NiO и SDC в соотношении 56/44 масс. %, соответственно, с добавлением поливинилбутираля. Подложки NiO-SDC были получены прессованием и были предварительно спечены при температуре 1400 °С, 2 ч. Пористость подложек составляла 26-28 %. Для проведения ЭФО была получена суспензия на основе микроразмерных частиц SDC, полученных глицин-нитратным методом, в смешанной среде изопропанол/ацетилацетон (70/30 об. %) концентрацией 10 г/л. Дополнительно в суспензию была добавлена небольшая доля (5 масс. %) наночастиц SDC, полученных методом ЛИК (рисунок 3.1). Необходимость внесения наночастиц SDC возникла с точки зрения получения сплошного покрытия, что показали результаты предварительных экспериментов по ЭФО на Ni-фольге. Данный подход с использованием модификации суспензии микроразмерных частиц внесением небольшой доли наночастиц продемонстрировал свою эффективность для получения однородных сплошных покрытий.

Дисперсный состав в суспензии SDC был исследован методом динамического рассеяния света, определена зависимость среднего гидродинамического диаметра агрегатов  $d_{эфф}$  от времени УЗО (рисунок 5.6).



**Рисунок 5.6** – Изменение  $d_{эфф}$  при проведении ультразвуковой обработки суспензии микроразмерных частиц SDC

Как видно из [рисунка 5.6](#), при небольшой длительности УЗО в течение 25 мин произошло увеличение  $d_{эфф}$  с исходного значения 1503 нм до 1687 нм. При увеличении длительности УЗО до 125 мин  $d_{эфф}$  уменьшалось до 732 нм.

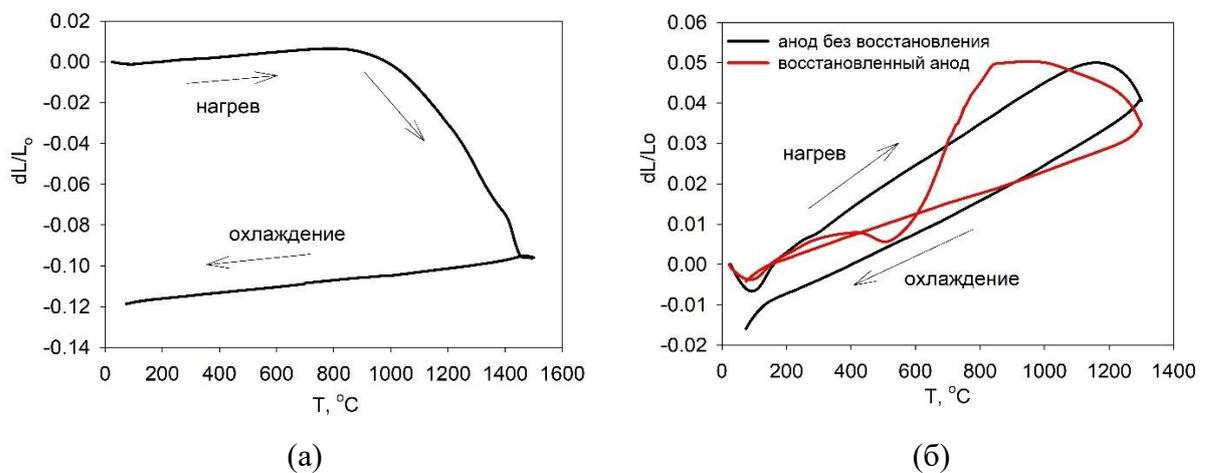


**Рисунок 5.7** – Анализ суспензий SDC при различном времени УЗО: (а) – унимодальные распределения по интенсивности рассеяния; (б) – фракционный состав

Увеличение длительности УЗО приводит к сужению унимодальных распределений ([рисунком 5.7а](#)), что соответствует уменьшению значений стандартного геометрического отклонения распределения - GSD, которые составляли 1.68, 1.71, 1.57 и 1.53 для времени УЗО 5, 25, 75 и 125 мин, соответственно. По результатам анализа фракционного состава суспензий SDC ([рисунком 5.7б](#)) было определено, что исходная суспензия характеризовалась наличием одной фракции агрегатов со средним размером 755 нм, тогда как после УЗО в

течение 125 мин распределение агрегатов стало бимодальным: возникла мелкая фракция (492 нм, 47 %) и крупная фракция (1662 нм, 53 %).

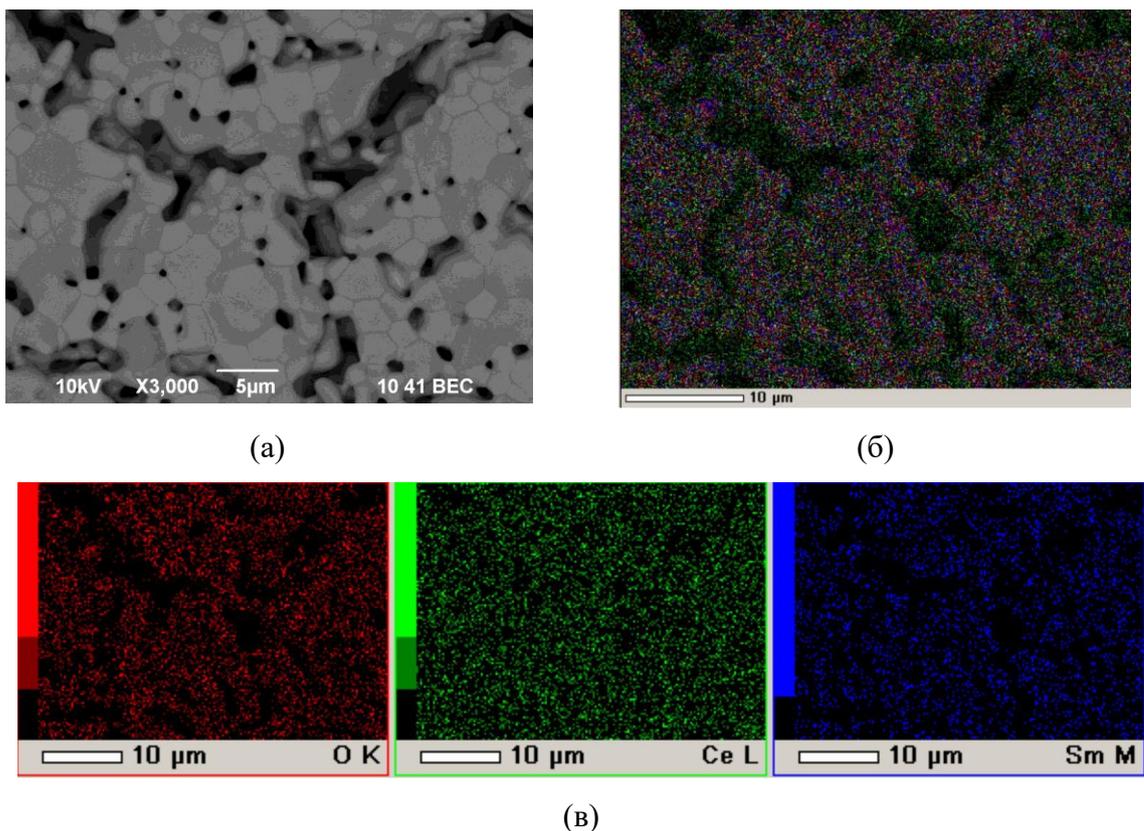
Сложность проведения ЭФО на анодных подложках обусловлена отсутствием электрической проводимости поверхности подложек в условиях ЭФО при комнатной температуре. Были исследованы различные варианты создания электрической проводимости поверхности подложек, а именно, восстановление керметных подложек в смеси водород-аргон; нанесение проводящего подслоя мелкодисперсной платины на фронтальную сторону; металлизация серебром. Применение восстановленных анодных подложек позволило проводить процесс ЭФО, однако последующее спекание на воздухе приводило к разрушению или растрескиванию покрытия. Восстановление подложек NiO-SDC проводили в смеси  $H_2$  (5 об. %)/Ar при температуре 650 °C в течение 80 мин. Было показано, что в ходе ЭФО происходит формирование сплошного покрытия SDC на восстановленной подложке Ni-SDC. ЭФО было проведено при напряжении 100 В в течение 5 мин, осажденная масса составила 6.3 мг/см<sup>2</sup> при толщине покрытия 8.7 мкм. Последующее высокотемпературное спекание на воздухе при температуре 1400 °C, 5 часов привело к полному разрушению образца с покрытием SDC на анодной подложке Ni-SDC на отдельные фрагменты. Мы предположили, что данный эффект обусловлен значительными внутренними механическими напряжениями, связанными с изменением удельного объема при окислении восстановленной керметной подложки. Нами были проведены dilatометрические измерения усадки компактных образцов SDC и анодного материала NiO-SDC (рисунок 5.8).



**Рисунок 5.8** – Дилатометрические кривые усадки: (а) – компактный образец электролитного материала SDC, спрессованный при давлении 300 МПа; (б) – компактный образец анодного материала NiO-SDC

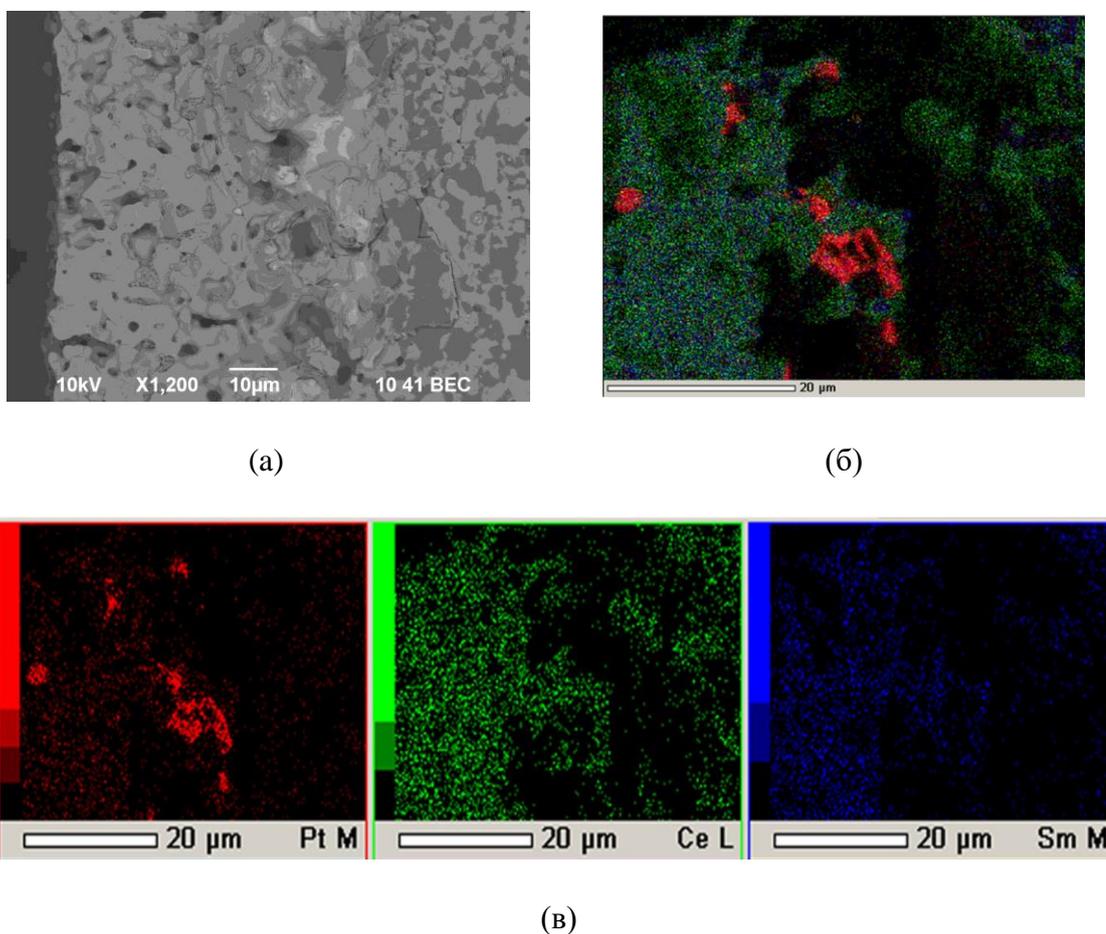
Порошковый материал SDC характеризуется спеканием и усадкой в диапазоне температур 800 - 1450 °С. Относительное уменьшение линейных размеров  $dL/L_0$  при спекании составило -0.12. Усадка невосстановленных анодных подложек NiO-SDC происходит в диапазоне температур 1160 - 1300 °С, восстановленные аноды испытывают быстрое расширение в диапазоне температур 500 - 845 °С, которое превышает тепловое расширение материала при нагреве. При дальнейшем нагревании восстановленного анода до температуры 1300 °С происходит усадка, суммарное изменение линейных размеров в температурном цикле для восстановленного анода является незначительным. Быстрое расширение восстановленного анода при спекании покрытия SDC на воздухе могло способствовать разрушению образца.

Более успешным вариантом реализации формирования слоя твердого электролита SDC явилось использование нанесения подслоя платины на непроводящую керметную подложку NiO-SDC.



**Рисунок 5.9** – Поверхность покрытия SDC электролита с Pt подслоем на подложке NiO-SDC после промежуточного спекания при температуре 1450 °С, 5 ч: (а) – СЭМ изображение поверхности; (б) – интегральная карта элементов; (в) – индивидуальные карты элементов

Слой частиц мелкодисперсной платины наносили капельным методом при помощи пипетки из суспензии в изопропанол, тщательно распределяя её по поверхности подложки, с последующим отжигом при температуре 900 °С, 1 ч. Толщина слоя платины составила 20 мкм (удельная масса – 13.3 мг/см<sup>2</sup>). Покрытие SDC формировали циклами осаждение-спекание. Применяли режим ЭФО: напряжение 100 В, 2 мин. После проведения трех циклов осаждение-спекание (1450 °С, 5ч) было выполнено электронно-микроскопическое исследование поверхности, которое показало наличие крупных пор до 10 мкм в структуре покрытия, состоящего из спеченных областей (10 мкм) и цепочек зерен размером ~3 мкм (рисунок 5.9). По данным EDX-анализа, платина на поверхности покрытия SDC не обнаружена, элементный состав покрытия был близок к номинальному (Ce-28 ат. %, Sm-7 ат. %, O-65 ат. %). Полученные результаты показали возможность однократного нанесения подслоя Pt для последующего проведения циклов осаждение-спекание.



**Рисунок 5.10** – Изображение поперечного сечения структуры NiO-SDC/Pt/SDC, спеченной при температуре 1500 °С, 5 ч: (а) – СЭМ изображение, x1200; (б) – интегральная карта элементов; (в) – индивидуальные карты элементов

После проведения циклического ЭФО покрытия SDC (4 цикла) и финального спекания при температуре 1500°C, 5 ч было получено спеченное покрытие SDC толщиной ~ 40 мкм (по данным СЭМ) с закрытой пористостью (рисунок 5.10, таблица 5.1). Важно отметить, что диффузионного проникновения платины в слой спеченного электролита SDC не произошло, элементный состав покрытия был близок к номинальному.

Таблица 5.1 – Проведение циклов осаждение-спекание слоя электролита SDC на анодной подложке с подслоем платины: толщина, режимы спекания и характер покрытия

Стадия	Толщина осажденного электролита на текущей стадии, мкм	Суммарная толщина электролита, мкм	Режим спекания на текущей стадии	Характер покрытия
1	8.0	8.0	1400 °С, 3 ч	Рыхлое, пористое покрытие, разрывов в пленке нет
2	7.3	15.3	1400 °С, 3 ч	Рыхлое, пористое покрытие, разрывов в пленке нет
3	8.2	23.5	1450 °С, 5 ч	Пористое покрытие, разрывов в пленке нет
4	9.2	32.7	1500 °С, 5 ч	разрывов в пленке нет

Была изготовлена ячейка Pt/NiO-SDC/Pt/SDC/Pt с нанесенными с обеих сторон платиновыми электродами. Температура припекания платиновых электродов – 1000 °С, 1 ч. Применяли инфильтрацию водного раствора Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в нанесенный Pt катод, и водного раствора Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в Pt-анод для снижения поляризации электродов [271]. Образец ячейки был установлен приклеиванием высокотемпературным клеем (T<sub>пл</sub> = 960°C) с торца трубки, изготовленной из керамики YSZ. Измерения были проведены на лабораторной установке (ИБТЭ УрО РАН) м.н.с. Кольчугиным А.А. Для выполнения измерений

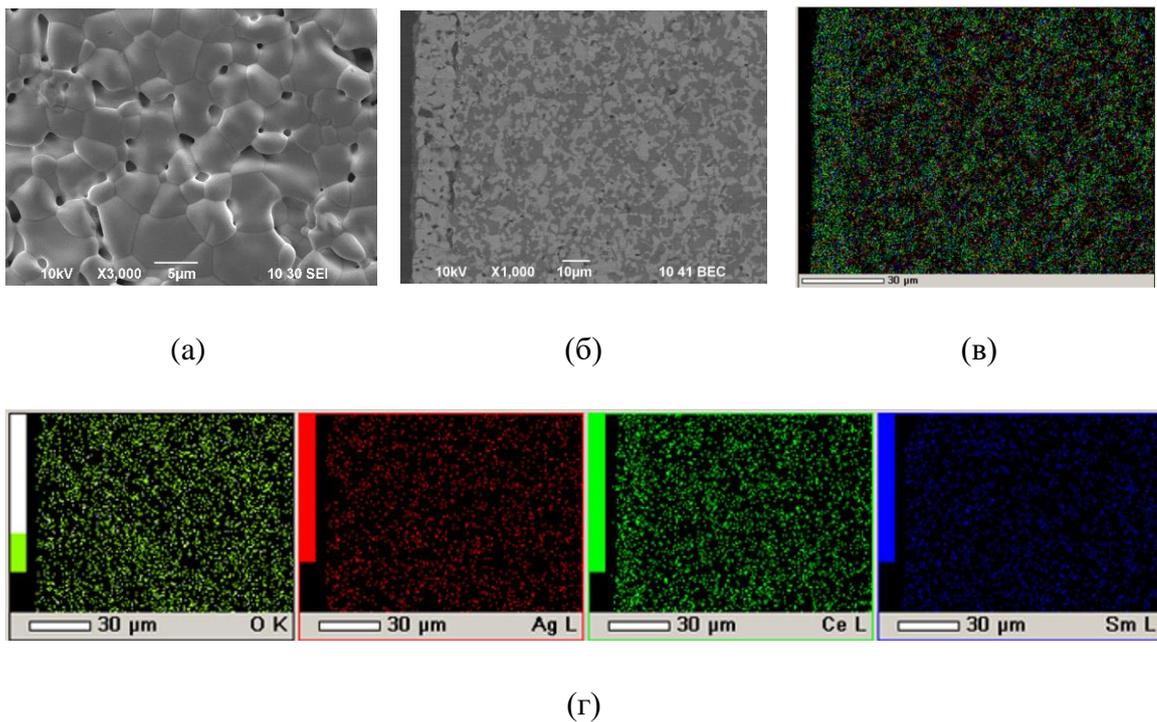
электропроводности было проведено восстановление анода NiO-SDC (650 °C) при замещении воздуха в анодном канале Ar, а далее - смесью Ar+10 об. % H<sub>2</sub>, которую подавали внутрь трубки со стороны анода (5 л/час). Со стороны катода и пленки SDC подавался воздух (7.5 л/час).

Для определения проводимости пленки SDC, нанесенной с Pt подслоем на анодную подложку NiO-SDC, был применен метод импедансной спектроскопии, при помощи которого было выделено омическое сопротивление и определена величина электропроводности, а также было проведено сравнение с проводимостью компактного образца SDC, изготовленного из материала, примененного для осаждения пленки. Значение электропроводности пленки SDC составили 17 и 8 мСм/см при температурах 700 и 600 °C, соответственно. Энергия активации общей проводимости пленки SDC имела значение 0.51 эВ, для компактного образца SDC характерное значение E<sub>a</sub> составило 0.76 эВ. Снижение энергии активации проводимости для пленки SDC в составе ячейки Pt/NiO-SDC/Pt/SDC/Pt можно связать с появлением дополнительного вклада электронной проводимости. Значение кислород-ионной проводимости, которое характерно для компактных образцов, составляет ~10 мСм/см при температуре 600 °C [272]. Снижение общей проводимости пленки SDC относительно проводимости компактного образца SDC, несмотря на дополнительную электронную проводимость, может быть обусловлено структурой покрытия с наличием закрытых пор, и затруднением полного спекания пленки SDC на керметной подложке NiO-SDC. При проведении измерений электропроводности пленки определенное влияние могли оказать диффузионные затруднения в электродах, что способствовало снижению измеренных значений электропроводности по причине поляризационных потерь на несущей керметной подложке [273].

### ***Применение металлизации серебром пористых анодных подложек NiO-SDC для проведения ЭФО слоя электролита SDC***

Из литературы известен вариант применения метода восстановления серебра из его нитрата при использовании декстрозы как восстановителя по реакции Толленса [274]. Нами был исследован вариант химической металлизации серебром пористых непроводящих анодных подложек NiO-SDC с использованием метода импрегнирования нитрата серебра с последующим отжигом при температуре 800 °C, 1 ч [275]. Для инфильтрации готовили водный раствор нитрата серебра концентрацией 500 г/л, раствор по каплям наносили на поверхность подложки NiO-SDC, для улучшения пропитывания подложки раствором проводили центрифугирование (2500 об/мин в течение 1 мин). При отжиге подложек происходило разложение нитрата серебра в пористой структуре подложки, поверхность

которой приобретала электрическую проводимость за счет образования серебряного покрытия. Проводили три цикла нанесения импрегнированием-центрифугирование-отжиг, удельная масса серебряного покрытия составила  $\sim 84 \text{ мг/см}^2$ . На проводящую поверхность подложки NiO-SDC после металлизации её серебром проводили ЭФО электролитного слоя SDC с использованием суспензии в среде изопропанол/ацетилацетон (70/30 об. %). Применяли режим осаждения на постоянном напряжении 100 В, 2 мин. Высушенное покрытие SDC спекали при температуре 1500 °С, 5 ч. Было получено спеченное покрытие SDC толщиной  $\sim 12 \text{ мкм}$ , в котором присутствовали закрытые поры размером  $\sim 3 \text{ мкм}$ , как между зернами, так и на границе электролит-анод, размер сформированных зерен составлял 2-8 мкм (рисунок 5.11). Результаты EDX-анализа показали присутствие катионов серебра по всему сечению подложки, вместе с тем, на поверхности пленки SDC серебро не обнаружено. Перераспределение серебра в подложке может быть связано с процессом диффузии при спекании, а снижение концентрации серебра в пленке – с его испарением при спекании.



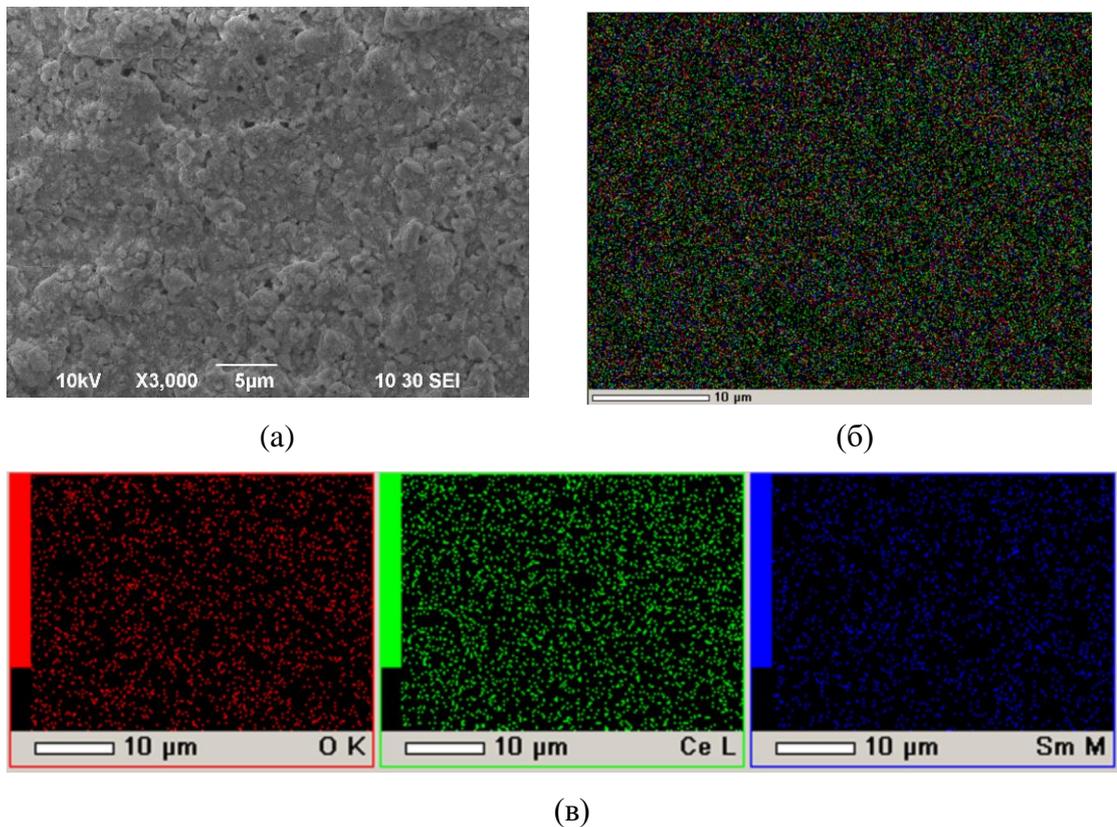
**Рисунок 5.11** – Слой электролита SDC, нанесенный на металлизированную серебром анодную подложку NiO-SDC, спеченный при температуре 1500 °С, 5 ч: (а) – СЭМ изображение поверхности пленки SDC; (б) – поперечное сечение структуры SDC/Ag-NiO-SDC; (в) - интегральная карта элементов; (г) – индивидуальные карты элементов

После проведения спекания поверхность пленки SDC была непроводящей, что исключило возможность дополнительного нанесения SDC покрытия методом ЭФО.

Полученные результаты показали возможность применения только однократного нанесения слоя SDC на металлизированную серебром подложку, в отличие от метода металлизации анода слоем мелкодисперсной платины.

### *Модельный эксперимент по нанесению и спеканию покрытия SDC*

Морфологические особенности нанесенных покрытий SDC, полученные с использованием микроразмерных частиц, требуют уточнения с точки зрения их сплошности и пригодности для получения газоплотных покрытий при последующем спекании. С этой целью было проведено осаждение покрытия SDC на Ni-фольгу при постоянном напряжении 80 В, 1 мин, толщина покрытия составила 11 мкм. Был проведен отжиг покрытия при температуре 600 °С, 1 ч и проведено СЭМ исследование морфологии поверхности (рисунок 5.12).

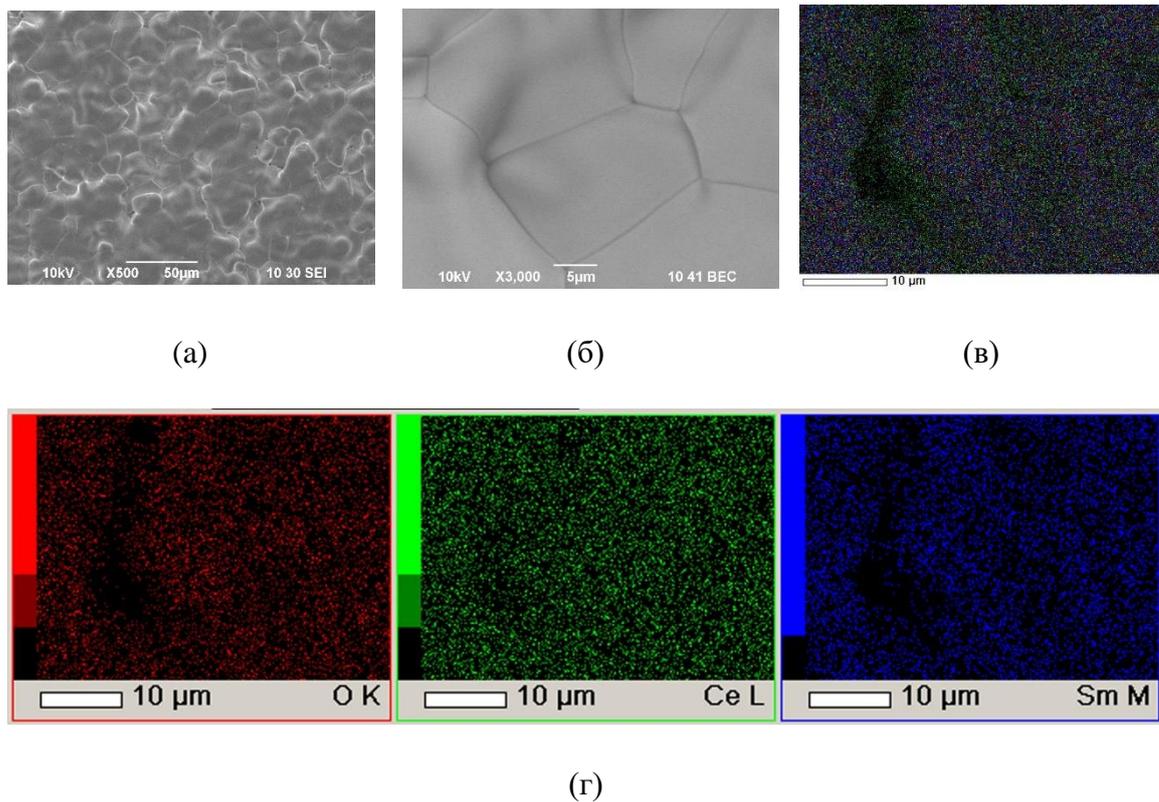


**Рисунок 5.12** – Поверхность неспекенного покрытия SDC на Ni-фольге после отжига при температуре 600 °С, 1 ч: (а) – СЭМ изображение, x3000; (б) – интегральная карта элементов; (в) – индивидуальные карты элементов

Морфология поверхности покрытия SDC, которую можно видеть на [рисунке 5.12а](#), отражает состояние покрытия непосредственно после процесса ЭФО, и до начала спекания покрытия, что позволяет сделать вывод о характере осаждения. Покрытие SDC являлось

сплошным, не содержало трещин и его морфология отражала характер частиц исходного порошка SDC, в суспензии которого после УЗО (125 мин) присутствовали агрегаты размером 1662 нм (53 %), а также субмикронные частицы размером 492 нм (47 %). На поверхности Ni-фольги после осаждения наблюдается плотноупакованный слой агрегатов, промежутки между которыми заполнены более мелкими частицами. Вероятно, что процесс ЭФО обеспечивает более плотное покрытие за счет действия внешнего электрического поля и возникновения механизма электрохимической коагуляции (рисунок 1.9). Элементный состав покрытия SDC на Ni-фольге по данным EDX-анализа соответствовал исходному порошку. Проведенный эксперимент показал, что возникновение пор в покрытии, полученном методом ЭФО, возникает не в процессе осаждения, а происходит уже в процессе спекания. Морфология покрытия после спекания и его плотность определяется совместной усадкой пленки и подложки, а также взаимодействием материалов и диффузионным перераспределением элементов.

Был проведен модельный эксперимент по определению необходимой температуры спекания для покрытия SDC в условиях его осаждения на плотную подложку SDC (подложка была спечена при температуре 1600 °C, 5 ч) при отсутствии химического взаимодействия с ней. На поверхность подложки был нанесен слой мелкодисперсной платины, как описано выше, для создания электрической проводимости поверхности. Покрытие SDC было получено на подложке SDC с подслоем Pt двумя циклами осаждение-спекание: первый цикл – толщина 14.5 мкм, спекание при температуре 1470 °C, 5 ч; второй цикл – суммарная толщина 24.3 мкм, спекание 1550 °C, 5 ч. Осаждение проводили при напряжении 100 В, 5 мин в каждом цикле. После финального спекания при температуре 1550 °C, 5 ч было получено плотное покрытие SDC со средним размером зерен 25 мкм, согласно данным EDX-анализа состав покрытия соответствовал номинальному (рисунок 5.13). Проведенный эксперимент показал, что в условиях отсутствия усадки несущей подложки для получения плотного спеченного покрытия SDC на ней требуется достаточно высокая температура (1550 °C), а также внесение порошкового материала на промежуточных циклах осаждения для компенсации усадки покрытия при его спекании. Можно сделать вывод, что интенсификация процесса спекания может быть достигнута в условиях более высокой усадки подложки по сравнению с усадкой нанесенного покрытия, либо при благоприятном взаимодействии материалов подложки и покрытия, как будет показано нами ниже при формировании композитных покрытий на основе SDC-BaCeO<sub>3</sub>. Нежелательное взаимодействие материалов, как в случае, CeO<sub>2</sub> электролита и YSZ электролита, может ухудшать спекаемость покрытия и приводить к его отслоению.



**Рисунок 5.13** – Поверхность спеченного покрытия SDC (1550 °С, 5 ч), полученного на модельной плотной подложке SDC с Pt подслоем: (а) – СЭМ изображение, х500; (б) – СЭМ изображение, х3000; (в) – интегральная карта элементов; (г) – индивидуальные карты элементов

### 5.3 Формирование однослойной электролитной мембраны на основе $\text{CeO}_2$ на несущем пористом аноде NiO-BCS с применением прямого ЭФО из суспензий микроразмерных частиц SDC, модифицированных добавками оксидов $\text{Co}_3\text{O}_4$ , $\text{TiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3$

Нами был рассмотрен вариант прямого ЭФО электролитного материала SDC на пористую анодную подложку NiO-BCS, причем в суспензию SDC были внесены добавки оксидов  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , внесение которых предполагает улучшение спекающей способности пленки электролита [276]. Внесение добавок оксидов металлов как спекающих добавок широко представлено в литературе [277–279].

Мы предположили, что на этапе высокотемпературного спекания нанесенного покрытия SDC на пористый анод NiO-BCS произойдет образование композитного электролита BCS/SDC, а внесенные добавки оксидов будут способствовать данному процессу. В качестве анодной подложки был выбран керметный материал NiO-BCS, в который не вносили оксид меди, для снижения усадки анода при спекании пленки

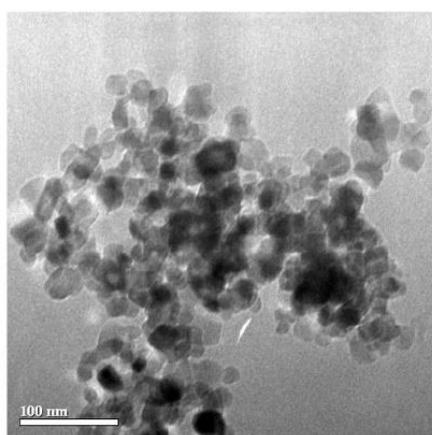
электролита. Анодные подложки  $\text{NiO-BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_3$  (BCS) были изготовлены из смеси 50/50 масс. % коммерческого порошка NiO и порошка BCS (химический метод горения из растворов) с добавкой 20 масс. % крахмала, которые были гомогенизированы в планетарной мельнице в течение 1 ч. Прессование анодов проводили в диски диаметром 15 мм при давлении 300 МПа с добавлением связующего ПВБ, спекание подложек проводили при температуре 1200 °С, 4 ч. Полученные подложки шлифовали до толщины 1 мм. Плотность подложек была определена измерением их массы и геометрических размеров и составила 53 % от теор. Для сравнения были изготовлены анодные подложки NiO-SDC 50/50 масс. % по аналогичной схеме.

Для формирования однослойных электролитных покрытий применяли порошок микроразмерных частиц SDC (метод горения из растворов) с добавлением наночастиц SDC-les (метод ЛИК). В качестве модифицирующих добавок применяли коммерческий порошок  $\text{TiO}_2$  марки AEROXIDE P25 (Evonik, Германия, 99.5 масс. %), нанопорошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученный методом электрического взрыва проволоки (ИЭФ УрО РАН) [228]. Внесение оксида кобальта проводили при добавлении к порошку SDC раствора  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в изопропанол с последующим перетиранием в агатовой ступке. Разложение нитрата до оксида кобальта проводили при отжиге полученного порошка при температуре 400 °С, 1 ч. Количество внесенных добавок к порошку SDC было выбрано согласно литературным данным и составило:  $\text{TiO}_2$  – 2 мол. % [279],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 5 мол. % [278],  $\text{CoO}_{1.333}$  – 2 мол. % [277].

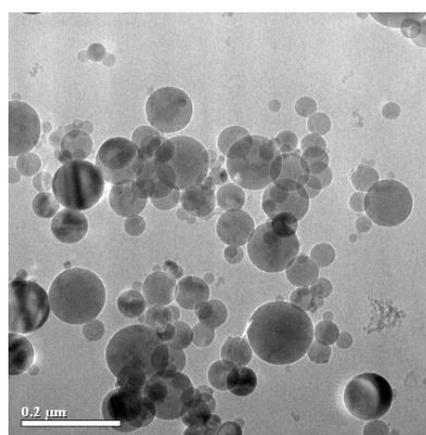
Суспензии SDC с добавками оксидов  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с концентрацией 10 г/л готовили в смешанной среде изопропанол/ацетилацетон 70/30 об. %, проводили УЗО в течение 125 мин. Результаты РФА для порошков  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  представлены в [таблице 5.2](#). Порошок  $\text{TiO}_2$  состоял из двух модификаций – рутил (12 масс. %) и анатаз (82 масс. %). Порошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  содержал фазу  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (15 масс. %) и фазу  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (85 масс. %). Морфология порошков  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  представлена на [рисунке 5.14](#). Порошок  $\text{TiO}_2$  был частично агломерирован и содержал несферические частицы со средним размером 39 нм. Нанопорошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  являлся слабоагломерированным и состоял из сферических частиц со средним размером 18 нм.

Таблица 5.2 – Характеристики порошков  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 

Порошок	Фаза, Содержание, Тип кристаллической решетки, Пространственная группа	Параметры решетки	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
$\text{TiO}_2$	Рутил – 12(2) масс. % (тетрагональная), $P42/mnm$ (136)	$a = 4.594(4) \text{ \AA}$ , $c = 2.959(2) \text{ \AA}$ , ОКР=36(2) нм	45
	Анализ – 88(2) масс. % (тетрагональная), $I41/amd$ (141)	$a = 3.786(2) \text{ \AA}$ , $c = 9.507(5) \text{ \AA}$ , ОКР= 25(2) нм	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 15(2) масс. % (кубическая), $Fd\text{-}3m$	$a = 7.919(8) \text{ \AA}$ , ОКР=18(1) нм	42
	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 85(2) масс. % (орторомбическая), $P222$	$a = 7.934(8) \text{ \AA}$ , $b = 7.956(8) \text{ \AA}$ , $c = 11.711(8) \text{ \AA}$ , ОКР=18(2) нм	



(а)



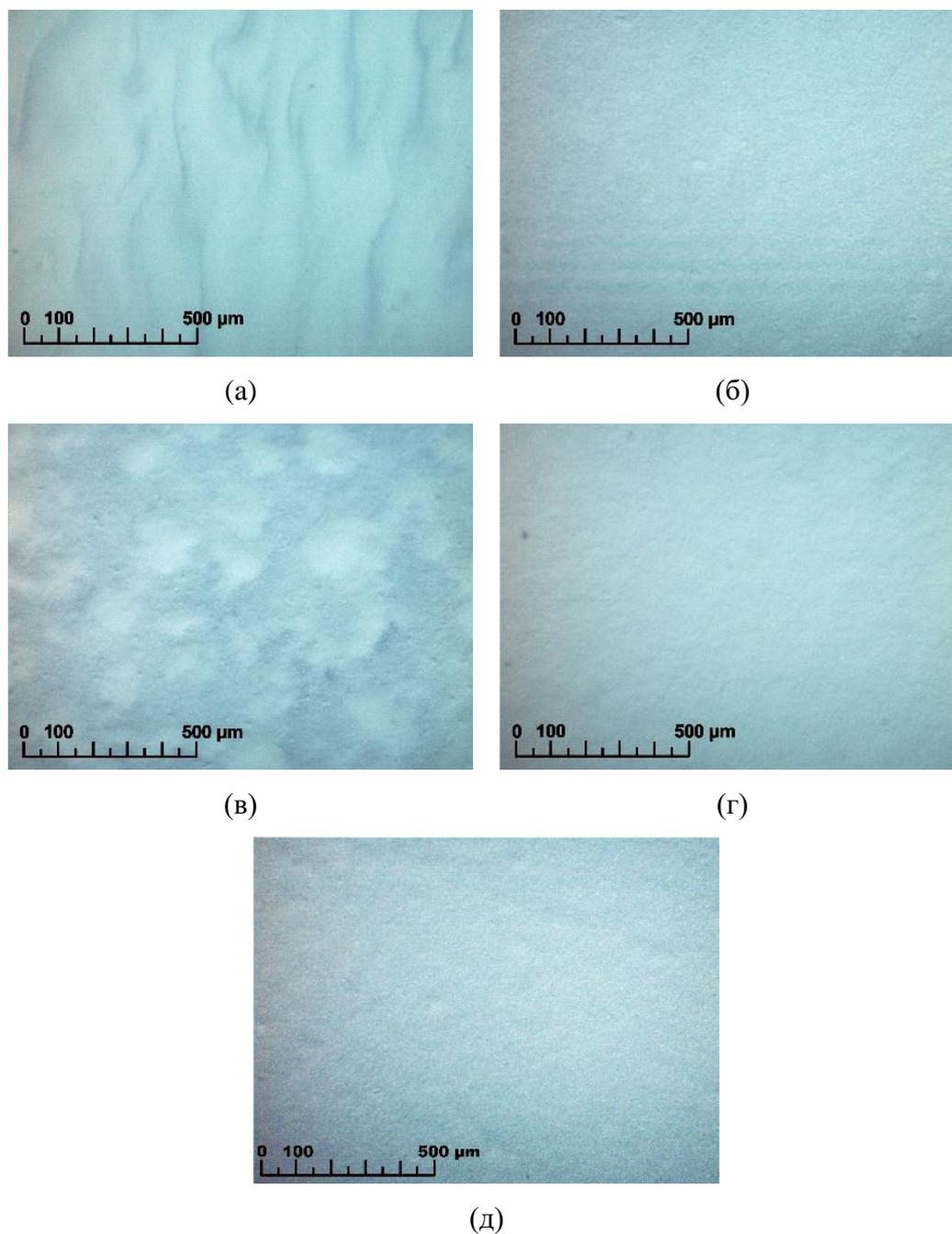
(б)

Рисунок 5.14 – ПЭМ изображения морфологии порошков: (а)  $\text{TiO}_2$ ; (б)  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Суспензия микроразмерных частиц SDC с добавлением оксида кобальта (схема внесения оксида кобальта описана ранее) была обозначена как SDC-микро-Co, которую обрабатывали ультразвуком 5, 25, 125 мин с измерением дзета-потенциала и pH. Значение дзета-потенциала не зависело от длительности УЗО и составляло +3 мВ, значение pH также не изменялось и составляло 3.4. Предварительный эксперимент по осаждению SDC-микро-Co на Ni-фольге показал, что ЭФО не происходило. Далее была проведена модификация суспензии SDC-микро-Co внесением 10 масс. % нанопорошка SDC-лес (суспензия обозначена SDCmn-Co). Полученная суспензия SDCmn-Co характеризовалась дзета-потенциалом +18 мВ (125 мин УЗО), увеличение дзета-потенциала способствовало проведению процесса ЭФО. Эффект увеличения дзета-потенциала суспензии микроразмерных частиц SDC при внесении в неё наночастиц SDC-лес (5 масс. %) с +6 мВ до +13 мВ был описан нами ранее в работе [253]. Исходные суспензии микроразмерных частиц SDC с добавками TiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (обозначены SDC-микро-Ti и SDC-микро-Al, соответственно) были приготовлены в смешанной среде изопропанол/ацетилацетон 70/30 об.% и проведена УЗО в течение 125 мин. Дзета-потенциал (pH) исходных суспензий SDC-микро-Ti и SDC-микро-Al составил +3 мВ (3.8) и +16 мВ (4), соответственно. Внесение 10 масс. % наночастиц SDC-лес к исходным суспензиям SDC-микро-Ti и SDC-микро-Al привело к увеличению дзета-потенциала (pH) до +19 мВ (4.1) и +22 мВ (4.2), соответственно. Полученные суспензии при добавлении наночастиц SDC-лес в суспензии SDC-микро-Ti и SDC-микро-Al были обозначены SDCmn-Ti и SDCmn-Al.

#### ***Закономерности ЭФО из модифицированных добавками оксидов кобальта, титана и алюминия суспензий SDC на модельном электроде Ni-фольге***

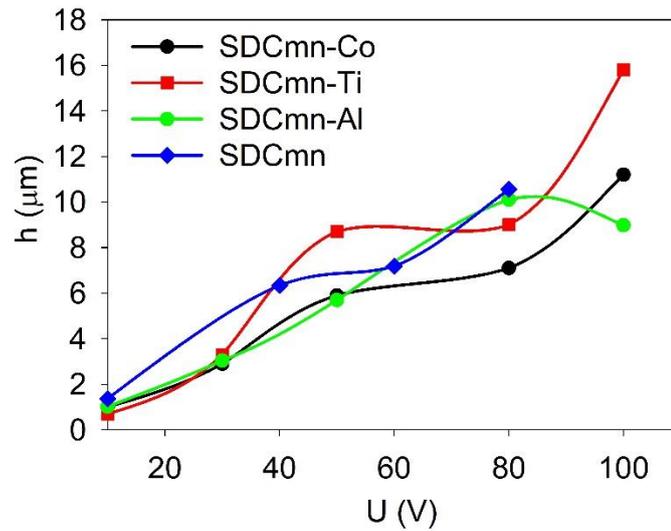
Были выполнены сравнительные эксперименты по ЭФО на Ni-фольгу из исходных суспензий на основе SDC, а также из модифицированных суспензий. Как было отмечено выше, в исходной суспензии SDC-микро-Co осаждение не происходило, тогда как внесение в суспензию 10 масс. % наночастиц SDC-лес позволило провести стабильный процесс ЭФО. С другой стороны, в исходных суспензиях SDC-микро-Ti и SDC-микро-Al осаждение происходило, однако внесение в них добавки 10 масс. % наночастиц SDC-лес позволило улучшить однородность и сплошность покрытий (рисунки 5.15).



**Рисунок 5.15** – Оптические изображения ЭФО покрытий (время осаждения 1 мин) из суспензий: (а) - SDC-микро-Ti (при  $U = 30$  В), (б) - SDCmn-Ti (при  $U = 30$  В), (в) - SDC-микро-Al (при  $U = 50$  В), (г) - SDCmn- Al (при  $U = 50$  В), (д) - SDCmn-Co (при  $U = 30$  В)

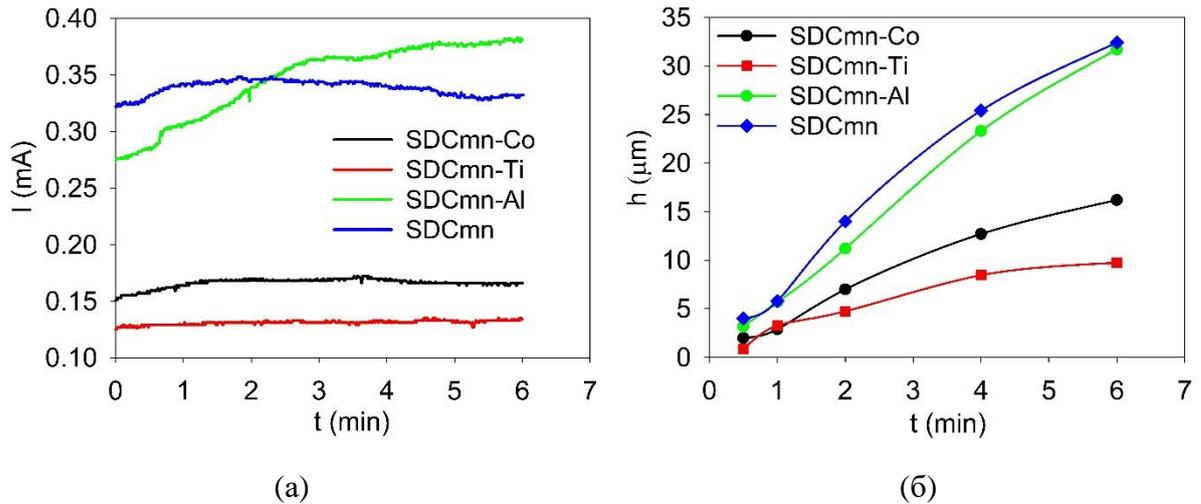
Как нами было показано в работе [253] зависимость толщины покрытия SDCmn от напряжения является линейной при напряжении менее 40 В. Полученные зависимости толщины покрытия от напряжения для модифицированных суспензий имели начальный линейный участок: для суспензии SDCmn-Co и SDCmn-Ti – до 30 В, а для SDCmn-Al – до 50 В (**рисунок 5.16**). Увеличение напряжения на ячейке ЭФО приводило к появлению неоднородного покрытия, а зависимость толщины от напряжения становилась нелинейной,

поэтому при проведении ЭФО выбор режимов осуществляли, исходя из условия получения однородного покрытия.



**Рисунок 5.16** – Зависимости толщины покрытия от напряжения при постоянном времени осаждения 1 мин из модифицированных суспензий SDCmn-Co, SDCmn-Ti, SDCmn-Al и суспензии SDCmn

Зависимости тока от времени при постоянном напряжении при проведении ЭФО из суспензий SDCmn-Co ( $U = 30$  В), SDCmn-Ti ( $U = 30$  В), SDCmn-Al ( $U = 50$  В) и SDCmn ( $U = 60$  В) представлены на [рисунке 5.17а](#), из которого видна тенденция увеличения тока для суспензии SDCmn-Al, тогда как для суспензий SDCmn-Ti, SDCmn-Co и SDCmn существенного изменения тока при ЭФО не происходило. Полученные зависимости свидетельствуют о том, что процессы обеднения суспензии и роста сопротивления осадка не оказали заметного влияния на кинетику изменения тока в процессе ЭФО, а основную роль в переносе заряда играют ионы. Рост толщины покрытий с увеличением длительности ЭФО при постоянном напряжении происходил с некоторым замедлением, что более выражено для суспензий SDCmn-Ti и SDCmn-Co ([рисунке 5.17б](#)). Более высокая скорость роста толщины покрытий в суспензиях SDCmn-Al и SDCmn была обусловлена более высоким напряжением при осаждении.



**Рисунок 5.17** – Кинетика изменения параметров ЭФО при постоянном напряжении в суспензиях SDCmn-Co ( $U=30$  В), SDCmn-Ti ( $U=30$  В), SDCmn-Al ( $U=50$  В), SDCmn ( $U=60$  В): (а) – изменение тока со временем; (б) – изменение толщины со временем

### **Формирование слоя электролита на пористой анодной подложке NiO-BCS из суспензий SDCmn-Co, SDCmn-Ti и SDCmn-Al методом прямого ЭФО**

Метод прямого ЭФО позволяет проводить осаждение на непроводящие пористые подложки с достаточно высоким уровнем открытой пористости без предварительного создания проводимости подложек, что нами было показано выше, а механизм осаждения связан с образованием проводящих каналов в поровом пространстве подложек при погружении их в суспензию. Необходимое значение пористости подложек составляет не менее 40 %, поэтому применяемые подложки NiO-BCS с пористостью 47 % позволили провести прямое ЭФО, однако напряжение осаждения устанавливалось значительно выше (200 В) по сравнению с осаждением на проводящих подложках, что обусловлено затруднениями процессов переноса заряда в пористой структуре подложки. Были изготовлены образцы электролитных мембран ТОТЭ на несущем аноде с применением модифицированных суспензий SDC добавками  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которые обозначены SDC-1, SDC-2 и SDC-3, соответственно.

Электролитная мембрана образца SDC-1 (Pt/SDCmn-Co/NiO-BCS) на пористом аноде NiO-BCS была получена в режиме ЭФО - 200 В, 60 сек. Покрытие было высушено в чашке Петри в течение 24 ч. Толщина покрытия SDCmn-Co составила 16 мкм. Спекание покрытия SDCmn-Co проводили при температуре 1450 °С, 5 ч, получен плотный слой электролита (размер зерен 10 мкм) (рисунок 5.18в). Исследование фазового состава были выполнены в ИМЕТ УрО РАН, н.с. С.М. Пикаловым. Полученная пленка электролита состояла из фаз на основе диоксида церия (23.2 %) и церата бария (10.2 %) благодаря диффузии бария из

подложки NiO-BCS в пленку SDC при спекании (рисунок 5.18 и 5.19). Присутствовали вторичные фазы:  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (30.2 %);  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (25.2 %);  $\text{Ba}_2\text{CoO}_4$  (11.2 %) (рисунок 5.19).

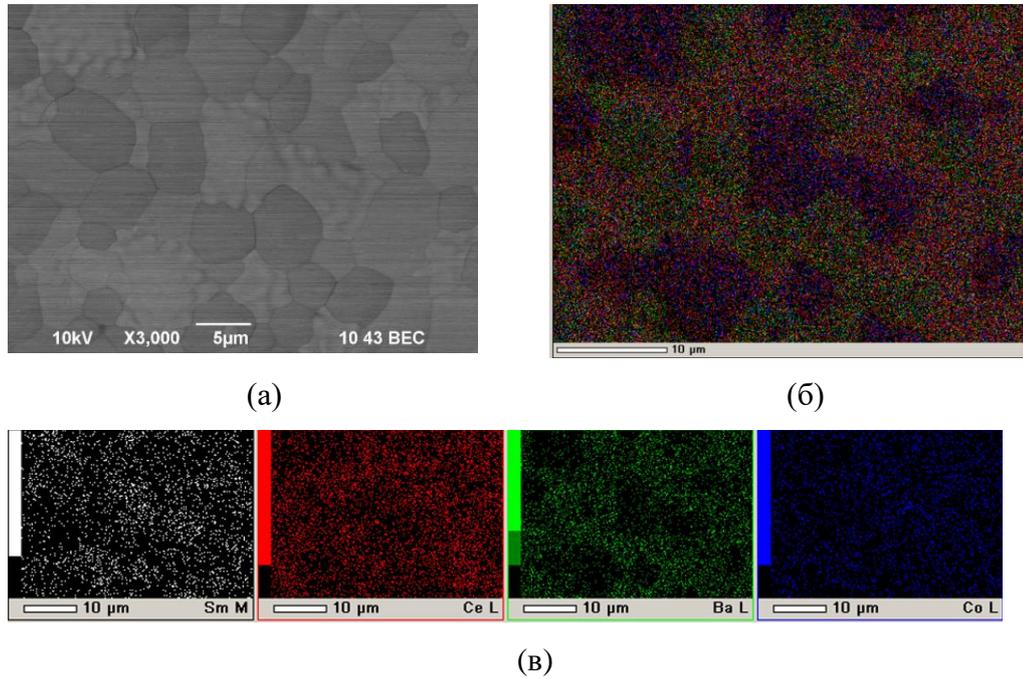


Рисунок 5.18 – Поверхность пленки электролита SDC<sub>mn</sub>-Co после спекания при температуре 1450 °С, 5 ч на анодной подложке NiO-BCS (образец SDC-1): (а) – СЭМ изображение, х3000; (б) - интегральная карта распределения элементов; (в) – индивидуальные карты элементов

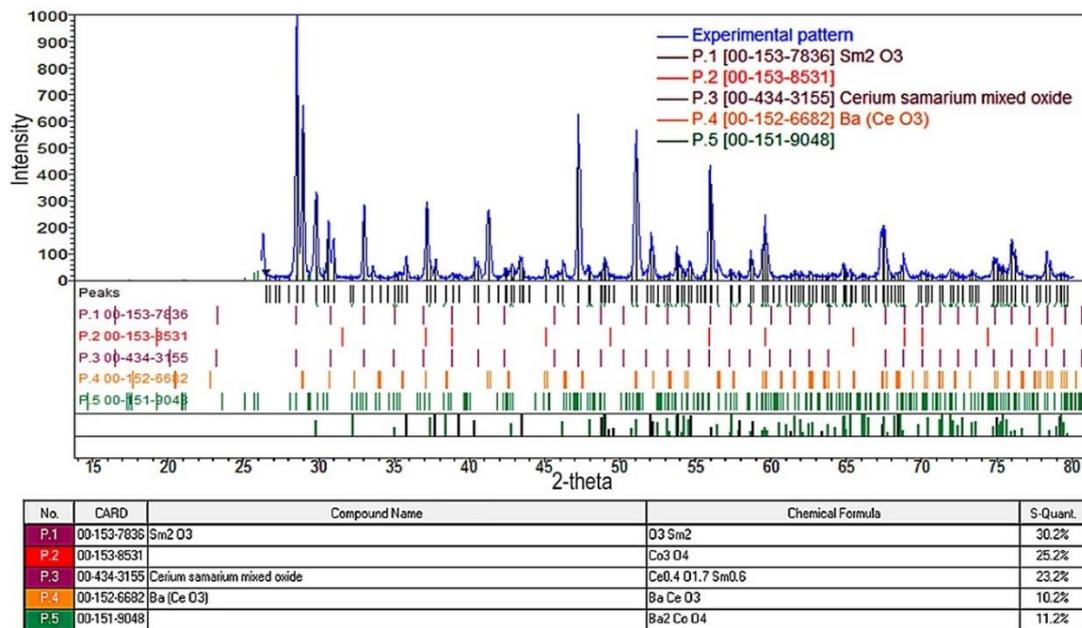
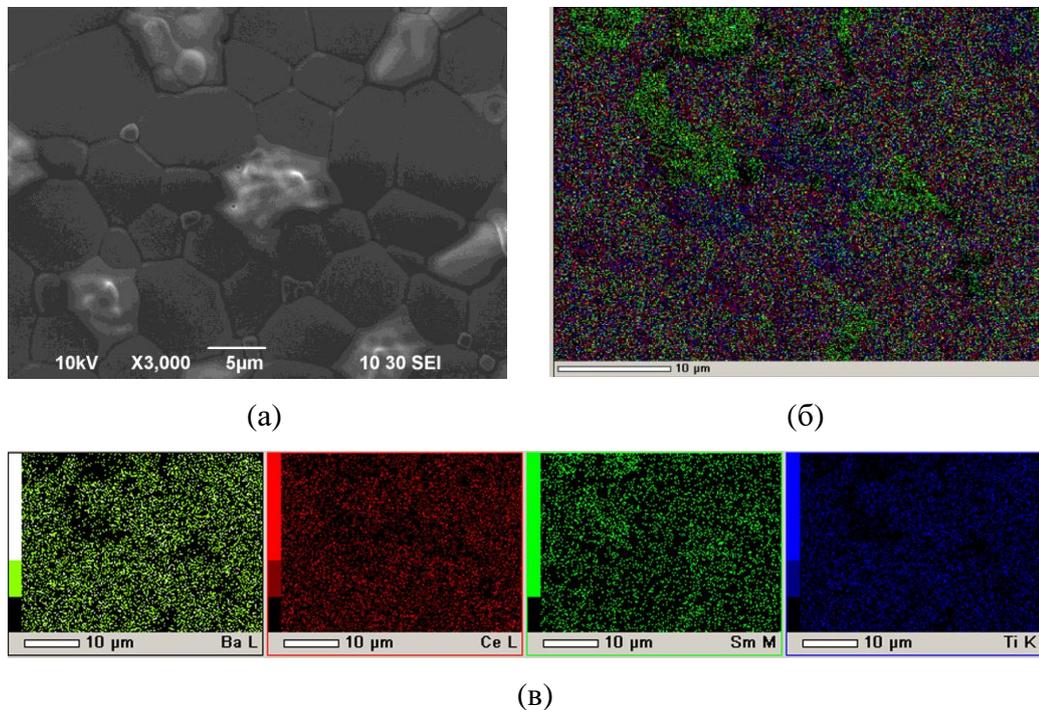


Рисунок 5.19 – Данные РФА для образца SDC<sub>mn</sub>-Co/NiO-BCS, спеченного при температуре 1450 °С

Осаждение слоя электролита из суспензии SDCmn-Ti на пористой подложке NiO-BCS проводили в режиме ЭФО – 200 В, 60 сек, был получен образец Pt/SDCmn-Ti/NiO-BCS (образец SDC-2). Электролитное покрытие толщиной 28 мкм было высушено в чашке Петри в течение 24 ч и спечено при температуре 1450 °С, 5 ч. Согласно данным EDX-анализа и электронной микроскопии, покрытие являлось плотным с присутствием элементов Ва, Се, Sm и Тi (рисунок 5.20). По данным РФА (рисунок 5.21), покрытие SDCmn-Ti содержало основную фазу ВаСеО<sub>3</sub> (71.1 %), фазу на основе СеО<sub>2</sub> (24.5 %) и оксид титана (4.3 %). За счет диффузии бария из подложки NiO-BCS при проведении спекания произошло преимущественное образование фазы на основе ВаСеО<sub>3</sub>, чему способствовала добавка оксида титана.



**Рисунок 5.20** – Поверхность пленки электролита SDCmn-Ti после спекания при температуре 1450 °С, 5 ч на анодной подложке NiO-BCS (образец SDC-2): (а) – СЭМ изображение, х3000; (б) - интегральная карта распределения элементов; (в) – индивидуальные карты элементов

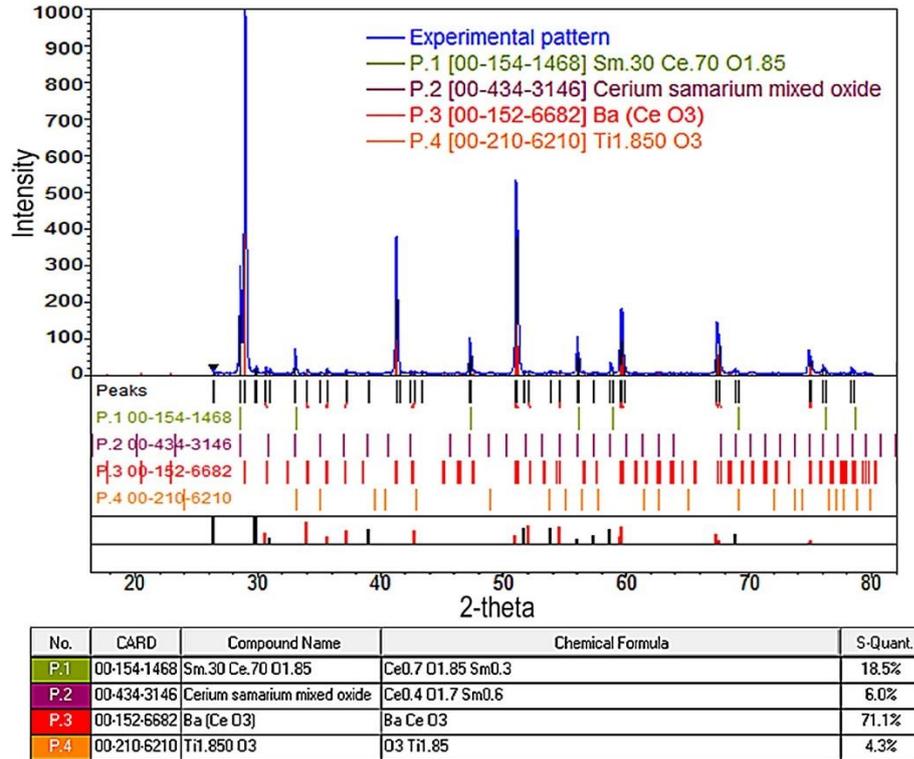


Рисунок 5.21 – Данные РФА для образца SDCmn-Ti/NiO-BCS, спеченного при температуре 1450 °С

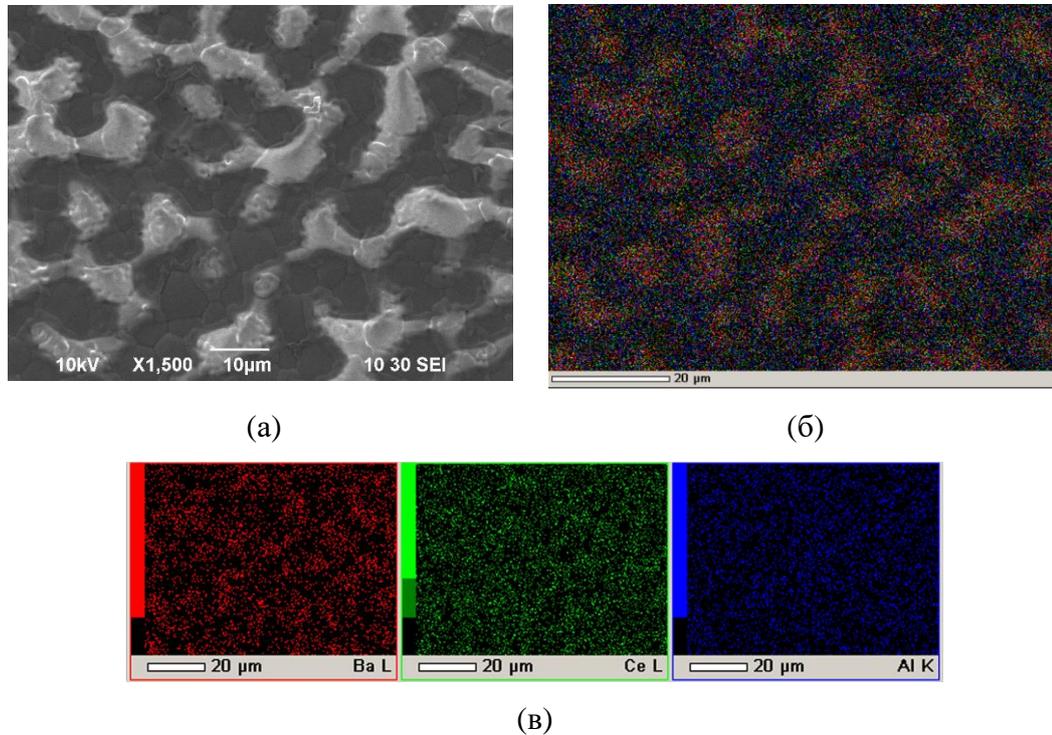


Рисунок 5.22 – Поверхность пленки электролита SDCmn-Al после спекания при температуре 1450 °С, 5 ч на анодной подложке NiO-BCS (образец SDC-3): (а) – СЭМ изображение, x1500; (б) - интегральная карта распределения элементов; (в) – индивидуальные карты элементов

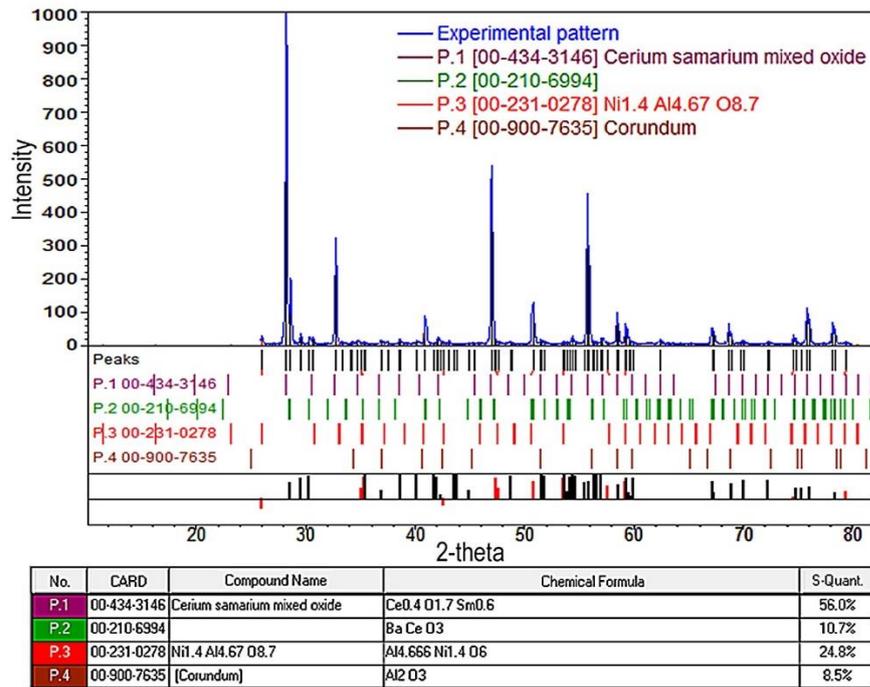


Рисунок 5.23 – Данные РФА для образца SDCmn-Al/NiO-BCS, спеченного при температуре 1450 °С

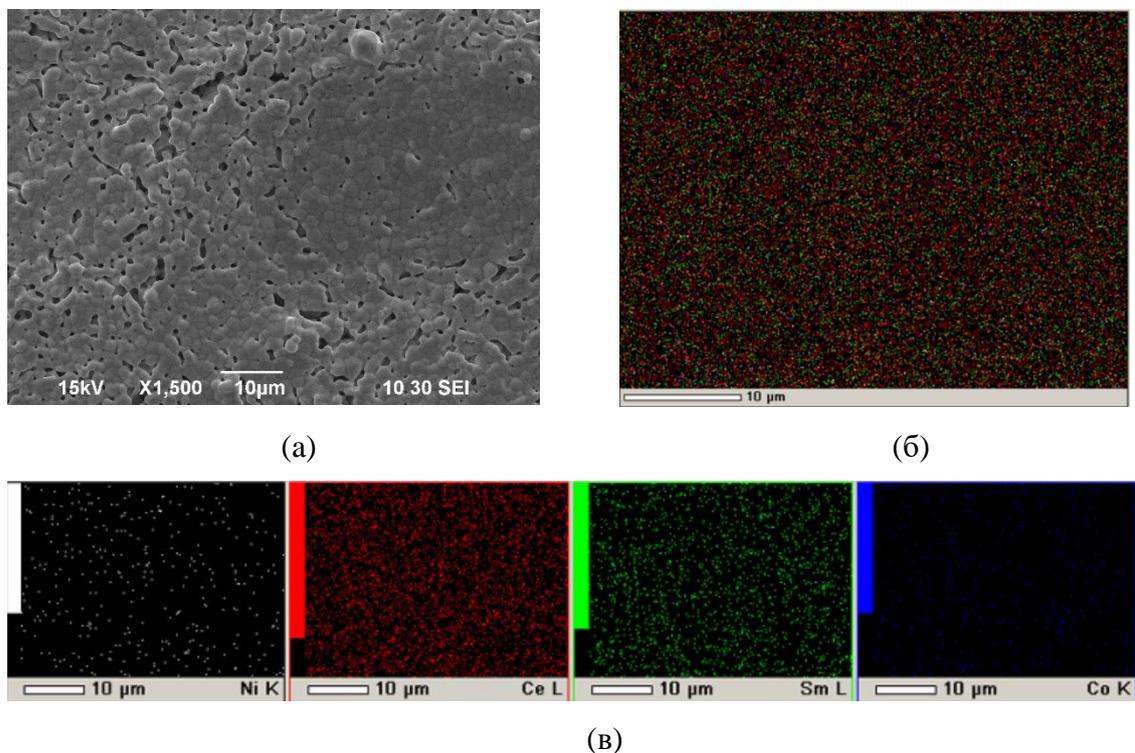
Осаждение и спекание электролитной пленки SDCmn-Al проводили в аналогичном режиме, как и для образца SDC-2. Был изготовлен образец Pt/SDCmn-Al/NiO-BCS, обозначенный как SDC-3. Спеченный слой электролита SDCmn-Al имел выраженное неоднородное распределение составляющих элементов (рисунок 5.22). По данным РФА (рисунок 5.23), покрытие SDCmn-Al содержало фазы: основная фаза на основе CeO<sub>2</sub> (56 %), BaCeO<sub>3</sub> (10.7 %), оксид алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8.5 %) и вторичная фаза Al<sub>4.6</sub>Ni<sub>1.4</sub>O<sub>6</sub> (24.8 %). Диффузия бария из подложки способствовала образованию небольшой доли церата бария в составе покрытия, однако, присутствие оксида алюминия ограничивало её образование.

По результатам EDX-анализа, для всех образцов SDC-1, SDC-2 и SDC-3 характерно образование композитного слоя электролита BCS/SDC, аналогично процессу формирования композитного электролита из двухслойного покрытия BCSCuO/SDC при спекании при температуре 1450 °С, 5 ч [253]. Полученные результаты по формированию композитного электролита на основе допированных BaCeO<sub>3</sub> и CeO<sub>2</sub> согласуются с результатами работы [280]. Основную роль в образовании композитного электролита играют процессы испарения и диффузионного перераспределения бария при спекании слоя электролита. Характер внесенной добавки оказывает принципиально разное влияние на фазовый состав полученных покрытий SDCmn-Co, SDCmn-Ti, SDCmn-Al. В присутствии оксида кобальта отмечено преимущественное образование вторичных фаз, добавка оксида алюминия ограничивала образование церата бария по сравнению с добавкой оксида титана.

Необходимо отметить, что все покрытия имели плотную спеченную микроструктуру и были хорошо сцеплены с подложкой.

Для решения проблемы образования вторичных фаз в покрытии SDC<sub>m</sub>n-Co мы провели эксперимент по спеканию покрытия при сниженной температуре (1400 °С, 5 ч). Полученное покрытие не спеклось и содержало поры, фазовый состав изменился, а именно, BaCeO<sub>3</sub> (61.8 %), фаза на основе CeO<sub>2</sub> (33.6 %), вторичные фазы BaO, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с суммарным содержанием 4.6 %. Полученный результат показал, что применение добавки оксида кобальта для спекания покрытия SDC на анодной подложке NiO-BCS требует применения температуры 1450 °С, что неизбежно сопровождается образованием вторичных фаз и может негативно сказаться на функционировании электролитной мембраны.

Для разделения эффектов от внесения добавки оксида кобальта и диффузии бария из подложки NiO-BCS на спекающую способность пленки электролита нами было проведено формирование покрытия SDC<sub>m</sub>n-Co на анодной подложке NiO-SDC (образец SDC-4). Прямое ЭФО было проведено в тех же условиях, что и для образца SDC-1. Толщина покрытия составила 16 мкм. После спекания при температуре 1450 °С, 5 ч образования плотного спеченного покрытия не произошло (рисунок 5.24).

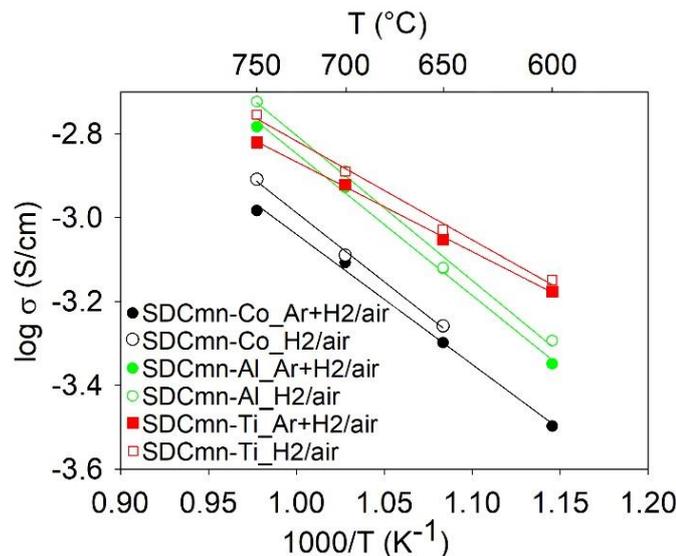


**Рисунок 5.24** – Поверхность пленки электролита SDC<sub>m</sub>n-Co после спекания при температуре 1450 °С, 5 ч на анодной подложке NiO-SDC (образец SDC-4): (а) – СЭМ изображение, x1500; (б) - интегральная карта распределения элементов; (в) – индивидуальные карты элементов

Полученный результат показывает, что основную роль при образовании сплошного спеченного покрытия SDCmn-Co на подложке NiO-BCS имеет диффузия бария, которая сопровождается образованием композитного электролита BCS-SDC, а спекаемость слоя SDC на пористом аноде NiO-SDC затруднена, несмотря на присутствие спекающей добавки оксида кобальта.

***Исследование электропроводности композитных электролитных мембран SDCmn-Co, SDCmn-Ti и SDCmn-Al на несущем аноде NiO-BCS***

На электролитные мембраны SDCmn-Co, SDCmn-Ti и SDCmn-Al на несущем аноде NiO-BCS был нанесен Pt-катод методом окрашивания и активирован оксидом празеодима для уменьшения поляризационного сопротивления. Исследования электропроводности методом импедансной спектроскопии проведены в ИВТЭ УрО РАН м.н.с. Шубиным К.С. Перед проведением измерений несущий анод был восстановлен. Измерения проводились при подаче воздуха со стороны катода, а со стороны анода подавались два варианта газовой среды – в одном случае увлажненный водород, а в другом случае – смесь аргона с 5 об. % H<sub>2</sub> для определения влияния парциального давления водорода на проводимость пленок электролита. Путем выделения омического сопротивления была вычислена проводимость при измерениях на различных температурах в двух вариантах газовой среды со стороны анода и построены Аррениусовские зависимости проводимости от обратной температуры (рисунок 5.25).



**Рисунок 5.25** – Аррениусовские зависимости проводимости композитных электролитных мембран от обратной температуры в различных газовых средах со стороны анода: закрашенные маркеры - (Ar + 5 об. % H<sub>2</sub>) + 3 об. % H<sub>2</sub>O; незакрашенные маркеры - H<sub>2</sub> + 3 об. % H<sub>2</sub>O

Вычисленные значения энергии активации проводимости пленок электролита SDC<sub>m</sub>n-Co, SDC<sub>m</sub>n-Ti, SDC<sub>m</sub>n-Al составили 0.62 эВ, 0.42 эВ, 0.67 эВ, соответственно. Таким образом, для пленок электролита модифицированных Co и Al характерные значения энергии активации, близки к электролиту на основе CeO<sub>2</sub> в интервале температур 600-750 °C на воздухе (0.60-0.65) эВ [20, 281]. Для модифицированной Ti электролитной мембраны энергия активации проводимости (0.42 эВ) оказалась близка к значениям, характерным для протонпроводящих электролитов на основе допированного BaCeO<sub>3</sub> (0.42-0.47 эВ) [282], что соответствует преимущественному содержанию фазы BaCeO<sub>3</sub> в составе композитного электролита BCS-SDC<sub>m</sub>n-Ti при диффузии бария из анодной подложки. Необходимо отметить, что проводимость и энергия активации не испытывали значительного изменения при замене газовой среды в анодном канале, а именно при увеличении парциального давления водорода, что было бы характерно для CeO<sub>2</sub> электролитных мембран. Таким образом, можно сделать вывод, что формирование композитной структуры электролитных мембран способствует снижению их склонности к восстановлению в атмосфере водорода. Наиболее высокая проводимость наблюдалась для Ti-модифицированной электролитной мембраны (~1.3 мСм/см при 700 °C), однако полученное значение проводимости было ниже, чем на объемном образце BCS-SDC (~4.5 мСм/см при 700 °C) [39]. Снижение проводимости полученной мембраны BCS-SDC<sub>m</sub>n-Ti может быть обусловлено полученным составом покрытия.

Для подтверждения газоплотности изготовленных электролитных мембран ТОТЭ BCS-SDC<sub>m</sub>n-Co, BCS-SDC<sub>m</sub>n-Ti и BCS-SDC<sub>m</sub>n-Al на несущих анодах NiO-BCS были выполнены СЭМ исследования скола (рисунок 5.26). Как видно из рисунка 5.26, электролитная мембрана является плотной и имеет хорошую адгезию с анодной подложкой.

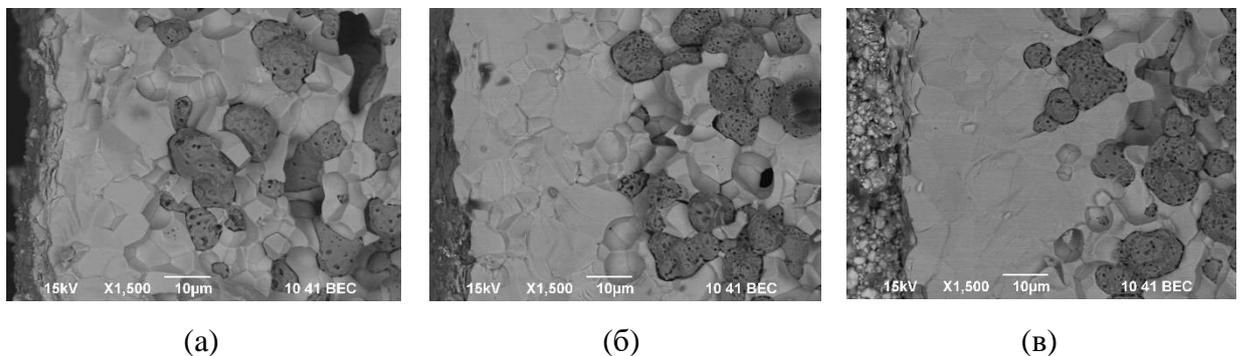
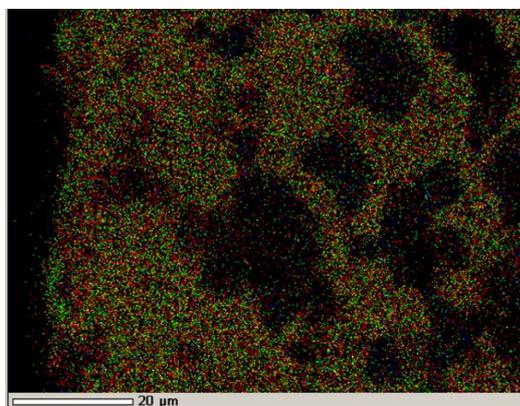
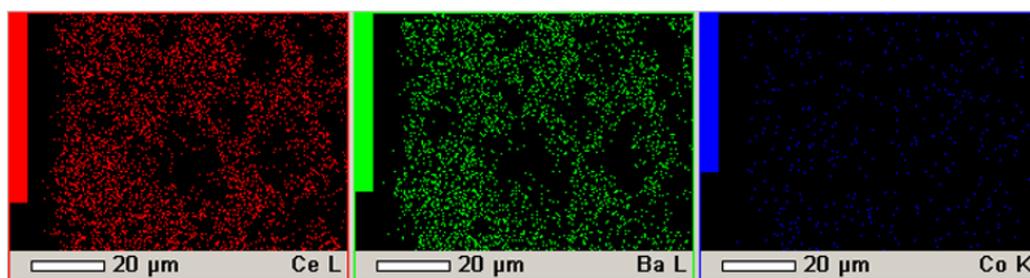


Рисунок 5.26 – СЭМ изображения скола электролитных мембран на анодных подложках NiO-BCS: (а) – BCS-SDC<sub>m</sub>n-Co; (б) – BCS-SDC<sub>m</sub>n-Ti; (в) – BCS-SDC<sub>m</sub>n-Al

По данным EDX-анализа (рисунок 5.27, рисунок 5.28, рисунок 5.29), для электролитных мембран BCS-SDCmn-Co, BCS-SDCmn-Ti и BCS-SDCmn-Al характерно неоднородное распределение элементов по толщине, что соответствует многофазному составу полученных мембран.



(a)



(б)

Рисунок 5.27 – Изображения скола электролитной мембраны BCS-SDCmn-Co на анодной подложке NiO-BCS: (а) – интегральная карта распределения элементов; (б) – индивидуальные карты

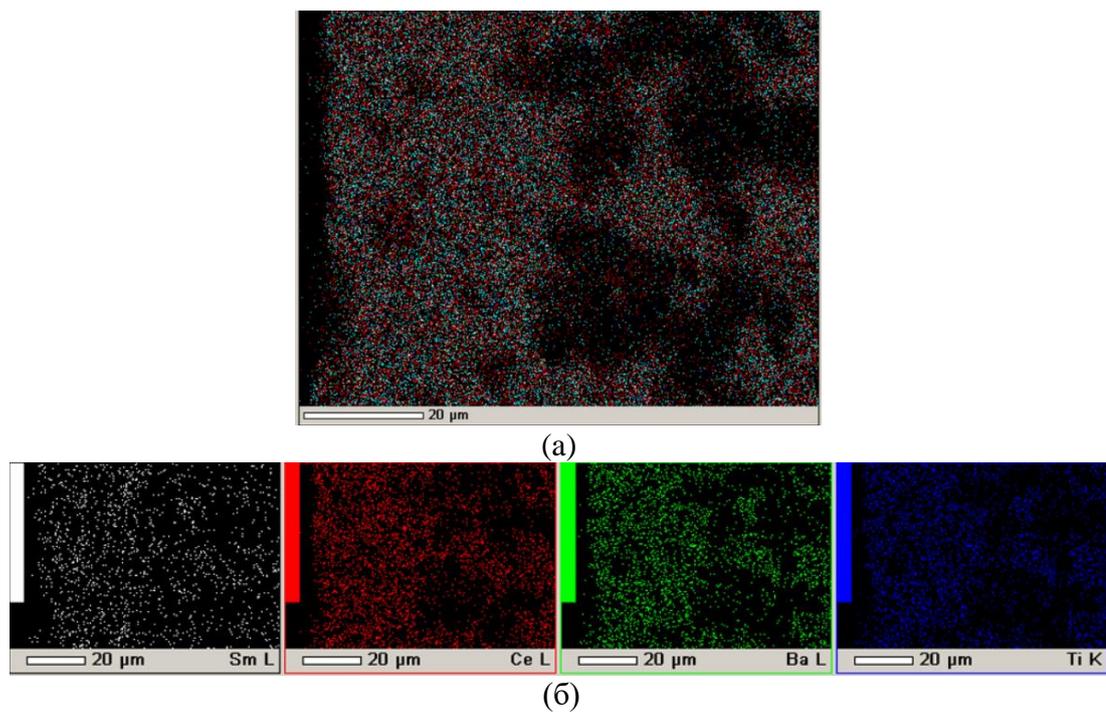


Рисунок 5.28 – Изображения скола электролитной мембраны BCS-SDCmn-Ti на анодной подложке NiO-BCS: (а) – интегральная карта распределения элементов; (б) – индивидуальные карты

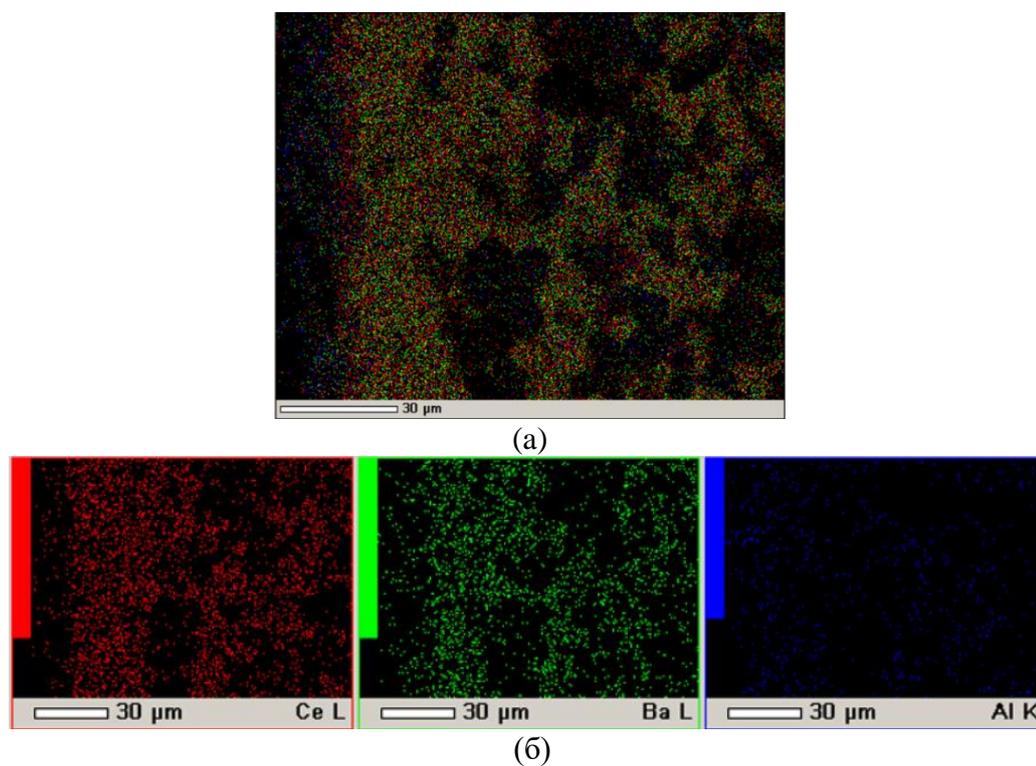


Рисунок 5.29 – Изображения скола электролитной мембраны BCS-SDCmn-Al на анодной подложке NiO-BCS: (а) – интегральная карта распределения элементов; (б) – индивидуальные карты

## 5.4 Выводы к Главе 5

На примере многодопированного электролита  $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  показано формирование и спекание покрытия CSSBO толщиной  $\sim 2$  мкм на модельной плотной подложке LNO. Установлено, что применение наночастиц CSSBO способствует спеканию покрытия в плотную пленку твердого электролита при температуре  $1400$  °С, что значительно ниже характерных температур спекания электролитов на основе микроразмерных  $\text{CeO}_2$  частиц ( $1550$  °С).

Установлены особенности формирования электролитных покрытий CSSBO на пористых многослойных катодных подложках LNFO( $1000$  мкм)/LNO( $5$  мкм), в которых пористая структура подложки оказывала влияние на сплошность покрытия. Установлена необходимость применения циклов осаждение-спекание для получения газоплотного сплошного покрытия толщиной  $\sim 5$  мкм. Показана сохраняемость пористой структуры коллектора LNFO после спекания при температуре  $1400$  °С. По результатам электрохимических измерений ячейки Pt/LNFO/LNO/CSSBO/Pt на воздухе методом импедансной спектроскопии было установлено снижение проводимости пленки CSSBO по сравнению с проводимостью объемного образца твердого электролита CSSBO ( $24$  мСм/см и  $63$  мСм/см, соответственно, при температуре  $750$  °С) при близких значениях энергии активации ( $0.71$  эВ и  $0.73$  эВ, соответственно).

Выявлены особенности формирования и спекания покрытий на основе микроразмерных частиц SDC на анодных пористых непроводящих керметных подложках NiO-SDC с различными вариантами создания электрической проводимости поверхности подложек, а именно, восстановление керметных подложек в смеси водород-аргон; нанесение проводящего подслоя мелкодисперсной платины на фронтальную сторону; металлизация серебром. Установлено, что применение восстановленных анодных подложек с осажденным слоем SDC при спекании на воздухе сопровождается разрушением или растрескиванием покрытия. В варианте применения Pt подслоя на керметах NiO-SDC при проведении циклического ЭФО покрытия SDC и финального спекания ( $1500$  °С) было получено спеченное покрытие SDC толщиной  $\sim 40$  мкм с закрытой пористостью. Установлено, что диффузионного проникновения платины в слой спеченного электролита SDC не происходило при сохранении элементного состава покрытия SDC. Показано, что электропроводность пленки SDC в составе ячейки Pt/NiO-SDC/Pt/SDC/Pt была ниже электропроводности объемного образца электролита SDC ( $8$  и  $10$  мСм/см при  $600$  °С, соответственно), тогда как энергия активации проводимости пленки SDC была ниже по сравнению с энергией активации объемного образца электролита SDC ( $0.51$  и  $0.76$  эВ,

соответственно). Снижение проводимости пленочного образца электролита SDC относительно объемного было обусловлено влиянием пористой микроструктуры подложки, что оказало влияние на появление пористости покрытия SDC. Обнаруженное снижение энергии активации проводимости для пленки SDC связано с появлением дополнительного вклада электронной проводимости, обусловленной влиянием подслоя Pt.

Установлены особенности применения варианта химической металлизации серебром пористых непроводящих анодных подложек NiO-SDC с использованием метода импрегнирования нитрата серебра с последующим отжигом при температуре 800 °С. По результатам EDX-анализа установлено присутствие катионов серебра по всему сечению подложки, вместе с тем, на поверхности пленки SDC серебро не было обнаружено. Перераспределение серебра в подложке может быть связано с процессом диффузии при спекании, а снижение концентрации серебра в пленке – с его испарением при спекании. Полученные результаты показали возможность применения только однократного нанесения слоя SDC на металлизированную серебром подложку, в отличие от метода металлизации анода слоем мелкодисперсной платины.

Модельный эксперимент по спеканию покрытия SDC на плотной несущей подложке твердого электролита SDC с подслоем Pt позволил выявить необходимую температуру формирования плотного спеченного покрытия с применением микроразмерных частиц SDC. Было установлено, что в условиях отсутствия усадки несущей подложки для получения плотного спеченного покрытия SDC требуется достаточно высокая температура спекания 1550 °С.

Установлены закономерности формирования однослойной электролитной мембраны на основе  $\text{CeO}_2$  на несущем пористом аноде NiO-BCS с применением прямого ЭФО из модифицированных суспензий микроразмерных частиц SDC добавками оксидов  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Установлено, что применение пористого анода NiO-BCS, предварительно спеченного при температуре 1200 °С, позволило провести процесс прямого ЭФО при напряжении осаждения 200 В за счет достаточной пористости керметной подложки (47 %). Показано, что спекание покрытий при температуре 1450 °С привело к формированию газоплотных композитных электролитных мембран SDC-BCS. Показано, что процесс спекания сопровождался диффузией бария из подложки с образованием фазы церата бария и формированием композитной структуры BCS-SDC. Процесс диффузии бария играет решающую роль в образовании газоплотных электролитных мембран. Показано, что значения энергии активации проводимости пленок электролита SDCmn-Co, SDCmn-Ti, SDCmn-Al составили 0.62 эВ, 0.42 эВ, 0.67 эВ, соответственно. При добавлении Co и Al в состав пленки электролита значения энергии активации оказались близки к

электролиту на основе  $\text{CeO}_2$  в интервале температур 600-750 °С на воздухе (0.60-0.65 эВ). Для модифицированной Ti электролитной мембраны энергия активации проводимости (0.42 эВ) оказалась близка к значениям, характерным для протонпроводящих электролитов на основе допированного  $\text{BaCeO}_3$  (0.42-0.47 эВ). Добавка Ti ускоряет образование фазы  $\text{BaCeO}_3$  в составе композитного электролита BCS-SDCmn-Ti при диффузии бария из анодной подложки. Наиболее высокая проводимость наблюдалась для Ti-модифицированной электролитной мембраны (~1.3 мСм/см при 700 °С). Многофазный состав спеченных электролитных мембран (температура спекания 1450 °С) зависит от вносимых добавок оксидов кобальта, титана и алюминия в условиях диффузии бария из анодной подложки NiO-BCS.

## ГЛАВА 6

### Закономерности формирования барьерных электролитных покрытий на несущем плотном электролите SDC

#### 6.1 Барьерные покрытия YSZ на несущем электролите SDC

Перспективной и до сих пор наиболее часто используемой в коммерческих устройствах, является конструкция с несущим электролитом ввиду более надежного разделения газовых каналов, механической прочности, низкого поляризационного сопротивления пленочных электродов [283, 284]. Твердые электролиты на основе допированного диоксида церия имеют высокий уровень кислород-ионной проводимости в интервале температур 600 - 750 °С, что обуславливает перспективность их применения при создании среднетемпературных твердооксидных топливных элементов [20, 285]. Вместе с тем, для твердых электролитов на основе  $\text{CeO}_2$  характерно возникновение смешанной кислород-ионной и электронной проводимости (МИЕС-электролит) в восстановительных условиях, что оказывает нежелательное влияние на энергоэффективность ячеек ТОТЭ [286]. Создание барьерных слоев на основе кислород-ионных твердых электролитов с незначительной электронной проводимостью рассматривается как перспективный способ решения проблемы наличия электронной проводимости в электролитных мембранах на основе  $\text{CeO}_2$  [30]. Стабилизированный иттрием диоксид циркония (YSZ) обладает кислород-ионной проводимостью, химической стабильностью и незначительной электронной проводимостью в различных атмосферах независимо от парциального давления кислорода [287–289]. Для формирования барьерных слоев YSZ на несущих электролитных подложках известно применение методов распыления [290], химического осаждения из парогазовой фазы при пиролизическом разложении прекурсора (CVD) [291], золь-гель метода [292, 293]. В литературе представлено ограниченное число работ по электрофоретическому осаждению слоев YSZ на поверхности электролитов на основе  $\text{CeO}_2$ , например, в работе [195] рассматривается слой допированного гадолинием диоксида церия GDC (~1 мкм) как буферный слой между YSZ и перовскитным катодом, и формируется двухслойный электролит YSZ/GDC.

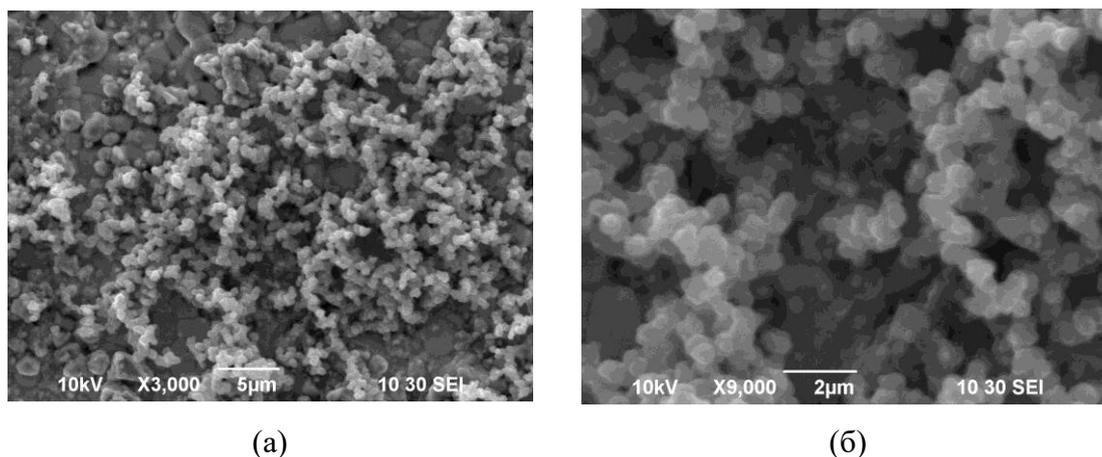
Необходимым условием реализации процесса ЭФО является наличие электрической проводимости подложки, на которую проводят осаждение, поэтому требуется модификации поверхности несущих электролитных подложек с целью создания электрической проводимости. Для создания проводимости поверхности непроводящих

подложек известно применение синтеза пленки проводящего полимера – полипиррола (PPy), например, описан непосредственный синтез проводящей пленки PPy химической полимеризацией на подложке электролита YSZ при формировании барьерного слоя GDC [195], а также синтез пленки PPy на керметной анодной подложке NiO-YSZ при ЭФО трехслойного электролита [197]. Авторами в данных работах было продемонстрировано применение метода ЭФО электролитных материалов на проводящий подслой PPy, который полностью выгорал в процессе спекания электролита.

Для создания электрической проводимости поверхности подложки SDC нами была разработана модификация способа синтеза проводящей пленки полипиррола химической полимеризацией пиррола [254]. В настоящее время известны различные методы формирования пленки PPy, например, авторы применяли предварительный синтез порошка PPy в растворе пиррола (1 М) и персульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  [294]. Полученный порошок PPy фильтровали и промывали дистиллированной водой, далее сушили в течение 2 суток. Порошок PPy растворяли в м-крезоле длительное время – 4-5 суток при постоянном перемешивании. Затем полученный раствор PPy наносили на непроводящую подложку методом центрифугирования в режиме 3000 об/мин, затем сушили полученное покрытие PPy на подложке в течение 1 ч. Можно отметить длительность и сложность процесса формирования покрытия PPy с использованием предварительного синтеза порошка PPy, его растворения и нанесение покрытия центрифугированием. Непосредственный синтез пленки PPy на подложке электролита состава YSZ описан в работе Ну и др. [195]. В смесь персульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и 2,6-динатриевой соли нафталиндисульфокислоты (0.0067 М) в дистиллированной воде авторы погружали подложку и затем добавляли пиррол (0.14 М). Длительность синтеза PPy составляла 6 ч при температуре 0 °С, затем покрытие PPy сушили при комнатной температуре. В работе Suzuki и др. [197] синтез пленок PPy проводили в смешанном водном растворе с использованием окислителя персульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (0.01 М) и допанта 2,6-динатриевой соли нафталиндисульфокислоты (0.01 М) при температуре 0 °С, в полученный раствор помещали подложку, далее добавляли пиррол (0.001 М) и проводили синтез в течение 12 ч.

Нами была предложена модификация синтеза пленки PPy на поверхности непроводящей плотной подложки SDC методом химической полимеризации пиррола в водном растворе окислителя – персульфата аммония, допанта – соли паратолуолсульфокислоты и мономера пиррола [254]. Был приготовлен водный раствор, который содержал персульфат аммония (0.03 М) и натриевую соль паратолуолсульфокислоты (0.03 М). В полученный раствор при постоянном перемешивании при температуре 0 °С добавляли мономер пиррол (0.03 М). После начала синтеза PPy в

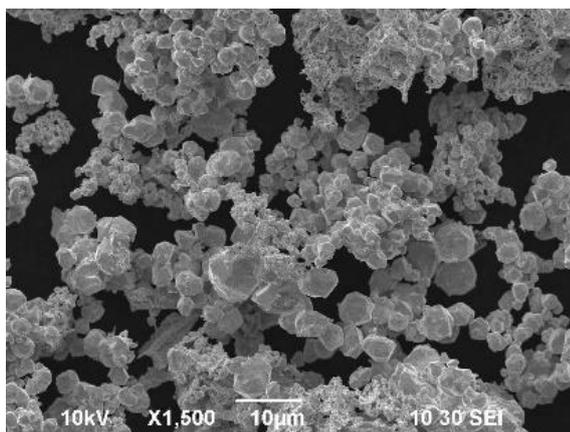
объеме раствора, в него помещали подложку SDC и проводили синтез пленки PPy на поверхности подложки SDC при комнатной температуре (3-3.5 ч). За счет изменения последовательности осуществления процесса синтеза пленки PPy, а именно, при интенсивном перемешивании приготовленного раствора при 0 °С с мономером пирролом происходила гомогенизация раствора, в который помещалась подложка SDC. На [рисунке 6.1](#) приведено СЭМ изображение поверхности пленки полипиррола на подложке SDC.



**Рисунок 6.1** – СЭМ изображение поверхности покрытия полипиррола на непроводящей поверхности плотной подложки SDC: (а) x3000; (б) x9000

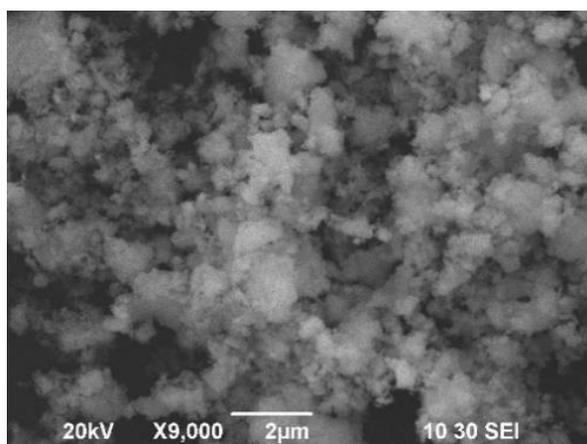
Как видно из [рисунка 6.1](#) покрытие PPy на поверхности подложки SDC представляет собой цепочки субмикронных частиц (~ 0.5 мкм) сферической формы, формирующие достаточно рыхлое проводящее покрытие.

Был предложен альтернативный вариант создания проводящего подслоя на поверхности непроводящих плотных подложек SDC, а именно, путем нанесения покрытия мелкодисперсной платины (средний размер частиц 2 мкм, [рисунком 6.2](#)) капельным методом из суспензии в изопропанол (10 г/л). Полученный подслои Pt на подложке SDC сушили на воздухе и отжигали при температуре 900 °С, 1 час [254, 270]. В результате был получен проводящий подслои Pt массой 9.3 мг/см<sup>2</sup> и толщиной ~14 мкм (плотность покрытия Pt – 31.5 % от теор.), который позволил провести процесс ЭФО на плотной подложке SDC.



**Рисунок 6.2** – СЭМ изображение частиц платины, применяемой для формирования проводящего подслоя на непроводящих подложках для последующего проведения процесса ЭФО

Разработанные способы создания проводящих подслоев Pt и PPy на непроводящих плотных подложках SDC нами были применены при формировании методом ЭФО барьерных покрытий YSZ и определены возможные подходы и выявлены проблемы при формировании плотного спеченного покрытия. При формировании барьерных покрытий YSZ на подложке SDC использовали два вида порошков YSZ: полученного химическим осаждением из раствора прекурсора (YSZ-disp) [295], а также полученного методом ЛИК (YSZ-L) (**рисунок 3.1**).

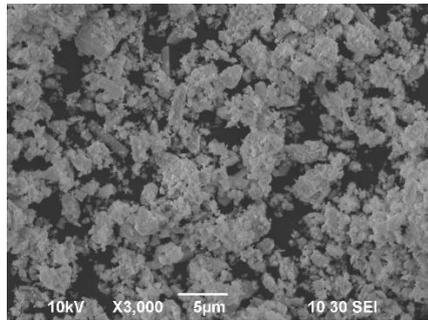


**Рисунок 6.3** – СЭМ изображение морфологии частиц YSZ-disp, полученных химическим осаждением из раствора прекурсора

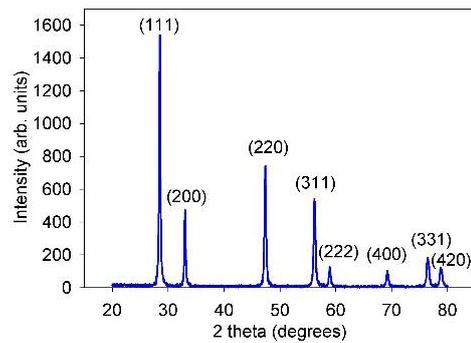
По данным РФА было установлено, что образец порошка YSZ-disp являлся однофазным, представляя собой кубический твердый раствор с пространственной группой Fm-3m (225) и параметром решетки  $a = 5.144(3) \text{ \AA}$ , ОКР = 27(2) нм. Удельная поверхность порошка YSZ-

disp была определена методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) и составила  $S_{уд} = 19 \text{ м}^2/\text{г}$ . По данным СЭМ (рисунок 6.3) порошок YSZ-disp состоял из рыхлых агрегатов, включающих субмикронные частицы.

Глицин-нитратным методом проведен синтез порошкового электролитного материала  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (SDC-gn) с использованием следующих исходных реагентов:  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9 масс. %),  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.0 масс. %), глицин и лимонная кислота. Полученный порошок отжигали на воздухе при температуре  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 часов. Согласно данным РФА, образец порошка SDC был однофазным, имел кубическую структуру с пространственной группой  $Fm\text{-}3m$  (225) с параметром решетки  $a = 5.4305(1) \text{ \AA}$ . Удельная поверхность (метод БЭТ) порошка SDC составила  $12 \text{ м}^2/\text{г}$ . Порошок SDC, по данным СЭМ (рисунок 6.4), состоял из частиц неправильной формы размером 1–3 мкм, а также их агрегатов (~5 мкм) и субмикронных частиц.



(a)



(б)

**Рисунок 6.4** – Микроразмерные частицы SDC-gn ( $T_{\text{синт}}=900 \text{ }^\circ\text{C}$ ), полученный глицин-нитратным методом: (а) - СЭМ изображение морфологии частиц; (б) – рентгенограмма

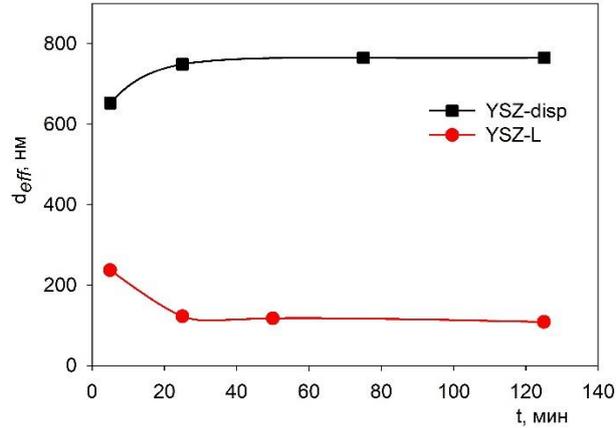
Электролит для получения несущих электролитных подложек состава  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (SDC), синтезировали по двухстадийной керамической технологии из  $\text{CeO}_2$  (99.87 %) и  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (99.5 %) с механоактивацией исходных и промежуточных продуктов в планетарной мельнице Retsch 7 (Verder Scientific, Германия) шарами из нержавеющей стали в пластиковом барабане с добавлением изопропилового спирта, 1 час. Стадии прокаливания –  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ , 10 ч и  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ , 10 ч. Формирование подложек осуществляли методом полусухого прессования (давление 300 МПа) и проводили их спекание при температуре  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ , 3 ч. Диаметр подложек после спекания составил 13 мм, толщину подложек доводили до 560 мкм путем шлифовки на алмазном круге с последующей ультразвуковой очисткой.

Рассчитанная геометрическая плотность электролитных подложек SDC составляла 97 % от теор.

Для получения барьерных слоев на основе диоксида циркония на поверхности несущей плотной подложки твердого электролита SDC методом электрофоретического осаждения необходимо приготовление суспензий на основе частиц YSZ-L и YSZ-disp. Для приготовления суспензий на основе YSZ-L и YSZ-disp, а также композитной суспензии 50 масс. % YSZ-disp/50 масс. % SDC-gn была выбрана смешанная дисперсионная среда изопропанол (ос.ч.)/ацетилацетон (имп., Merck) (70/30 об. %). Суспензии концентрацией 10 г/л готовили по точной навеске порошков и обрабатывали ультразвуком с помощью ультразвуковой ванны УЗВ-13/150-ТН в течение 5–25 мин. В суспензию на основе наночастиц YSZ-L был добавлен полимерный модификатор БМК-5 (сополимер 5 масс. % метакриловой кислоты и бутилового эфира метакриловой кислоты) концентрацией 1.25 г/л для предотвращения растрескивания пленки при последующей сушке.

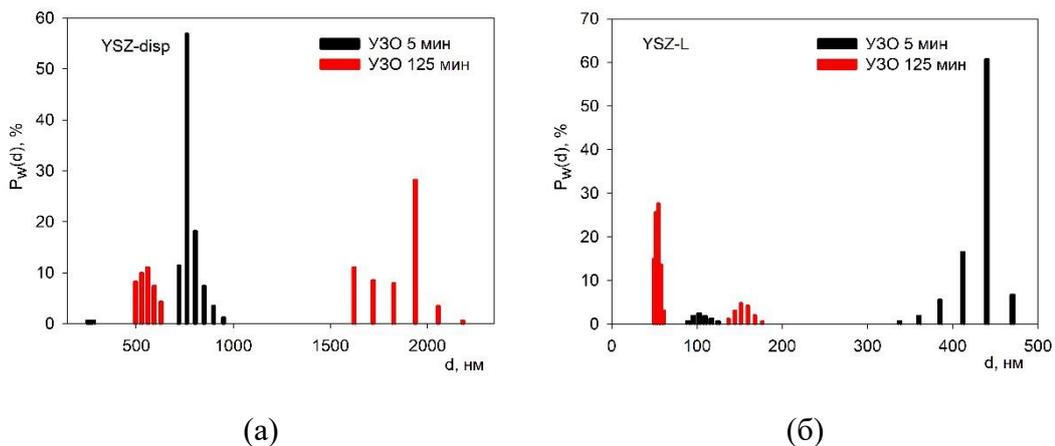
#### ***Сравнение дисперсного состава суспензий на основе частиц YSZ-L и YSZ-disp***

Для суспензий YSZ-disp и YSZ-L в смешанной дисперсионной среде – изопропанол/ацетилацетон (70/30 об. %) была проведена оценка дисперсности частиц методом ДРС. Зависимости (рисунок 6.5) эффективного гидродинамического диаметра агрегатов  $d_{eff}$  для суспензий порошков YSZ-disp и YSZ-L от времени ультразвуковой обработки имеют разнонаправленный характер: в случае суспензии YSZ-disp – происходит увеличение  $d_{eff}$ , тогда как, в случае YSZ-L – снижение  $d_{eff}$  в течение 125 мин УЗО. Для суспензии YSZ-disp начальное значение  $d_{eff}$  составило 652 нм, после 25 мин УЗО произошло увеличение диаметра агрегатов до 749 нм, далее после 125 мин УЗО размер агрегатов незначительно увеличился до 765 нм. Исходное значение  $d_{eff}$  для суспензии YSZ-L составило 237 нм (5 мин УЗО), после 25 мин УЗО произошло снижение эффективного гидродинамического диаметра агрегатов до 122 нм, дальнейшее увеличение времени УЗО (125 мин) позволило снизить  $d_{eff}$  до 108 нм.



**Рисунок 6.5** – Зависимость эффективного гидродинамического диаметра агрегатов  $d_{eff}$  в суспензиях YSZ-disp и YSZ-L от времени УЗО с непрерывным охлаждением

Распределение агрегатов по размерам в суспензиях YSZ-disp и YSZ-L в зависимости от времени УЗО (5 и 125 мин) является бимодальным (**рисунок 6.6**). В суспензии YSZ-disp после 5 мин УЗО преимущественно наблюдалась одна фракция агрегатов со средним размером 760 нм (57 %), после 125 мин УЗО появилась более крупная фракция агрегатов с размером 1938 нм (28 %), в то время как средний размер более мелкой фракции снизился до 558 нм (11 %). Совершенно иная тенденция наблюдалась для суспензии YSZ-L: после 5 мин УЗО размер агрегатов основной фракции – 440 нм (61 %), после 125 мин УЗО размер крупной фракции и её доля уменьшились до 152 нм и 5 %, соответственно, появилась фракция мелких агрегатов – 55 нм (27 %).

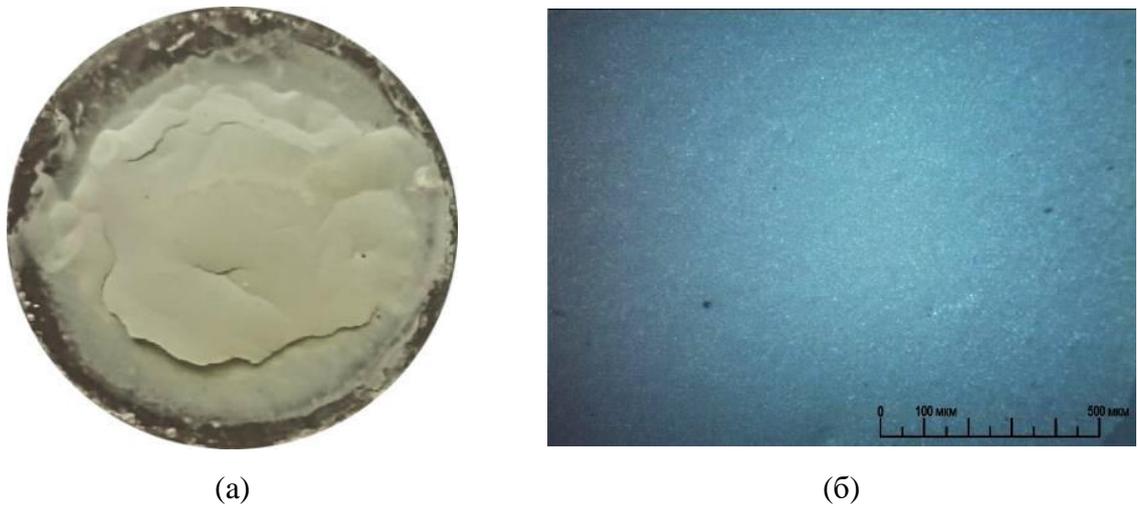


**Рисунок 6.6** – Фракционный состав агрегатов в суспензиях YSZ-disp (а) и YSZ-L (б) после УЗО в течение 5 и 125 мин.  $P_w(d)$ , % - весовая доля фракции агрегатов с размером  $d$

Унимодальные распределения частиц по интенсивности рассеяния в суспензиях YSZ-disp и YSZ-L после обработки ультразвуком в течение 5 и 125 мин показали, что в случае суспензии YSZ-disp после 125 мин УЗО произошло уширение распределения, что подтверждается значениями стандартного геометрического отклонения GSD. Так, для суспензий YSZ-disp после УЗО в течение 5 мин и 125 мин GSD составило 1.460 и 1.546, соответственно. В суспензии нанопорошка YSZ-L GSD составило 1.617 (5 мин УЗО) и 1.501 (125 мин УЗО). Таким образом, длительная УЗО эффективно повлияла на гидродинамический диаметр  $d_{eff}$  агрегатов в суспензии YSZ-L, который уменьшился с 237 нм до 108 нм, и позволила получить фракцию мелких агрегатов средним размером 55 нм. Для суспензии YSZ-disp, несмотря на некоторое увеличение размера агрегатов после УЗО 125 мин, произошла стабилизация дисперсного состава. С целью исследования электрокинетических свойств полученных суспензий YSZ-disp и YSZ-L были измерены значения дзета-потенциала методом электроакустического анализа. Значения  $\zeta$ -потенциала и pH для суспензий YSZ-disp и YSZ-L составили +27 мВ (pH = 3.5) и +26 мВ (pH = 3.3), соответственно.

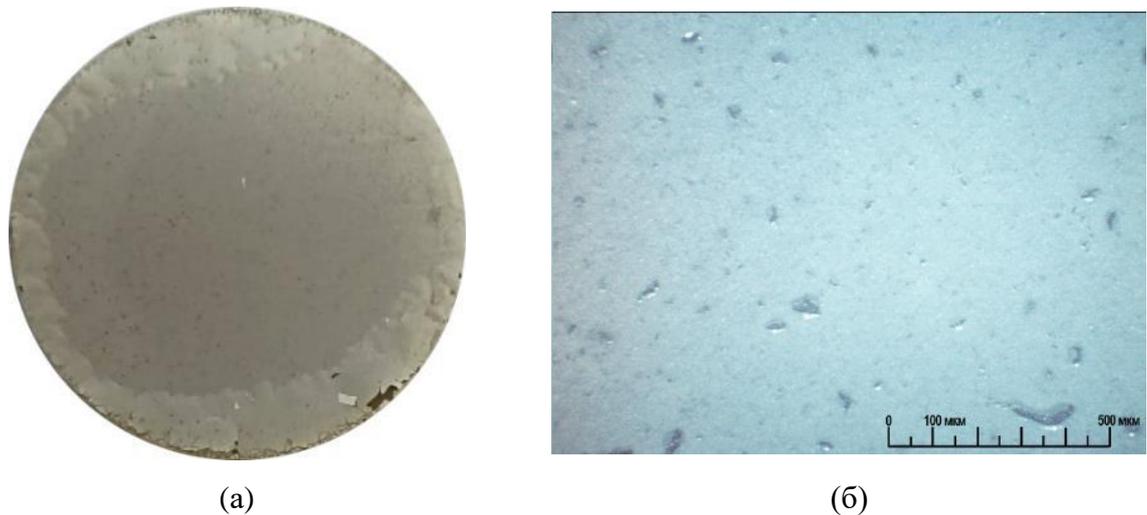
#### ***ЭФО слоя YSZ из суспензий YSZ-disp и YSZ-L на плотные подложки несущего электролита SDC***

Основной проблемой осуществления ЭФО на плотную подложку SDC является отсутствие электрической проводимости подложки в условиях проведения процесса осаждения при комнатной температуре. Данная задача нами была решена за счет создания на поверхности подложки пленки проводящего полимера – полипиррола методом химической полимеризации пиррола в водном растворе, как описано выше. На поверхность подложки SDC с пленкой PPy было проведено ЭФО слоя YSZ-disp в режиме постоянного напряжения 80 В в течение 50 с, данный режим был выбран нами согласно результатам предварительных экспериментов по осаждению на модельном электроде из никелевой фольги. После осаждения проводили сушку покрытия в течение 24 ч, толщина покрытия составила 6 мкм. Далее было проведено спекание барьерного слоя при температуре 1400 °С, 5 ч. После спекания покрытие YSZ-disp отслоилось от подложки SDC, хотя отслоившиеся отдельные участки пленки сохранили свою целостность (рисунок 6.7).



**Рисунок 6.7** – Оптические фотографии слоя YSZ-disp на поверхности подложки SDC после спекания при температуре 1400 °С, 5 ч: фотография образца – (а); фотография отдельного участка поверхности – (б)

В качестве варианта решения проблемы отслаивания барьерного слоя YSZ от подложки SDC нами был рассмотрен вариант уменьшения толщины покрытия и снижения температуры его спекания путем применения более дисперсного порошка YSZ-L. На поверхности подложки SDC с подслоем PPy методом ЭФО было получено покрытие YSZ-L в режиме 10 В, 2.5 мин, после проведения сушки в течение 24 ч толщина покрытия составила 3 мкм. Однако, сушка покрытия привела к образованию в нем сетки трещин. С целью устранения растрескивания покрытия YSZ-L при сушке нами была проведена модификация суспензии путем добавления полимерного связующего БМК-5 концентрацией 1.25 г/л. При проведении ЭФО из модифицированной суспензии YSZ-L с добавкой БМК-5 на подложку SDC с подслоем PPy в режиме 20 В, 1 мин нами было получено покрытие YSZ-L-БМК-5, которое не содержало трещин после проведения сушки в течение 24 ч, толщина высушенного покрытия составляла 3 мкм. Далее было проведено спекание при температуре 1300 °С, 5 ч. После спекания покрытие отслоилось в краевой зоне подложки, в центре наблюдались многочисленные трещины ([рисунок 6.8](#)).



**Рисунок 6.8** – Оптические фотографии слоя YSZ-L на поверхности подложки SDC после спекания при температуре 1300 °С, 5 ч: фотография образца – (а); фотография отдельного участка поверхности в центре подложки – (б)

Таким образом, отслаивание барьерного слоя YSZ от подложки SDC наблюдается даже при снижении толщины слоя и температуры его спекания. Нами был выявлен общий характер покрытий YSZ при спекании на плотных подложках SDC, а именно отслаивания покрытий и образования в нем трещин происходило при варьировании нескольких факторов: тип применяемого порошка (YSZ-disp и YSZ-L), температуры спекания (1300 и 1400 °С), толщины покрытия (3 и 6 мкм). Одной из причин отслоения является различие в значениях линейного коэффициента термического расширения (КТР) YSZ и SDC ( $10$  и  $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Отслаивание и растрескивание покрытия YSZ на поверхности подложки SDC возникает, в том числе, вследствие значительных механических напряжений при проведении спекания из-за значительной усадки порошковых материалов YSZ-disp и YSZ-L относительно спеченной плотной подложки SDC, а также за счет взаимодействия материалов YSZ и SDC [196].

#### ***ЭФО покрытия YSZ-disp на композитном подслое YSZ-disp-SDC-gp на плотной несущей подложке SDC***

В качестве решения проблемы рассогласования по термомеханическим свойствам нами было проведено опробование нанесения композитного состава 50 масс. % YSZ-disp/50 масс. % SDC-gp на плотную подложку SDC с подслоем PPy. Было проведено ЭФО композитного слоя YSZ-disp/SDC-gp при постоянном напряжении 40 В и времени 1 мин, после проведения сушки в течение 24 ч покрытие YSZ-disp/SDC-gp не содержало трещин и имело толщину 6 мкм. Далее на высушенное композитное покрытие YSZ-disp/SDC-gp было

проведено ЭФО слоя YSZ-disp, толщина которого после сушки составила 6 мкм. Совместное спекание нанесенных слоев YSZ-disp/SDC-gn и YSZ-disp проводили при температуре 1400 °С, 5 ч. В результате спекания полученное покрытие не содержало трещин и не отслаивалось от подложки, однако полного спекания не произошло вследствие недостаточной температуры спекания. Попытка увеличить температуру спекания до 1500 °С, 5 ч привела к отслаиванию покрытия (рисунок 6.9).

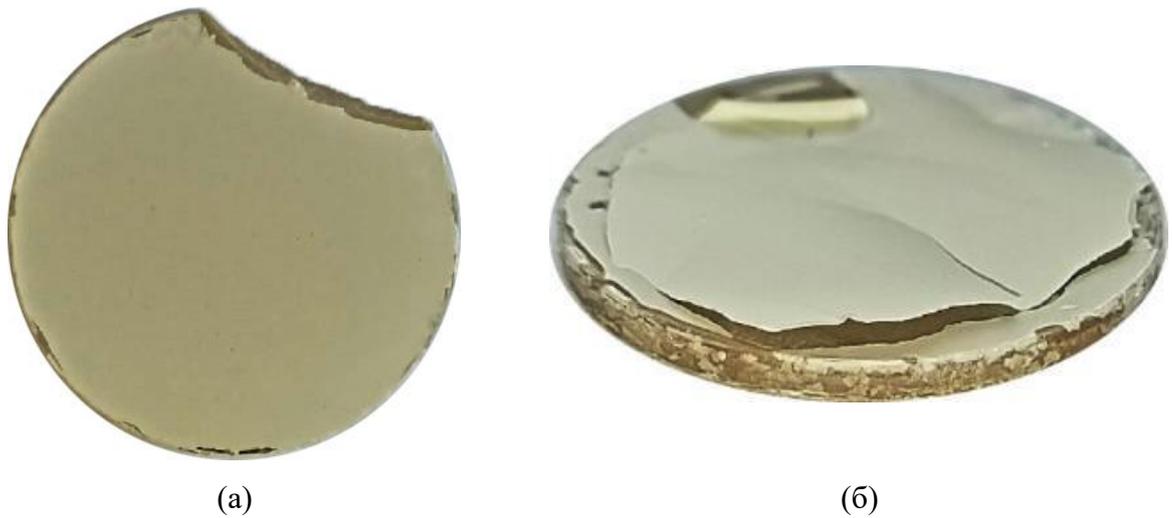
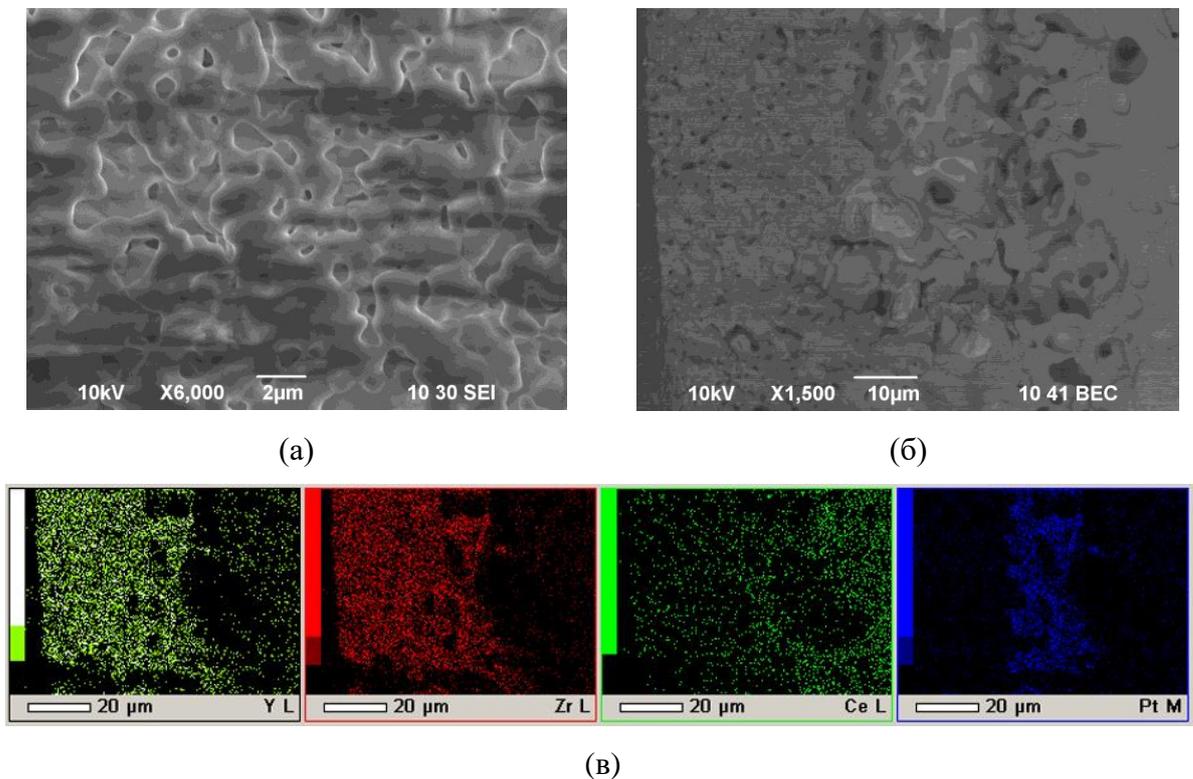


Рисунок 6.9 – Оптические фотографии покрытия YSZ-disp на композитном подслое YSZ-disp-SDC-gn на поверхности подложки SDC после спекания при температурах 1400 °С, 5 ч (а) и 1500 °С, 5 ч (б)

Рассмотрен вариант применения переходного слоя пористой платины, нанесенного на несущую подложку SDC, который должен снизить эффекты нежелательного взаимодействия и рассогласования усадки между пленкой барьерного покрытий YSZ и плотной подложкой SDC. Нанесение подслоя платины на подложку SDC осуществляли из суспензии 10 г/л мелкодисперсных частиц Pt в изопропиловом спирте путем нанесения и распределения нескольких капель на поверхность подложки SDC. Далее проводили сушку и отжиг подслоя Pt (900 °С, 1 ч). Полученный подслоя платины толщиной ~20 мкм имел электрическую проводимость, достаточную для проведения процесса ЭФО барьерного слоя YSZ. Проводили послойное формирование слоя YSZ (напряжение при ЭФО – 80 В) путем выполнения шести циклов осаждение-спекание для устранения пор в промежуточно нанесенных слоях, суммарная толщина покрытия YSZ-disp составила ~30 мкм. Финальное спекание барьерного слоя YSZ-disp проводили при температуре 1500 °С, 5 ч.

В результате спекания не произошло отслоения покрытия YSZ-disp от подложки SDC за счет применения переходного (буферного) пористого слоя мелкодисперсной

платины на поверхности SDC подложки, что позволило сохранить целостность структуры YSZ-disp/Pt/SDC (рисунок 6.10).

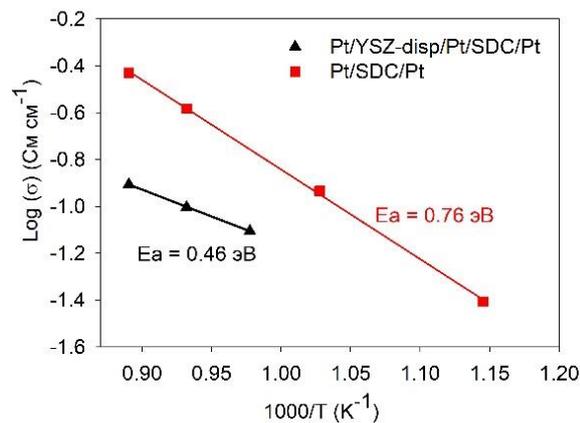


**Рисунок 6.10** – СЭМ изображение поверхности (а), поперечного сечения (б), карты распределения элементов в поперечном сечении (в) структуры YSZ-disp/Pt/SDC, спеченной при температуре 1500 °С, 5 ч

Однако, несмотря на высокую температуру спекания, в электролитном покрытии YSZ присутствуют закрытые поры размером не более 1 мкм, а также произошла диффузия церия в пленку YSZ, вероятно с образованием твердого раствора  $ZrO_2-CeO_2$ , что, возможно, привело к затруднениям в уплотнении покрытия при спекании [35]. Основной проблемой формирования двухслойного электролита на основе системы  $CeO_2-ZrO_2$  является взаимодействие данных материалов в процессе проведения спекания, а именно, при температуре 1400 °С происходит интенсивная взаимная диффузия катионов  $Ce^{4+}$  и  $Zr^{4+}$  с образованием протяженной диффузионной зоны и пор вследствие различной скорости диффузии катионов  $Ce^{4+}$  и  $Zr^{4+}$  [35], причем взаимодействие в системе  $CeO_2-ZrO_2$  происходит уже при температуре 1200 °С, что вызывает снижение ионной проводимости в граничной области образования твердого раствора  $CeO_2-ZrO_2$  [296], возможно отслоение слоев электролита в области контакта YSZ и SDC [196]. Слой Pt на поверхности SDC подложки создает некое препятствие для диффузии катионов, но полностью ее не

исключает. Стоит отметить, что диффузии Pt в слой YSZ и в подложку SDC не происходило.

Можно сделать вывод, что непосредственное формирование барьерного слоя YSZ на несущей подложке SDC методом ЭФО при помощи выгораемого при спекании подслоя PPy приводит к отслоению или растрескиванию покрытия YSZ. Вместе с тем, применение подслоя Pt позволило снизить эффект рассогласования материалов SDC и YSZ и получить спеченное барьерное покрытие YSZ. Была изготовлена электролитная мембрана YSZ-disp/Pt/SDC с платиновыми электродами, нанесенными методом окрашивания. Для проведения сравнения была изготовлена электролитная мембрана SDC без барьерного слоя YSZ с несущим электролитом SDC той же толщины. На изготовленных образцах электролитных мембран были проведены измерения электропроводности (рисунок 6.11).



**Рисунок 6.11** – Результаты измерения электропроводности электролитных мембран YSZ-disp/Pt/SDC и SDC методом импедансной спектроскопии (анод-водород, катод-воздух)

Как видно из [рисунка 6.11](#) электропроводность электролитной мембраны YSZ-disp/Pt/SDC существенно ниже, чем электропроводность базовой электролитной мембраны SDC (толщина 560 мкм) за счет более высокого омического сопротивления. Возможно, что пористый Pt подслоем в электролитной мембране YSZ-disp/Pt/SDC оказывает дополнительное сопротивление ионному переносу для ионов O<sup>2-</sup>, что и привело к росту омического сопротивления двухслойного электролита YSZ-disp/Pt/SDC. Энергия активации проводимости электролитной мембраны YSZ-disp/Pt/SDC снизилась до 0.46 эВ относительно базовой мембраны SDC (0.76 эВ), что можно связать с возникновением дополнительного вклада электронной проводимости, возникшей из-за диффузии церия в слой YSZ, а также пористого характера барьерного слоя YSZ. Из литературы известно, что

для энергии активации электронной проводимости в  $\text{CeO}_2$  электролите при его восстановлении характерны значения от 0.40 до 0.52 эВ [297]. Сообщается также о более низких значениях энергии активации для полностью восстановленного образца компакта допированного самарием  $\text{CeO}_2$  электролита при измерениях в среде увлажненного водорода, для которого значение  $E_a$  достигает 0.29 эВ [298].

## 6.2 Барьерные слои BCSCuO на несущем электролите SDC

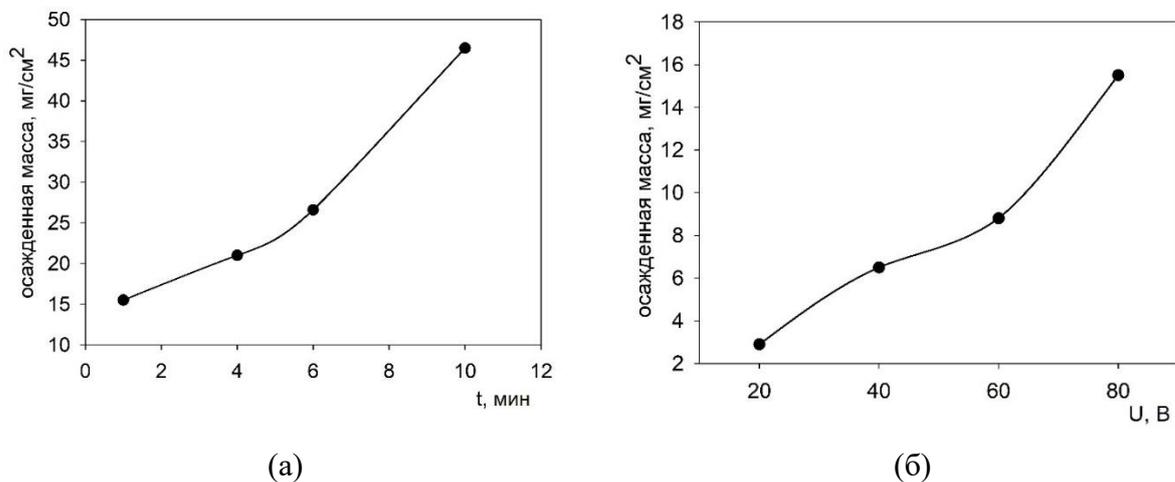
Как было отмечено выше, дизайн электролитной мембраны ТОТЭ с несущим твердым электролитом является перспективным благодаря механической прочности конструкции, газоплотности твердого электролита. Рассмотренный нами ранее вариант с применением барьерных слоев YSZ встретил значительные трудности в реализации по причине возникновения отслоения пленки YSZ от подложки SDC с подслоем PPy при спекании по причине недостаточной термомеханической совместимости данных материалов YSZ и SDC, возникновению нежелательной взаимодиффузии катионов  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{Zr}^{4+}$  при спекании. Применение буферного подслоя Pt позволило получить покрытие YSZ на подложке SDC, однако, слой YSZ не был достаточно плотным и содержал поры, а полученная проводимость оказалась значительно ниже по сравнению с проводимостью исходного электролита SDC (рисунок 6.11). Допированный самарием церат бария имеет хорошую совместимость с электролитным материалом SDC [299] и обладает более высоким уровнем ионной проводимости по сравнению с YSZ электролитом в среднетемпературной области, что обуславливает перспективность применения допированного церата бария в качестве барьерного слоя.

Наши работы были направлены на исследование электрофоретического формирования барьерных слоев BCSCuO на несущих электролитных подложках SDC, определение проводимости многослойной электролитной мембраны [254]. Внесение меди в состав допированного самарием церата бария осуществляли для увеличения спекающей способности электролита BCSCuO и снижения температуры спекания. Несущие подложки SDC были получены из порошка, синтезированного твердофазным методом. Подложки SDC толщиной 550 мкм получали прессованием при давлении 300 МПа и спеканием при температуре 1600 °С, 3 ч до плотности 97 % от теор. Для получения барьерных покрытий BCSCuO использовали суспензию 10 г/л в среде изопропанол/ацетилацетон (70/30 об. %), которую не подвергали центрифугированию, а для повышения эффективности осаждения в нее был добавлен молекулярный йод (0.4 г/л). Для исходной суспензии порошка BCSCuO (без добавления йода) и суспензии с добавкой йода было проведено сравнение

эффективного гидродинамического диаметра агрегатов  $d_{эфф}$ . Зависимость  $d_{эфф}$  от времени УЗО в исходной суспензии представлена на [рисунке 4.2](#). Для исходной суспензии BCSCuO было получено значение  $d_{эфф} = 902$  нм при 125 мин УЗО, в суспензии с добавкой йода – 871 нм после 125 мин УЗО. Тем самым, добавка йода в суспензию BCSCuO не повлияла на средний размер агрегатов. В исходной суспензии BCSCuO дзета-потенциал составлял +11 мВ (рН=4.3), при добавлении йода дзета-потенциал не изменился, однако рН снизился до значения равного 3.7. Необходимо отметить, что в исходной суспензии BCSCuO осаждение не происходило, тогда как добавка йода 0.4 г/л позволила провести стабильное осаждение.

### ***Пробное осаждение BCSCuO на модельном электроде Ni-фольге***

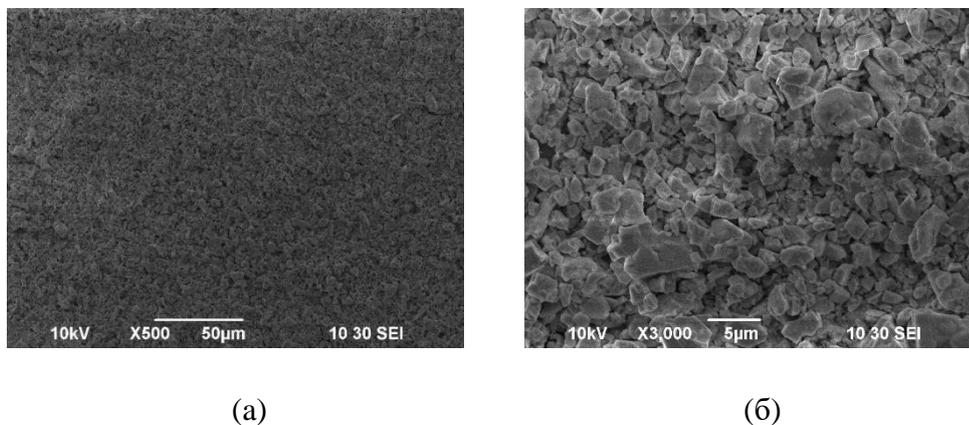
Для выявления необходимых режимов ЭФО с точки зрения толщины покрытия 15-20 мкм была проведена серия экспериментов по осаждению BCSCuO при различном времени осаждения и фиксированном напряжении 80 В ([рисунк 6.12а](#)), а также при фиксированном времени осаждения 1 мин и варьировании напряжения в диапазоне 20-80 В ([рисунк 6.12б](#)). Как видно из [рисунка 6.12](#), полученные характеристики роста массы покрытия имеют некоторую нелинейность, для получения толщины покрытия 20 мкм (~12 мг/см<sup>2</sup> при теор. плотности 6.33 г/см<sup>3</sup>) требуется время осаждения 1-3 мин при напряжении 80 В.



**Рисунок 6.12** – Характеристика роста осажденной массы при ЭФО из суспензии BCSCuO с добавкой йода (0.4 г/л): (а) – при различном времени осаждения и постоянном напряжении 80 В; (б) – при фиксированном времени осаждения 1 мин и разливном напряжении 20-80 В

Для последующего осаждения барьерных покрытий BCSCuO на подложках SDC с проводящим подслоем РРu и Pt был выбран режим осаждения 80 В, 2.5 мин. При тестовом

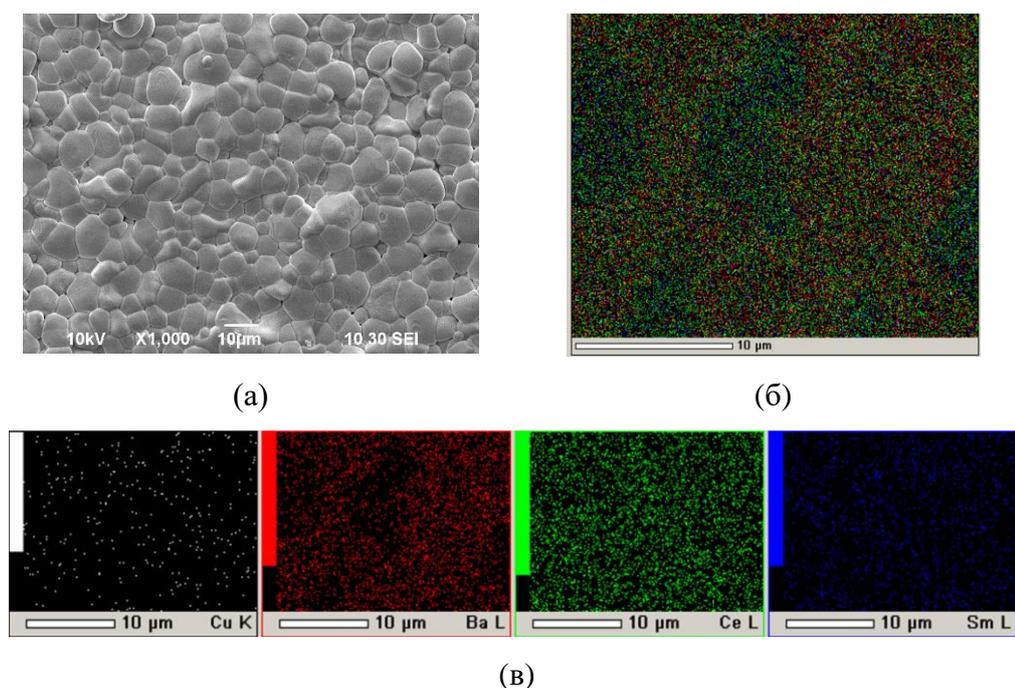
осаждении на Ni-фольге в данном режиме было получено сплошное покрытие без трещин (рисунок 6.13), которое состояло из крупных агрегатов неправильной формы размером 1-4 мкм, что соответствовало морфологии исходного порошка BCSCuO (рисунок 4.1 а).



**Рисунок 6.13** – СЭМ изображение поверхности неспеченного покрытия BCSCuO на модельном электроде Ni-фольга, полученного при ЭФО (80 В, 2.5 мин) из суспензии 10 г/л BCSCuO с добавкой йода 0.4 г/л: (а) – х500; (б) – х3000

#### ***Формирование барьерного слоя BCSCuO на несущей подложке SDC с подслоем мелкодисперсной платины***

Слой мелкодисперсной Pt (средний размер частиц 2 мкм, рисунок 6.2) наносили из суспензии 10 г/л в изопропанолем капельным методом на фронтальную поверхность подложки SDC для создания её электропроводности при проведении ЭФО основного слоя BCSCuO. Полученный подслой Pt (9.3 мг/см<sup>2</sup>) сушили на воздухе и отжигали при температуре 900 °С, 1 ч. Формирование покрытия BCSCuO проводили методом циклического ЭФО на ранее полученный подслой Pt. Слой BCSCuO был получен тремя циклами осаждение-спекание: 1 цикл – 80 В, 3.5 мин (толщина 8.5 мкм), спекание 1200 °С, 5 ч; 2 цикл - 80 В, 7.5 мин (толщина 5.5 мкм), спекание 1200 °С, 5 ч; 3 цикл - 80 В, 4.2 мин (толщина 3.6 мкм), спекание 1500 °С, 3 ч. В результате общая толщина покрытия BCSCuO на подложке SDC с подслоем Pt составила 17.6 мкм. Был получен образец SDC/Pt/BCSCuO, поверхность покрытия BCSCuO представлена на рисунке 6.14.



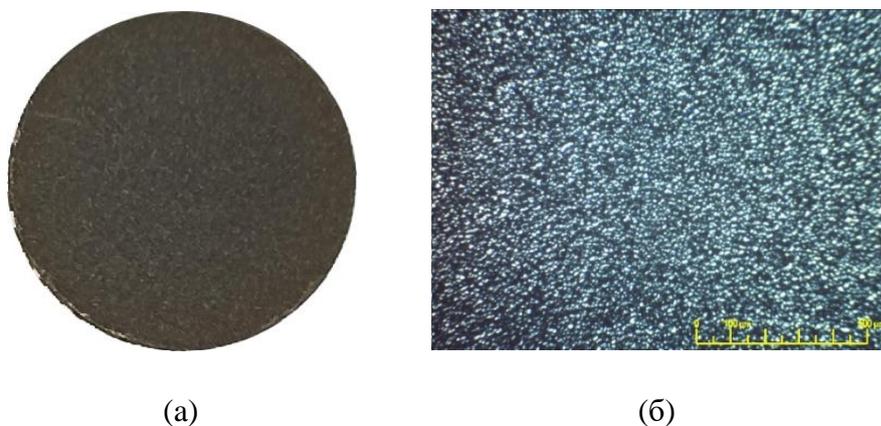
**Рисунок 6.14** – Поверхность электролитного покрытия BCSCuO после финального спекания при температуре 1500 °С, 3 ч на плотной подложке SDC с Pt подслоем (образец SDC/Pt/BCSCuO): (а) – СЭМ изображение, x1000; (б) – интегральная карта распределения элементов; (в) – индивидуальные карта распределения элементов

Как видно из [рисунка 6.14](#), произошло образование сплошного спеченного покрытия BCSCuO со средним размером зерен 10 мкм. Элементный состав покрытия соответствовал номинальному составу электролита BCSCuO. В составе покрытия платина не была обнаружена, а теплостойкость Pt подслоя и сохранение его электропроводности позволило провести несколько циклов осаждение-спекание. При проведении ЭФО происходило снижение осажденной массы на последующих циклах осаждения, что можно связать с пористым характером Pt подслоя и постепенным формированием сплошного покрытия BCSCuO при «залечивании» отдельных сквозных пор в покрытии.

#### ***Формирование барьерных слоев BCSCuO на плотных подложках SDC с подслоем проводящего полимера полипиррола***

Синтез PPy ([рисунком 6.1](#)) является эффективным решением по созданию проводимости поверхности непроводящих подложек, что позволяет проводить процесс ЭФО на их поверхности, а при спекании основного электролита BCSCuO происходит полное выгорание полимерного подслоя PPy с формированием плотно сцепленного покрытия BCSCuO с несущей подложкой SDC. Образец SDC-PPy/BCSCuO-1 был получен при осаждении слоя BCSCuO на анодную сторону подложки SDC в режиме ЭФО 80 В, 2.5

мин. Толщина покрытия BCSCuO составила 18.3 мкм, которое было получено за один цикл осаждения. Необходимо отметить, что на образце с подслоем PPy (SDC-PPy/BCSCuO-1) осаждение происходило более интенсивно, по сравнению с образцом с Pt подслоем (SDC/Pt/BCSCuO), что может иметь отношение к затруднениям электрофоретической фильтрации частиц BCSCuO в пористую структуру достаточно толстого слоя Pt толщиной ~14 мкм. Спекание покрытия BCSCuO на образце SDC-PPy/BCSCuO-1 проводили при температуре 1530 °С, 5 ч. Согласно результатам оптической микроскопии (рисунок 6.15), покрытие слилось с подложкой, имело металлический блеск, не содержало трещин и разрывов.



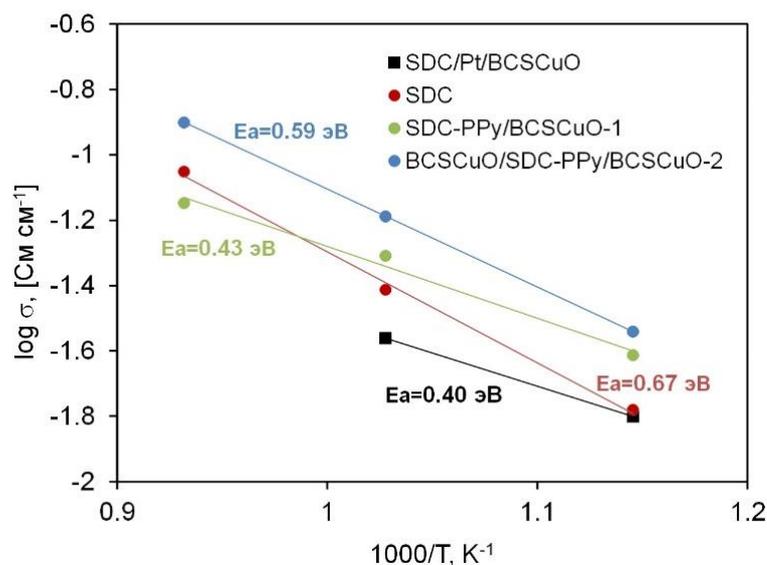
**Рисунок 6.15** – Оптические изображения поверхности покрытия BCSCuO на плотной подложке SDC с подслоем PPy, полученного после спекания при температуре 1530 °С, 5 ч (SDC-PPy/BCSCuO-1): (а) – фотография образца; (б) – оптическое изображение поверхности

Был изготовлен образец BCSCuO/SDC-PPy/BCSCuO-2, который содержал барьерный слой BCSCuO как с анодной, так и с катодной стороны подложки SDC. С анодной стороны подложки SDC было проведено ЭФО на подслое PPy в режиме 80 В, 2.5 мин (толщина слоя BCSCuO – 14 мкм) с последующим спеканием при температуре 1530 °С, 5 ч. Далее проводили синтез PPy с катодной стороны подложки SDC, осаждение слоя BCSCuO в режиме 80 В, 1.5 мин (толщина покрытия BCSCuO – 8 мкм) и спекание при температуре 1530 °С, 5 ч. Таким образом, для измерения электропроводности были изготовлены образцы электролитных мембран:

- SDC/Pt/BCSCuO со слоем BCSCuO с анодной стороны подложки SDC на Pt подслое;
- SDC-PPy/BCSCuO-1 со слоем BCSCuO с анодной стороны подложки SDC на PPy подслое;
- BCSCuO/SDC-PPy/BCSCuO-2 со слоем BCSCuO с анодной и катодной стороны подложки SDC на PPy подслое.

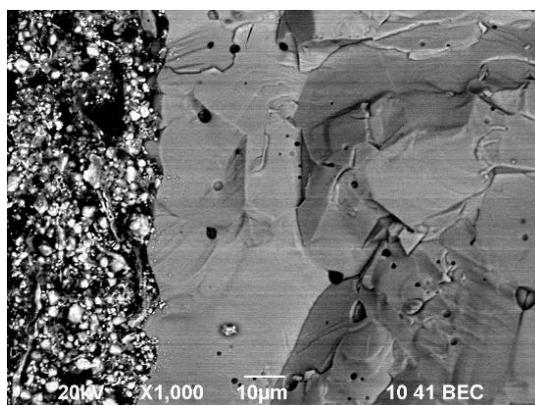
*Исследование электропроводности электролитных мембран с барьерными слоями BCSCuO на плотных несущих подложках твердого электролита SDC*

На образцах электролитных мембран SDC, SDC/Pt/BCSCuO, SDC-PPy/BCSCuO-1 и BCSCuO/SDC-PPy/BCSCuO-2 были нанесены Pt электроды ( $0.204 \text{ см}^2$ ) с катодной и анодной стороны электролитной мембраны и припечены при температуре  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , 2 ч, активация электродов была проведена раствором нитрата церия и празеодима для снижения поляризационного сопротивления электродов [300]. Изготовленные образцы электролитных мембран с барьерными слоями были сопоставлены со свойствами базовой электролитной мембраны SDC. Измерения электропроводности методом импедансной спектроскопии были проведены в ИВТЭ УрО РАН м.н.с. Шубиным К.С., которые были выполнены на воздухе. По результатам определения омического сопротивления вычислена проводимость электролитных мембран в зависимости от обратной температуры (рисунок 6.16). Как видно из рисунка 6.16, для образца BCSCuO/SDC-PPy/BCSCuO-2 характерны наибольшие значения проводимости, что может быть связано с вкладом электронной проводимости p-типа, которая возникает в BCSCuO слоях на обеих поверхностях электролитной мембраны в условиях измерения проводимости на воздухе. Для образца SDC/Pt/BCSCuO характерны наименьшие значения проводимости, что может быть связано со снижением ионного переноса в электролитной мембране, затруднения для которого создаются подслоем Pt. Между тем, для образца SDC/Pt/BCSCuO наблюдается наименьшее значение энергии активации общей проводимости ( $E_a = 0.40 \text{ эВ}$ ), что может также свидетельствовать о существенной доле электронного переноса в слое BCSCuO в воздушной атмосфере, доля электронного переноса в образце SDC/Pt/BCSCuO могла быть усилена за счет присутствия Pt подслоя между слоем BCSCuO и основным электролитом SDC.

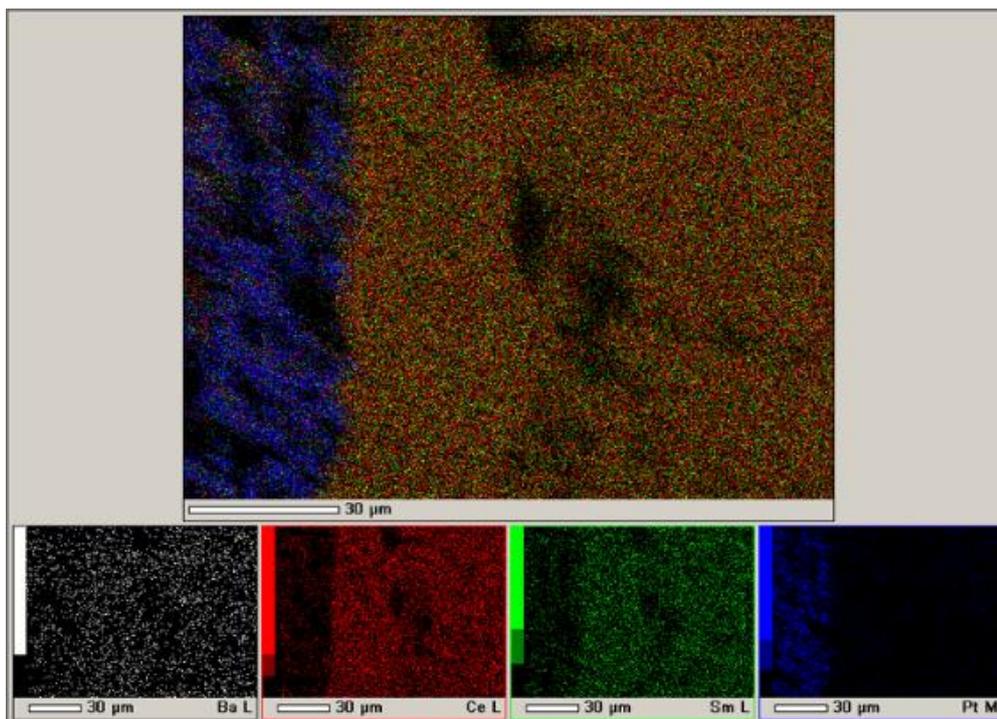


**Рисунок 6.16** – Зависимости проводимости электролитных мембран SDC, SDC/Pt/BCSCuO, SDC-PPy/BCSCuO-1 и BCSCuO/SDC-PPy/BCSCuO-2 от обратной температуры при измерениях на воздухе методом импедансной спектроскопии

Была исследована структура барьерного покрытия BCSCuO на поперечном сколе образца SDC-PPy/BCSCuO-1 для подтверждения его газоплотности ([рисунок 6.17](#)). Как видно из [рисунка 6.17](#), барьерный слой BCSCuO имеет плотную спеченную структуру с единичными закрытыми порами. Не наблюдалось четкой границы раздела между спеченным слоем BCSCuO и подложкой SDC, что говорит о хорошей адгезии слоя BCSCuO после спекания и совместимости данных материалов. Произошло диффузионное перераспределение барьера из покрытия в подложку SDC, которое оказало благоприятное влияние на совместимость материалов SDC и BCS при спекании ([рисунок 6.18](#)).



**Рисунок 6.17** – СЭМ изображение поперечного сечения электролитной мембраны SDC-PPy/BCSCuO-1 с платиновыми электродами



**Рисунок 6.18** – Интегральная карта и индивидуальные карты распределения элементов в поперечном сечении электролитной мембраны SDC-PPy/BCSCuO-1 с платиновыми электродами

Таким образом, результаты исследований показали возможность применения технологии ЭФО для создания плотных барьерных слоев на основе церата бария на несущих подложках твердого электролита SDC.

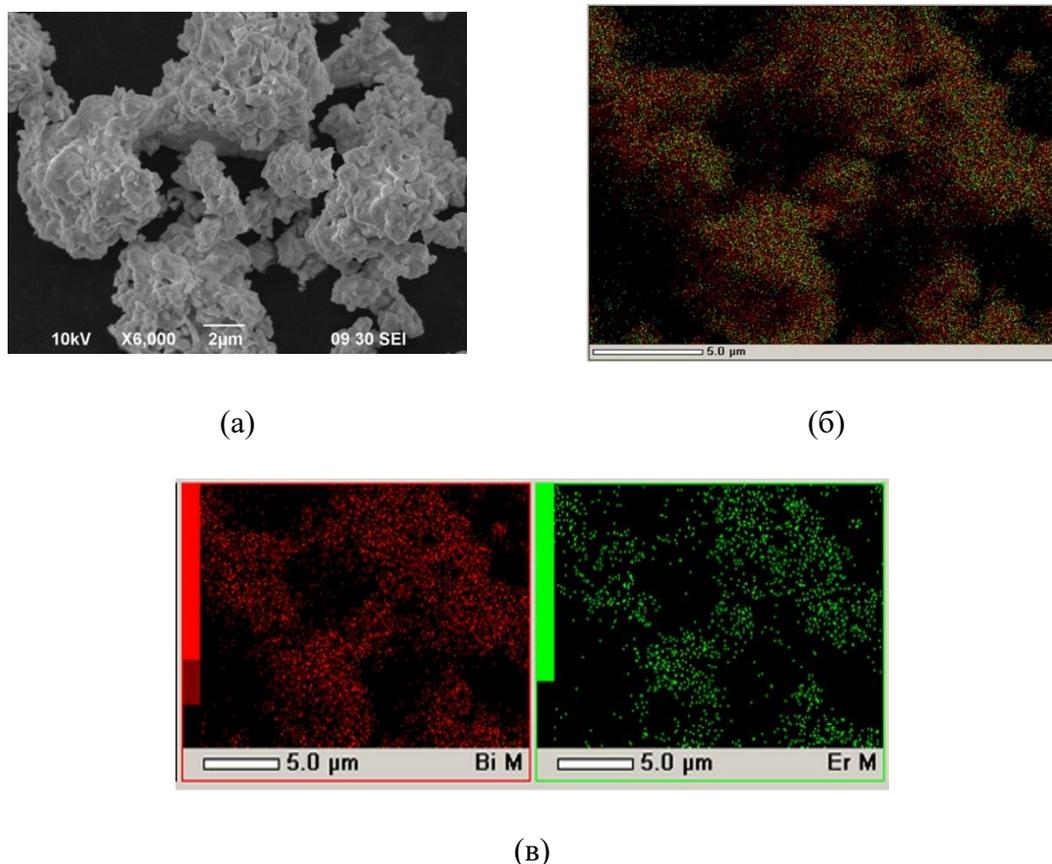
### **6.3 Барьерные покрытия допированного эрбием оксида висмута на несущем электролите SDC**

В области среднетемпературных ТОТЭ является перспективным применение электролитных материалов, обладающих ионной проводимостью, превышающей проводимость допированного  $\text{CeO}_2$ . В качестве такого материала может быть применен оксид висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , однако, его применение осложнено термодинамической неустойчивостью оксида висмута в восстановительных условиях ( $p\text{O}_2$  менее  $10^{-13}$  атм). Улучшение термодинамической устойчивости оксида висмута и повышение ионной проводимости достигается допированием редкоземельными элементами, например, иттрием или эрбием [301, 302]. Тем не менее, непосредственный контакт с водородсодержащей атмосферой приводит к восстановлению оксида висмута, поэтому для

обеспечения функционирования твердоэлектролитной мембраны в режиме ТОТЭ под действием градиента парциального давления кислорода находит применение двуслойная твердоэлектролитная мембрана, в которой основной несущий электролит с анодной стороны ячейки ТОТЭ выполнен из допированного  $\text{CeO}_2$ , а слой допированного оксида висмута нанесен с катодной стороны ячейки [303]. В такой ячейке ТОТЭ основной электролит  $\text{CeO}_2$  исключает контакт слоя оксида висмута с восстановительной средой, тогда как слой оксида висмута может позволить увеличить проводимость всей электролитной мембраны на несущей подложке  $\text{CeO}_2$  электролита. Известно применение ячеек ТОТЭ с двухслойным электролитом с барьерным слоем оксида висмута в работах с использованием метода шликерного литья [304–306], трафаретной печати [307, 308], магнетронного напыления [309] и импульсного лазерного осаждения [310]. Сложности применения барьерного слоя оксида висмута связаны с его испарением при спекании, а также с неплотностью и пористостью полученных слоев.

Метод ЭФО для создания слоев оксида висмута описан в публикациях, касающихся фотоэлектрохимических ячеек и для фотокаталитических применений [311–314]. В области ТОТЭ работ по применению метода ЭФО для формирования слоев оксида висмута, по нашим данным, не представлено в литературе. Вместе с тем, применение ЭФО расширяет технологические возможности по формированию слоев оксида висмута в составе электролитных мембран ТОТЭ за счет присущей методу ЭФО гибкости в части формы подложек, возможности масштабирования технологии и регулирования толщины слоев в широких пределах. В нашей работе [315] были исследованы закономерности ЭФО слоев  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$  (EDB) на поверхности несущих подложек SDC для формирования тонкопленочных слоев с катодной стороны электролитной мембраны SDC/EDB. Порошок EDB был синтезирован методом горения из растворов (глицин-нитратный метод) в ИХТТ УрО РАН с.н.с., к.х.н. Ермаковой Л.В. В качестве исходных реагентов использовали порошок оксида эрбия  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (99.90 %), нитрат висмута  $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$  (98.00 %), глицин и лимонную кислоту (>98 %). Была приготовлена стехиометрическая смесь нитратов в дистиллированной воде и добавлено необходимое количество глицина и лимонной кислоты. Смесь нагревали до образования геля, последующий нагрев приводил к воспламенению и образованию порошкообразного продукта, который подвергали помолу и отжигу при температуре 600 °С, 5 ч и 700 °С, 5 ч. По данным РФА порошок EDB был однофазный и имел кубический тип кристаллической решетки (Fm-3m), параметр ячейки  $a = 5.4960(1)$  Å, размер ОКР составил 175 нм. Полученный порошок содержал крупные агломераты размером до 10 мкм, состоящие из субмикронных частиц неправильной формы (рисунок 6.19а). По данным EDX-анализа, распределение элементов в частицах порошка

было однородным (рисунк 6.19б, в). Синтезированный порошок EDB содержал морфологически неоднородные микроразмерные частицы, что могло оказать влияние на формирование слоя EDB при спекании покрытия. Удельная поверхность порошка EDB составила  $3 \text{ м}^2/\text{г}$ .



**Рисунок 6.19** – СЭМ изображение микроразмерных частиц EDB ( $T_{\text{отжига}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ ): (а) – агломераты,  $\times 6000$ ; (б) – интегральная карта распределения элементов; (в) – индивидуальные карты элементов

### **Приготовление и свойства суспензий EDB**

Суспензии микроразмерных частиц EDB готовили с концентрацией 10 г/л в среде 70/30 об. % (изопропанол/ацетилацетон), а также в среде изопропанола с добавлением полиэтиленимина (ПЭИ) концентрацией 0.26 г/л и ацетилацетона (0.15 г/л). Были изучены электрокинетические свойства суспензий EDB (10 г/л) в дисперсионной среде изопропанол/ацетилацетон (70/30 об.%) при УЗО в течение 5-125 мин, результаты представлены в [таблице 6.1](#). Отмечено небольшое увеличение дзета-потенциала до +20 мВ при проведении УЗО в течение 125 мин, при этом pH смещается со значения 6.8 до значения 6.2, что характеризует изменение ионного состава суспензии за счет улучшения

сольватации частиц дисперсионной средой. В ходе экспериментов был применен другой вариант состава дисперсионной среды для приготовления суспензии EDB - изопропанол с добавкой полиэтиленimina (ПЭИ, 0.26 г/л) и ацетилацетона (0.15 г/л). Исходный порошок EDB с этим вариантом был дополнительно отожжен при температуре 650 °С, 1 ч для снижения последующего испарения материала покрытия при спекании. Приготовление суспензии EDB проводили в следующей последовательности: отожженный порошок был внесен в среду изопропанола с добавлением ПЭИ (0.26 г/л) и проведена УЗО в течение 125 мин, при этом значение дзета-потенциала составило +10 мВ при pH=11.0. Оказалось, что в суспензии EDB в среде изопропанола с добавлением ПЭИ процесс осаждения не возникает. Дальнейшую модификацию полученной суспензии проводили путем добавления небольшого количества ацетилацетона (0.15 г/л). Выбор количества добавки ацетилацетона как дисперсанта осуществляли из величины удельной поверхности порошка EDB, а именно в количестве 5 мг/м<sup>2</sup>, принцип введения ацетилацетона как дисперсанта описан в работе [140]. После внесения добавки ацетилацетона (0.15 г/л) в суспензию EDB в изопропанол с ПЭИ была проведена УЗО (125 мин), значение дзета-потенциала и pH составили +9 мВ (10.5). Оказалось, что модификация суспензии EDB добавкой дисперсанта ацетилацетона позволила провести ЭФО, однако на значение дзета-потенциала и pH внесение добавки ацетилацетона значительного влияния не оказало.

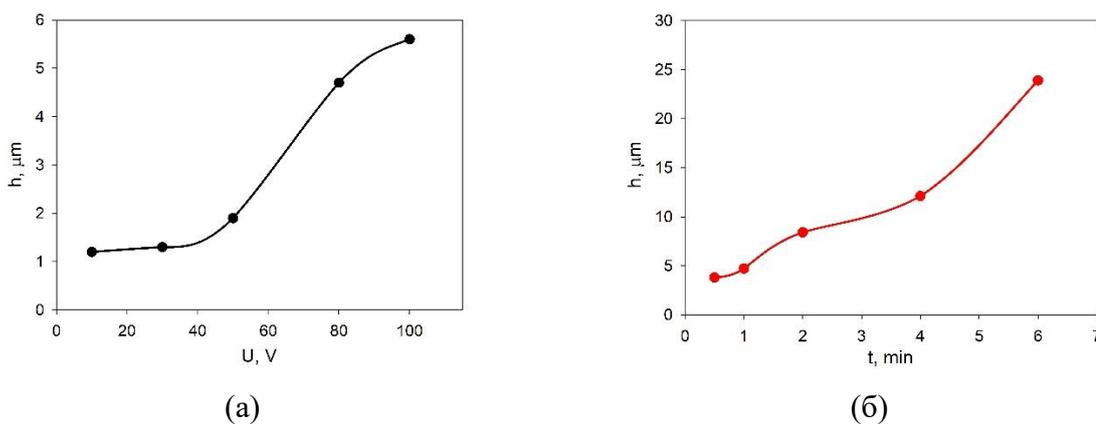
**Таблица 6.1** – Электрокинетические свойства суспензии EDB (10 г/л) в средах: изопропанол/ацетилацетон (70/30 об. %); изопропанол-ПЭИ; изопропанол-ПЭИ-ацетилацетон

Суспензия	УЗО, мин	Дзета-потенциал, мВ (pH)
EDB	5	+16 (6.8)
изопропанол/ацетилацетон 70/30 об. %	25	+19 (6.6)
	125	+20 (6.2)
EDB изопропанол-ПЭИ	125	+10 (11.0)
EDB изопропанол-ПЭИ-ацетилацетон	125	+9 (10.5)

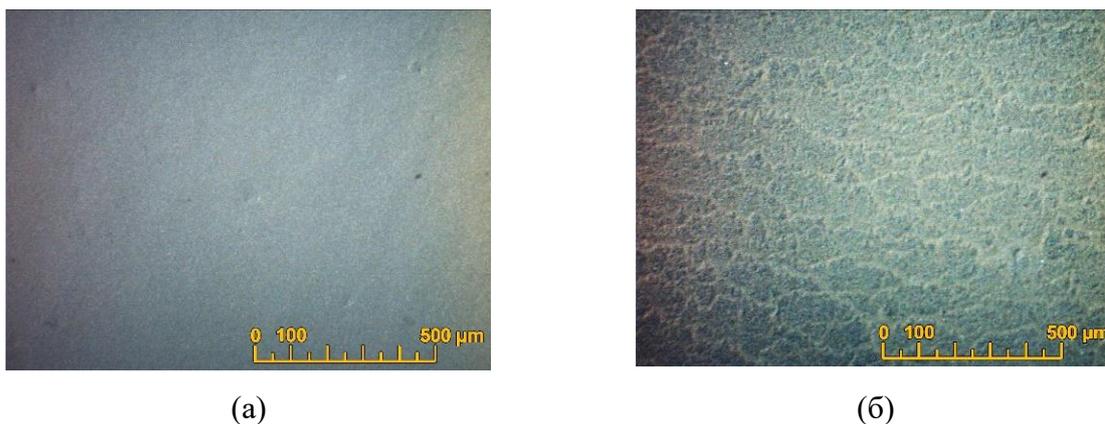
### **Особенности осаждения покрытий EDB на модельном электроде Ni-фольга**

Подбор режимов ЭФО нами был осуществлен на основании предварительных экспериментов по осаждению из суспензии EDB (10 г/л) в среде изопропанол/ацетилацетон 70/30 об. % на модельном электроде (Ni-фольга). Зависимости толщины покрытия EDB от

напряжения при фиксированном времени осаждения (1 мин), а также при постоянном напряжении 80 В и различном времени осаждения представлены на [рисунке 6.20](#). Устойчивый рост толщины покрытия EDB наблюдается в интервале напряжения 50-80 В ([рисунк 6.20а](#)), зависимость толщины покрытия от времени ([рисунк 6.20б](#)) близка к линейной. Сплошное покрытие EDB на электроде образуется при напряжении 80-100 В ([рисунк 6.21а](#)), тогда как при более низких напряжениях возникает неоднородное сетчатое покрытие ([рисунк 6.21б](#)). Для получения сплошного покрытия EDB толщиной 5 мкм был выбран режим ЭФО –  $U=80$  В,  $t=1$  мин, ток осаждения составлял  $\sim 0.1$  мА.

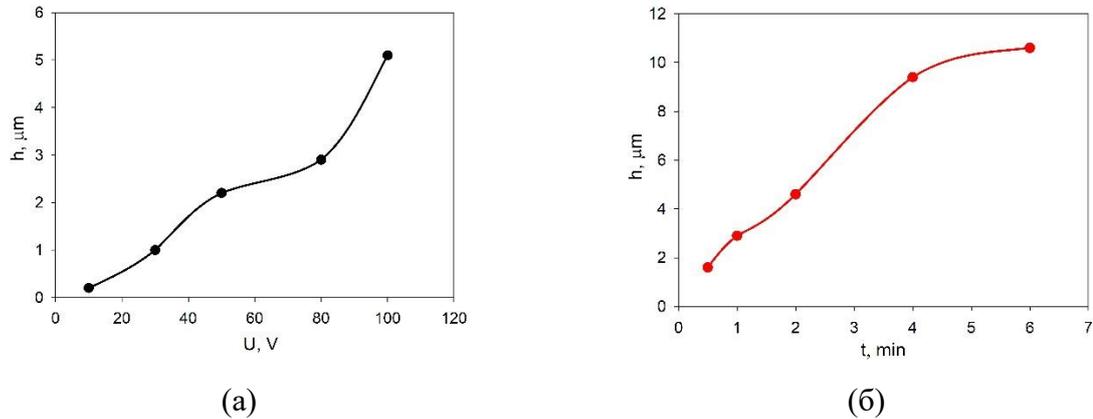


**Рисунок 6.20** – Зависимости толщины покрытия EDB, полученные из суспензии в среде изопропанол/ацетилацетон 70/30 об. %, на модельном электроде Ni-фольга: (а) - при постоянном времени осаждения 1 мин и различном напряжении; (б) - при фиксированном напряжении 80 В и различном времени осаждения



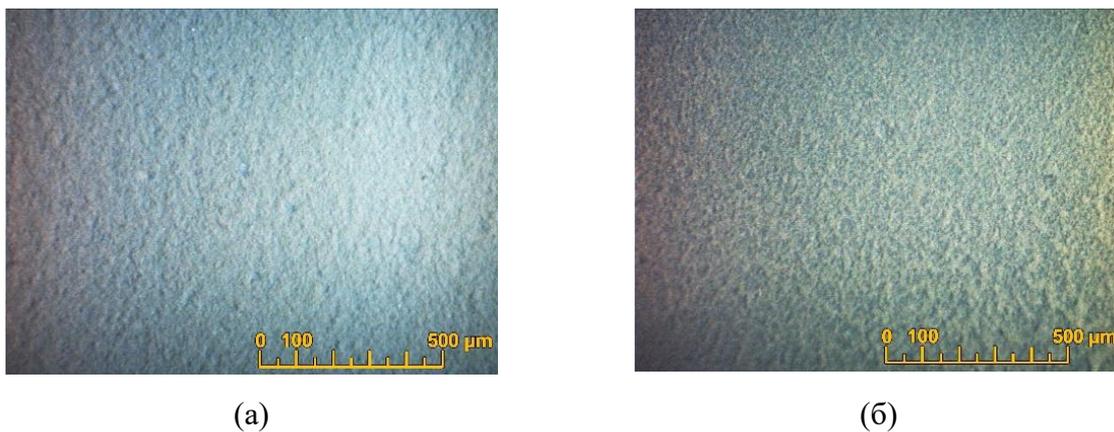
**Рисунок 6.21** – Поверхность высушенных покрытий EDB, полученных из суспензии в среде изопропанол/ацетилацетон 70/30 об. %, на модельном электроде Ni-фольга: (а) - при времени осаждения 1 мин и напряжении 80 В; (б) - при напряжении 30 В и времени 1 мин

По такой же схеме были проведены эксперименты по влиянию режимов ЭФО на толщину покрытия на модельном электроде (Ni-фольга) при осаждении из суспензии EDB в среде изопропанола с добавками ПЭИ и ацетилацетона. Были получены зависимости толщины покрытия EDB от напряжения при заданном времени осаждения 1 мин, а также при постоянном напряжении 80 В и различном времени (рисунок 6.22).



**Рисунок 6.22** – Зависимости толщины покрытия EDB, полученные из суспензии в среде изопропанола с добавкой PEI и ацетилацетона, на модельном электроде Ni-фольга: (а) - при постоянном времени осаждения 1 мин и различном напряжении; (б) - при фиксированном напряжении 80 В и различном времени осаждения

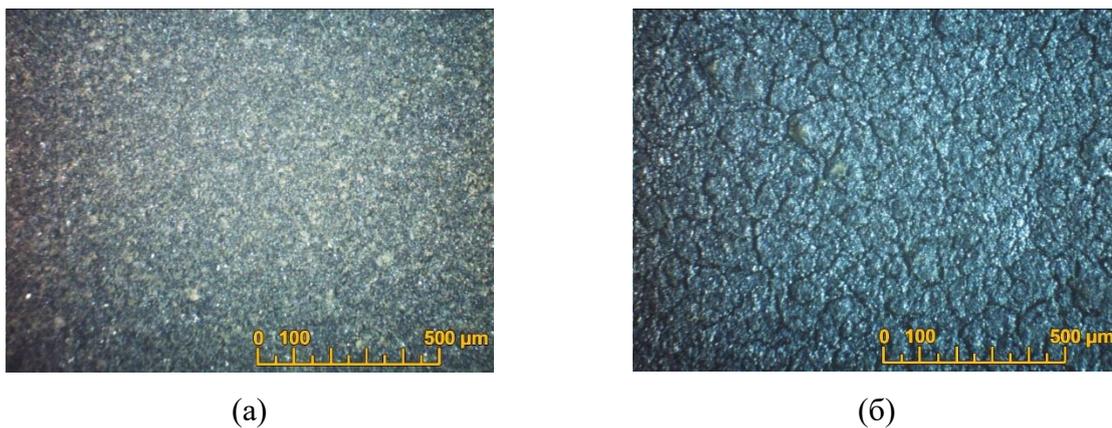
При напряжении более 80 В происходит ускорение роста толщины покрытия EDB (рисунок 6.22а), увеличение времени осаждения более 4 мин приводит к замедлению роста толщины покрытия (рисунок 6.22б). Для получения сплошного покрытия EDB осаждение необходимо проводить при напряжении не менее 80 В, а для получения толщины 5 мкм время осаждения должно быть ~ 2 мин (рисунок 6.23а). Снижение напряжения и времени осаждения (например, 30 В, 1 мин) приводит к неоднородной структуре покрытия (рисунок 6.23б). На основании полученных результатов был выбран режим осаждения:  $U = 80$  В,  $t = 2$  мин для получения покрытия EDB толщиной 5 мкм из суспензии в среде изопропанола с добавками ПЭИ и ацетилацетона. Ток осаждения составлял 0.1 мА.



**Рисунок 6.23** – Поверхность высушенных покрытий EDB, полученных из суспензии в среде изопропанола с добавкой ПЭИ и ацетилацетона, на модельном электроде Ni-фольга: (а)  $U = 80$  В,  $t = 2$  мин; (б)  $U = 30$  В и  $t = 1$  мин

### ***Формирование барьерных покрытий EDB на плотных подложках SDC с катодной стороны***

На плотных подложках твердого электролита SDC требуется создание электрической проводимости поверхности для осуществления процесса ЭФО. Мы применяли синтез проводящего подслоя полимера полипиррола на поверхности подложек SDC с катодной стороны, подробно метод синтеза PPy описан в нашей работе [254]. На подложку SDC с подслоем PPy было проведено осаждение барьерного покрытия EDB из суспензии изопропанол/ацетилацетон (70/30 об. %) в режиме постоянного напряжения  $U=80$  В,  $t=1$  мин (Образец EDB-1). Слой EDB был высушен при комнатной температуре в чашке Петри. Толщина высушенного покрытия составила 6 мкм, было проведено спекание покрытия при температуре 850 °С, 5 часов с насыпкой порошка EDB вокруг подложки. Покрытие EDB спеклось без трещин в центральной зоне подложки (**рисунок 6.24а**), однако присутствуют разрывы по краям подложки SDC. Нами была предпринята попытка закрыть образовавшиеся дефекты в покрытии нанесением второго слоя EDB. Осаждение второго слоя электролита EDB на образце EDB-1 проводили по аналогичной схеме: на поверхности спеченного слоя электролита был синтезирован слой PPy и выполнено осаждение слоя EDB ( $U=80$  В,  $t=1$  мин) с последующей сушкой и спеканием при температуре 850 °С, 5 ч. Толщина второго осажденного слоя EDB составила 5 мкм. Суммарная толщина покрытия EDB за два цикла осаждение-спекание составила 11 мкм. На поверхности спеченного электролита (образец EDB-1) образовались многочисленные разрывы покрытия (**рисунок 6.24б**).

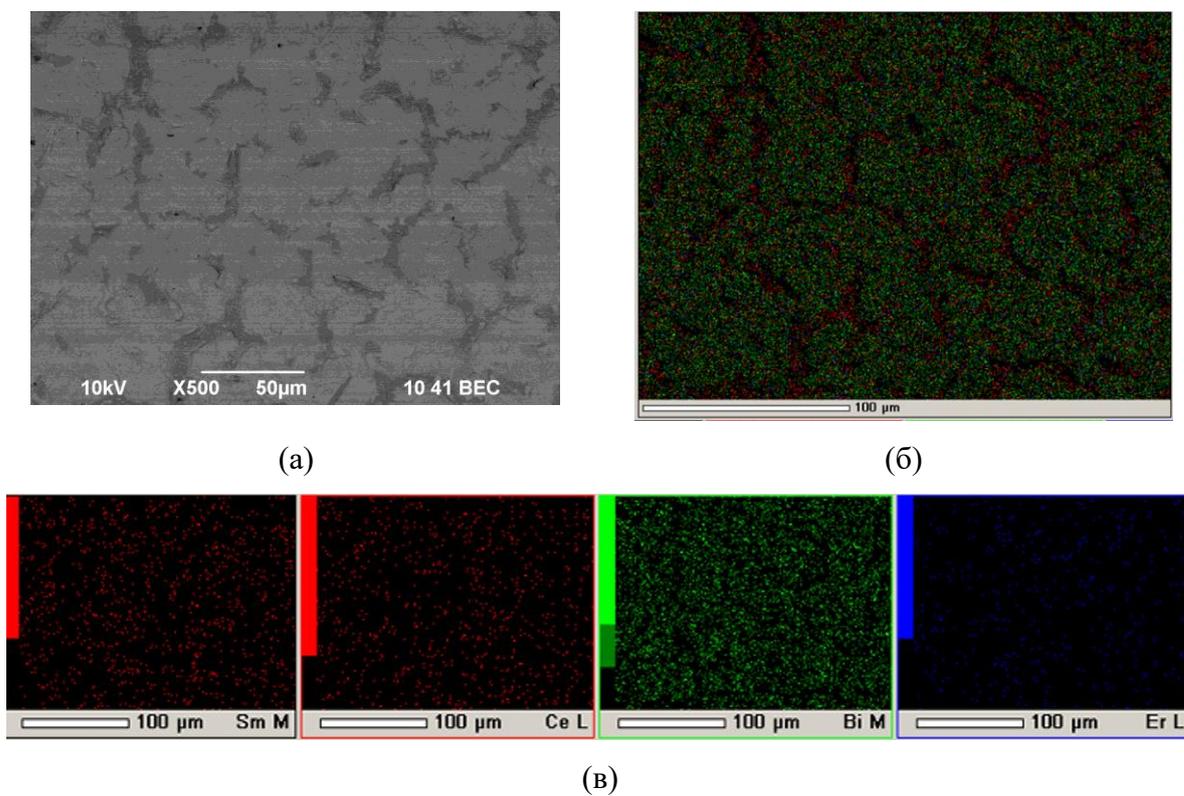


**Рисунок 6.24** – Оптическое изображение поверхности спеченного покрытия электролита EDB (образец EDB-1,  $T_{\text{спекания}}=850\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 5 ч), полученного из суспензии в среде изопропанол/ацетилацетон 70/30 об. %, на плотной подложке SDC: (а) - после ЭФО и спекания первого слоя толщиной 6 мкм; (б) - после второго цикла осаждение-спекание электролита суммарной толщиной 11 мкм

На образце EDB-1 было обнаружено образование трещин и разрывов в покрытии EDB, что можно связать с влиянием усадки электролитного материала EDB, а также его испарения при спекании при температуре  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 5 ч. Однако отдельные фрагменты слоя электролита EDB имеют спеченную структуру, что позволяет сделать вывод о достаточности выбранной температуры спекания равной  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

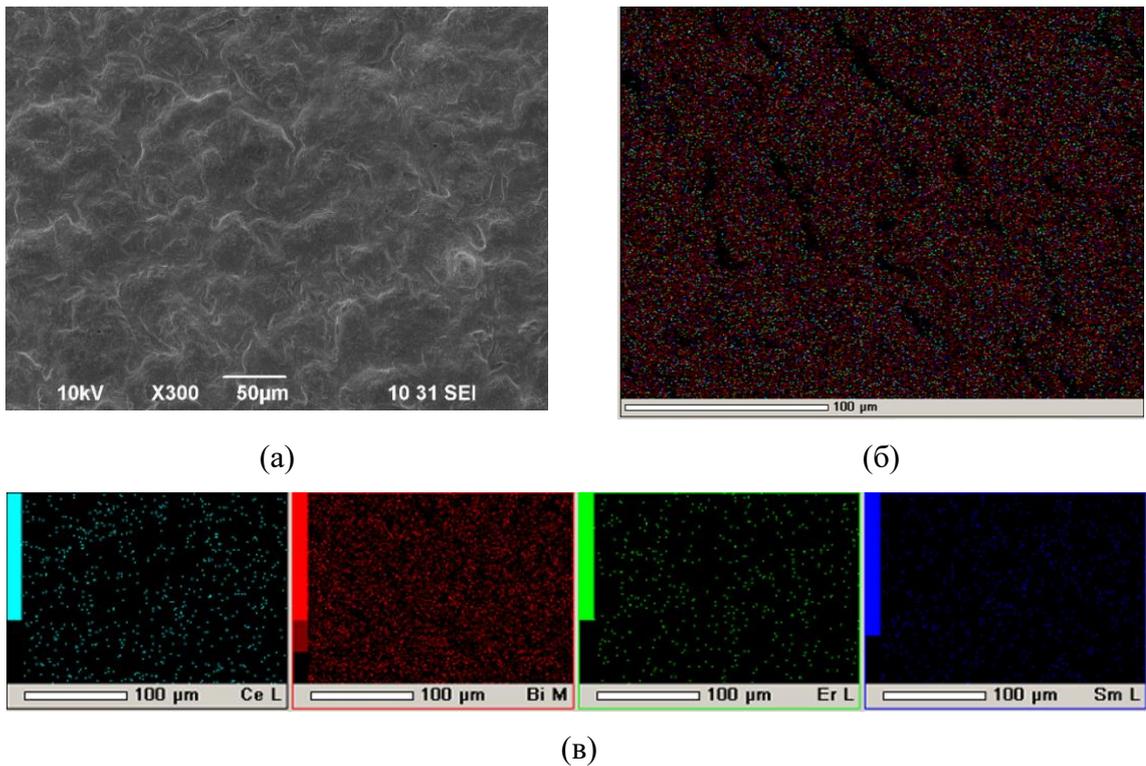
Для снижения степени усадки и испарения электролитного материала EDB при спекании нами был проведен дополнительный отжиг исходного порошка EDB при температуре  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1 ч, однако, было установлено, что таким образом отожженный порошок не позволил приготовить устойчивую суспензию в среде изопропанол/ацетилацетон 70/30 об. %, и последующее осаждение из такой суспензии не происходило. На основании полученных результатов нами был изменен состав дисперсионной среды, а именно, порошок был диспергирован в среде изопропанола с добавками ПЭИ и ацетилацетона, как описано выше при описании приготовления суспензий EDB. Формирование барьерного слоя EDB проводили с катодной стороны на подложке SDC с подслоем PPy с проведением двух циклов осаждение-спекание (образец EDB-2). На первом цикле осаждения был получен барьерный слой EDB толщиной 5 мкм в режиме ЭФО при постоянном напряжении 80 В, 2 мин с последующей сушкой и спеканием при температуре  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 5 ч с применением насыпки порошка EDB вокруг подложки SDC, изображение поверхности слоя EDB приведено на [рисунке 6.25](#). Как видно из [рисунка 6.25](#), образовавшееся покрытие EDB не является сплошным, однако разрывов материала и отслоения покрытия не наблюдается, несплошность покрытия, вероятно, вызвана усадкой

электролитного материала EDB при спекании. Поэтому мы провели второй цикл осаждение-спекание.



**Рисунок 6.25** – СЭМ изображение поверхности покрытия EDB (первый цикл осаждение-спекание) на подложке SDC (образец EDB-2,  $T_{\text{спекания}}=850\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 5 ч), полученного при ЭФО из суспензии EDB в среде изопропанола с добавками ПЭИ и ацетилацетона: (а) - поверхность, x500; (б) - интегральная карта распределения элементов; (в) - индивидуальные карты элементов

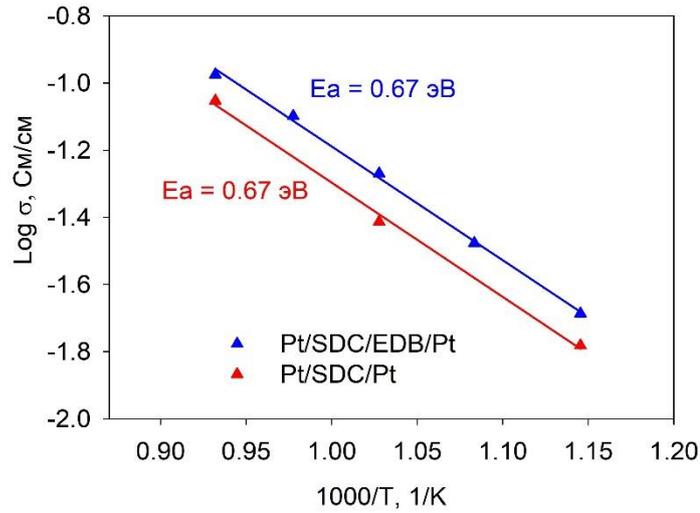
Второй слой EDB осаждали в таком же режиме ЭФО и была получена суммарная толщина покрытия, равная 12 мкм. Полученный барьерный слой EDB на образце EDB-2 не содержал разрывов и трещин в покрытии (**рисунок 6.26**). Полученный образец EDB-2 применяли для изготовления ячейки ТОТЭ с Pt электродами.



**Рисунок 6.26** – СЭМ изображение поверхности финального покрытия EDB (два цикла осаждение-спекание) на подложке SDC (образец EDB-2,  $T_{\text{спекания}}=850$  °С, 5 ч), полученного при ЭФО из суспензии EDB в среде изопропанола с добавками ПЭИ и ацетилацетона: (а) - поверхность, x300; (б) - интегральная карта распределения элементов; (в) - индивидуальные карты элементов

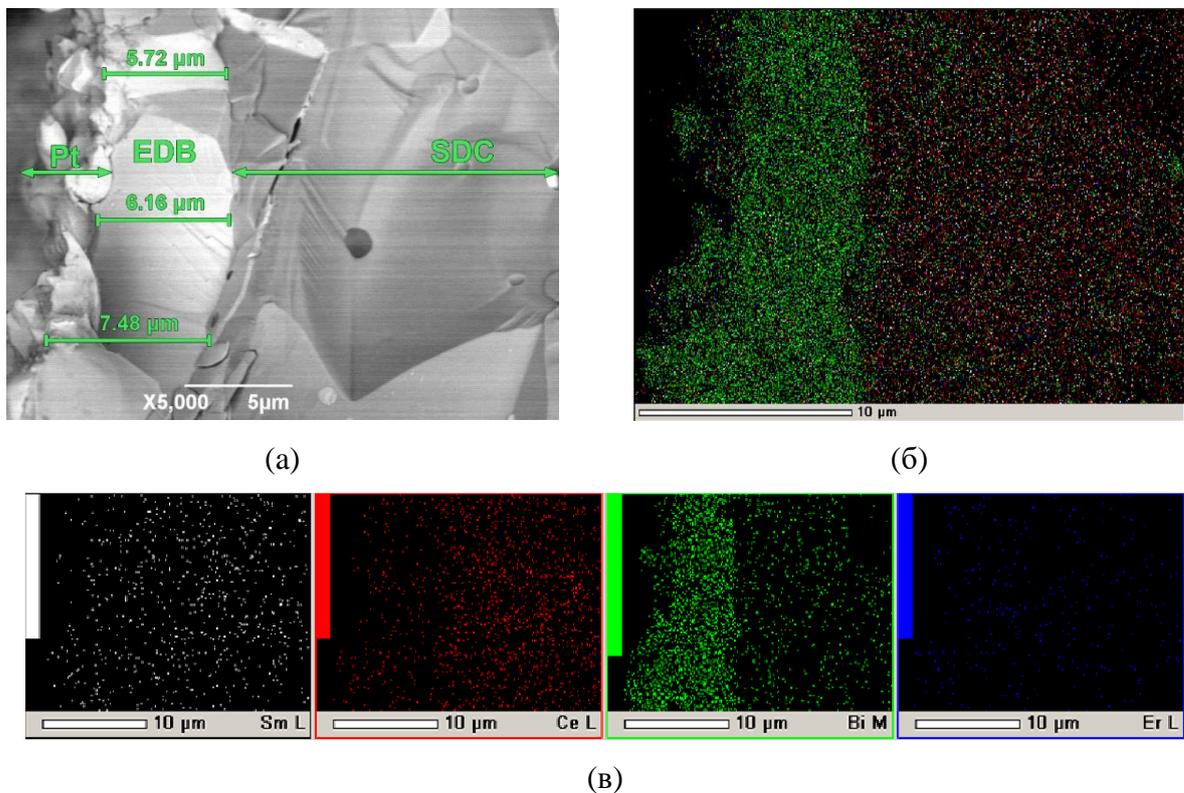
***Исследование электропроводности электролитной мембраны с несущим электролитом SDC и барьерным слоем EDB с катодной стороны***

По данным импедансных измерений была вычислена проводимость электролитной мембраны SDC/EDB и построены Аррениусовские зависимости проводимости от обратной температуры в сравнении с проводимостью базовой электролитной мембраны SDC. Как видно из [рисунка 6.27](#), в воздушной атмосфере электролитная мембрана SDC/EDB имеет более высокую проводимость по сравнению с базовой электролитом SDC.



**Рисунок 6.27** – Аррениусовские зависимости проводимости электролитной мембраны SDC/EDB и базового электролита SDC в воздушной атмосфере

Была исследована микроструктура поперечного скола электролитной мембраны SDC/EDB для подтверждения ее газоплотности (**рисунок 6.28**).



**Рисунок 6.28** – СЭМ изображение скола электролитной мембраны SDC/EDB: (а) – изображение скола,  $\times 5000$ . Слева показан Pt электрод, который являлся катодом при измерениях электропроводности; (б) – интегральная карта распределения элементов; (в) – индивидуальные карты элементов

Как видно из [рисунка 6.28а](#), слой EDB имеет плотную спеченную структуру и плотно сцеплен с основным электролитом SDC. Толщина слоя EDB составляет ~5-7 мкм. Отмечена диффузия катионов висмута в основной электролит SDC. Неравномерность слоя EDB по толщине может быть связана с частичным испарением оксида висмута при его спекании. Тем не менее, эффект нанесения барьерного слоя EDB на несущий электролит SDC в составе ячейки ТОТЭ оказал влияние на проводимость электролитной мембраны. Необходимо отметить, что методом ЭФО был впервые получен спеченный барьерный слой EDB, более плотный по своей микроструктуре по сравнению со слоем, полученным методом трафаретной печати [305, 310, 316].

#### 6.4 Выводы к Главе 6

Выявлены проблемы формирования барьерных покрытий YSZ на несущих плотных подложках твердого электролита SDC. Для осуществления ЭФО на непроводящих подложках SDC разработана модификация способа синтеза проводящей пленки полипиррола химической полимеризацией пиррола. Предложен альтернативный вариант создания проводящего подслоя нанесением мелкодисперсной платины на поверхности непроводящих плотных подложек SDC.

Установлен общий характер спекания покрытий YSZ на плотных подложках SDC, а именно, было показано отслаивание покрытия YSZ и образование в нем трещин, несмотря на небольшую толщину покрытия YSZ (3 и 6 мкм), применение разной температуры спекания (1300 и 1400 °C), типа применяемого порошка и морфологии наночастиц YSZ. Показана несовместимость нанесенного пленочного покрытия YSZ с объемной подложкой SDC при проведении спекания.

Установлено, что применение переходного слоя пористой платины, нанесенного на несущую подложку SDC, снижает эффекты нежелательного взаимодействия и рассогласования усадки между пленкой барьерного покрытия YSZ и плотной подложкой SDC. Показано, что в результате спекания не произошло отслоения покрытия YSZ от подложки SDC, однако, в электролитном покрытии YSZ присутствовали закрытые поры размером не более 1 мкм, а также произошла диффузия церия в пленку YSZ, что могло привести к затруднениям в уплотнении покрытия при спекании при температуре 1500 °C. Установлено, что электропроводность электролитной мембраны YSZ/Pt/SDC оказалась существенно ниже, чем электропроводность базового электролита SDC.

Установлено, что метод ЭФО барьерных слоев BCSCuO с последующим спеканием при температурах 1500 и 1530 °C приводит к образованию плотных спеченных покрытий

(8-35 мкм) на несущих плотных подложках твердого электролита SDC с применением подслоя Pt и проводящего полимера PPy. Была показана совместимость нанесенных покрытий BCSCuO с подложкой SDC при проведении спекания. Для образца BCSCuO/SDC-PPy/BCSCuO-2 характерны наибольшие значения проводимости, что может быть связано с вкладом электронной проводимости p-типа, которая возникает в BCSCuO слоях на обеих поверхностях электролитной мембраны в условиях измерения проводимости на воздухе. Для образца SDC/Pt/BCSCuO характерны наименьшие значения проводимости, что может быть связано со снижением ионного переноса в электролитной мембране, затруднения для которого создаются подслоем Pt. Подтверждена газоплотность электролитных мембран с барьерными слоями BCSCuO на несущем электролите SDC.

Установлены закономерности ЭФО барьерного слоя  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$  (EDB) на поверхности несущих подложек SDC. Предложено проведение дополнительного отжига исходного порошка EDB при температуре 650 °C для снижения последующего испарения материала покрытия при спекании. Для приготовления суспензии EDB и проведения ЭФО был предложен состав дисперсионной среды, включающий изопропанол с добавкой полиэтиленimina (ПЭИ, 0.26 г/л) и ацетилацетона (0.15 г/л). Модификация дисперсионной среды указанным способом в сочетании с применением отожженного порошка EDB позволила избежать расслоения и растрескивания покрытия EDB при проведении спекания при температуре 850 °C. Показано, что полученный слой EDB (~5-7 мкм) имел плотную спеченную структуру и был плотно сцеплен с основным электролитом SDC. Впервые методом ЭФО был получен спеченный слой EDB, более плотный по своей микроструктуре по сравнению со слоем, полученным методом трафаретной печати.

По результатам измерения электропроводности электролитной мембраны SDC/EDB в сравнении с базовым электролитом SDC было установлено, что в воздушной атмосфере электролитная мембрана SDC/EDB имеет более высокую ионную проводимость по сравнению с базовым электролитом SDC.

## ГЛАВА 7

**Формирование спеченных тонкопленочных слоев твердого протонпроводящего электролита на несущих электродных подложках. Особенности спекания покрытий и перераспределения катионного состава подложки и покрытия****7.1 Тонкопленочные электролитные покрытия  $\text{BCG}\text{CuO}$  на модельных плотных и пористых многослойных катодных подложках**

Протонпроводящие электролитные материалы на основе допированного  $\text{BaCeO}_3$  перспективны для применения в среднетемпературном ТОТЭ ввиду наличия со-ионной проводимости (протонная и кислород-ионная проводимость), протонная проводимость таких электролитов позволяет достичь более высокой степени использования топлива за счет отсутствия его разбавления водой в анодном канале. Допированный самарием или гадолинием церат бария имеет более высокий уровень ионной проводимости по сравнению с электролитами системы  $\text{Ba}(\text{Ce}, \text{Zr})\text{O}_3$ , что создает преимущества использования допированного церата бария с применением чистого водорода как топлива. Нами были развиты подходы по созданию покрытий твердого электролита  $\text{BCG}\text{CuO}$  на катодных подложках слоистого перовскита никелата лантана  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (LNO) с использованием микроразмерного порошка  $\text{BCG}\text{CuO}$ , полученного методом горения из растворов [317, 318]. Одна из сложностей получения тонких пленок допированного гадолинием  $\text{BaCeO}_3$  связана с потерей бария в пленке при высокотемпературном спекании покрытия за счет его частичного испарения или диффузии в подложку [319–322]. Дефицитность бария в покрытии, в свою очередь, имеет важное значение, поскольку концентрация бария определяет проводимость пленки. Нами были исследованы возможности решения проблемы потери бария с применением Ba-содержащей подложки  $\text{La}_{1.7}\text{Ba}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$  (LBNO), а также за счет нанесения защитного покрытия недопированного  $\text{BaCeO}_3$  (BCO), наносимого на основной слой электролита  $\text{BCG}\text{CuO}$ . Для электродного материала LBNO была отмечена хорошая совместимость с электролитом  $\text{BCG}\text{CuO}$  [323]. Синтез порошка  $\text{BCG}\text{CuO}$  (рисунок 4.16) был проведен методом горения из растворов. Элементный состав порошка  $\text{BCG}\text{CuO}$  был определен оптической эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой с помощью прибора Optima 4300 DV (PerkinElmer, США), состав был близок к номинальному, а именно: Ba-20.51, Ce-18.32, Gd-1.80, Cu-0.15 ат. %.

Для создания защитного покрытия недопированного  $\text{BaCeO}_3$  был синтезирован порошок микроразмерных частиц BCO, используя метод горения из растворов. Для синтеза

применялись исходные реагенты:  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (98 %),  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99 %), лимонная кислота, которые растворяли в дистиллированной воде при 80 °С. Регулирование pH проводили добавлением 10 об.% раствора аммиака до значения pH=6. Раствор нагревали и выпаривали с последующим воспламенением. Полученный порошок перетирали в агатовой ступке и отжигали при температуре 1050 °С, 5 ч и 1150 °С, 5 ч. После финального синтеза материал был перемолот в планетарной мельнице. Полученный порошок ВСО был однофазный с орторомбической структурой (пространственная группа  $\text{Pnma}$ ) и параметрами решетки  $a = 8.807(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.214(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.219(7) \text{ \AA}$ . Удельная поверхность порошка ВСО была равна 3 м<sup>2</sup>/г. Порошок ВСО содержал крупные агрегаты размером 10-20 мкм (рисунок 7.1).

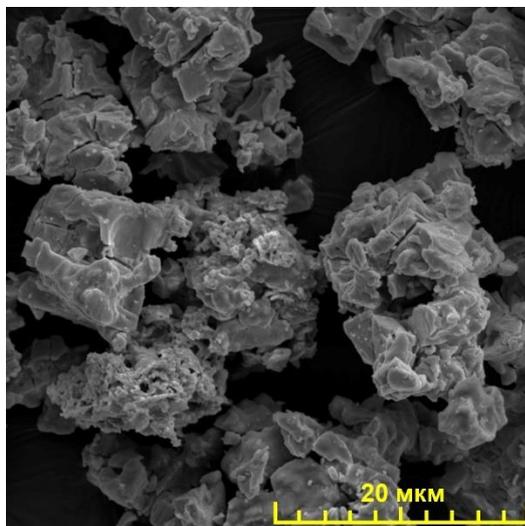


Рисунок 7.1 – Морфология микроразмерных частиц ВСО

Порошки LNO и LBNO были получены твердофазным методом. Метод твердофазного синтеза был выбран с целью снизить усадку подложки при спекании нанесенного на неё покрытия электролита. Исходные компоненты в виде оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99.99 %) и  $\text{NiO}$  (98.4 %) и карбоната бария  $\text{BaCO}_3$  (98.4 %) были перемолоты в планетарной мельнице 1 ч и отожжены при температуре 1150 °С, 2 ч с последующим помолом в планетарной мельнице 1 ч. Финальный синтез был проведен при температуре 1250 °С, 5 ч, далее был выполнен финальный помол в планетарной мельнице 1 ч. Согласно данным РФА порошок LNO был однофазный с орторомбической структурой (пространственная группа  $\text{Fmmm}$ ) и параметрами решетки  $a = 5.448(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.477(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.667(8) \text{ \AA}$ . Порошок LBNO также был однофазный с тетрагональной структурой (пространственная группа  $\text{I4/mmm}$ ) и параметрами решетки  $a = 3.8494(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.8158(3) \text{ \AA}$ . После финального помола порошки LNO и LBNO имели удельную поверхность ~1 м<sup>2</sup>/г. Плотные катодные

подложки LNO и LBNO были получены прессованием (500 МПа) с добавлением связующего поливинилбутираля. Подложки были спечены при температуре 1450 °С, 3 ч, проведена их шлифовка и очистка в УЗВ, затем проведен отжиг при температуре 900 °С, 1 ч. Подложки имели плотность 80 % от теор. Диаметр подложек был ~ 10 мм. Для получения покрытий BSGCuO применяли суспензию в смешанной среде изопропанол/ацетилацетон (70/30 об. %) концентрацией 7 г/л с применением УЗО 125 мин и центрифугирования 1500 об/мин, 3 мин. Подготовка суспензии BCO была проведена по аналогичной схеме с УЗО 5-125 мин и центрифугирования 1500 об/мин, 3 мин. Был определен дисперсный и фракционный состав суспензии BCO, а также получены значения эффективного гидродинамического диаметра агрегатов  $d_{эфф}$  в зависимости от длительности УЗО (рисунок 7.2).

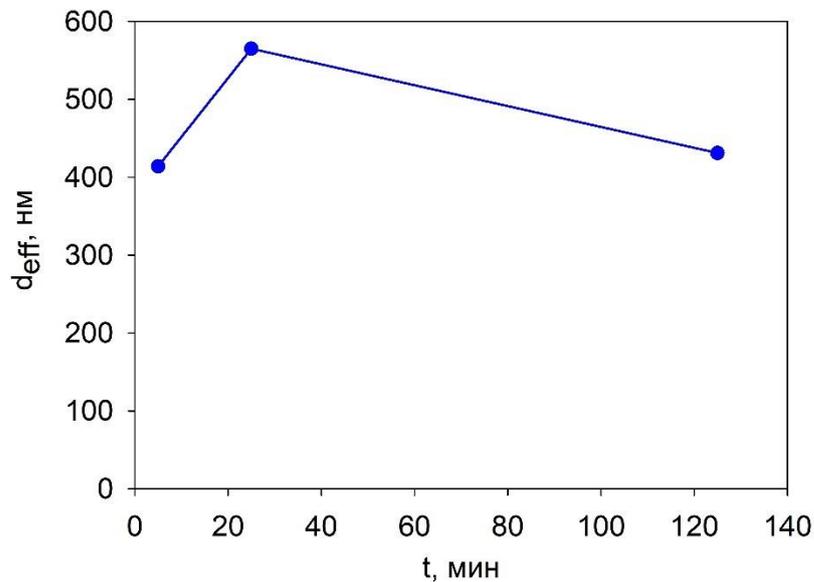
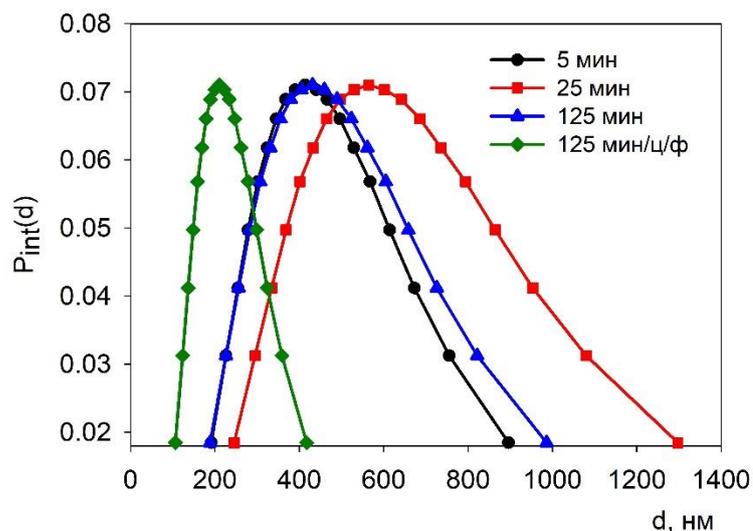


Рисунок 7.2 – Суспензия BCO: изменение эффективного гидродинамического диаметра агрегатов  $d_{эфф}$  при проведении УЗО в течение 5-125 мин

Как видно из рисунка 7.2, существенного изменения  $d_{эфф}$  не произошло: исходное значение 414 нм (5 мин УЗО) увеличилось до 565 нм (25 мин УЗО), далее произошло снижение до 431 нм (125 мин УЗО).



**Рисунок 7.3** – Унимодальные распределения агрегатов по интенсивности рассеяния в суспензии ВСО при различной длительности УЗО (5, 25, 125 мин) и центрифугировании 1500 об/мин, 3 мин.

Были получены унимодальные распределения агрегатов по интенсивности рассеяния в суспензии ВСО (**рисунок 7.3**). Значения параметра ширины распределения GSD составили: 1.60, 1.66 и 1.65 для времени УЗО 5, 25 и 125 мин, соответственно, что указывает на уширение распределения при проведении УЗО. Проведение центрифугирования позволило снизить  $d_{эфф}$  до 211 нм и сузить распределение агрегатов, для которого значение GSD составило 1.52 за счет удаления крупных агрегатов. Результаты определения фракционного состава суспензии ВСО представлены в **таблице 7.1**.

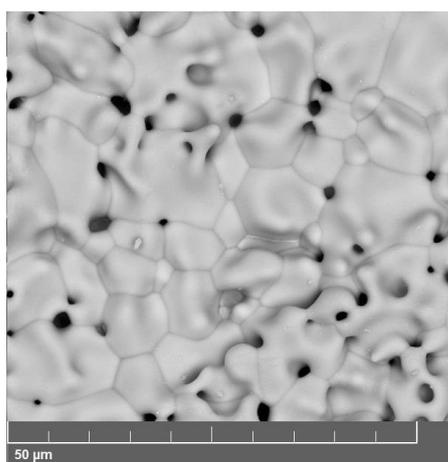
**Таблица 7.1** – Результаты определения фракционного состава суспензии ВСО при различной длительности УЗО и центрифугировании.

Обработка суспензии ВСО	Мелкая фракция		Крупная фракция	
	Средний размер, нм	Содержание, %	Средний размер, нм	Содержание, %
УЗО 5 мин	152	13	580	87
УЗО 25 мин	278	6	1116	94
УЗО 125 мин	197	4	773	96
УЗО 125 мин и центрифугирование 1500 об/мин, 3 мин	41	12	753	88

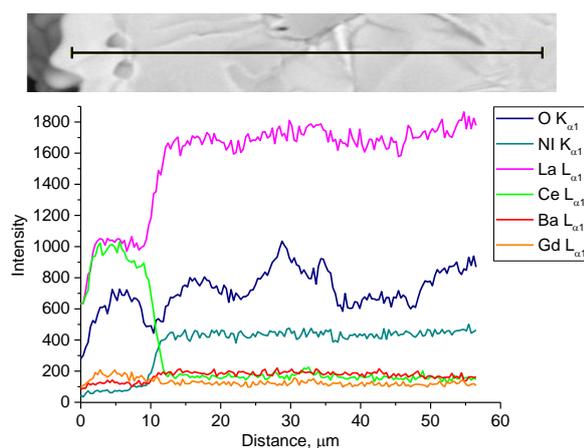
Как видно из [таблицы 7.1](#), фракционный состав суспензии ВСО при различной длительности УЗО в основном представлен крупной фракцией, содержание которой увеличивается, а средний размер увеличился с 580 нм (5 мин) до 1116 нм (25 мин), а далее снизился до 773 нм (125 мин). Центрифугирование незначительно изменило средний размер крупной фракции до 753 нм и её содержание – до 88 %, вместе с тем, появилась мелкая фракция со средним размером 41 нм (12 %).

### **Формирование и спекание покрытия ВСГCuO на катодной подложке LNO**

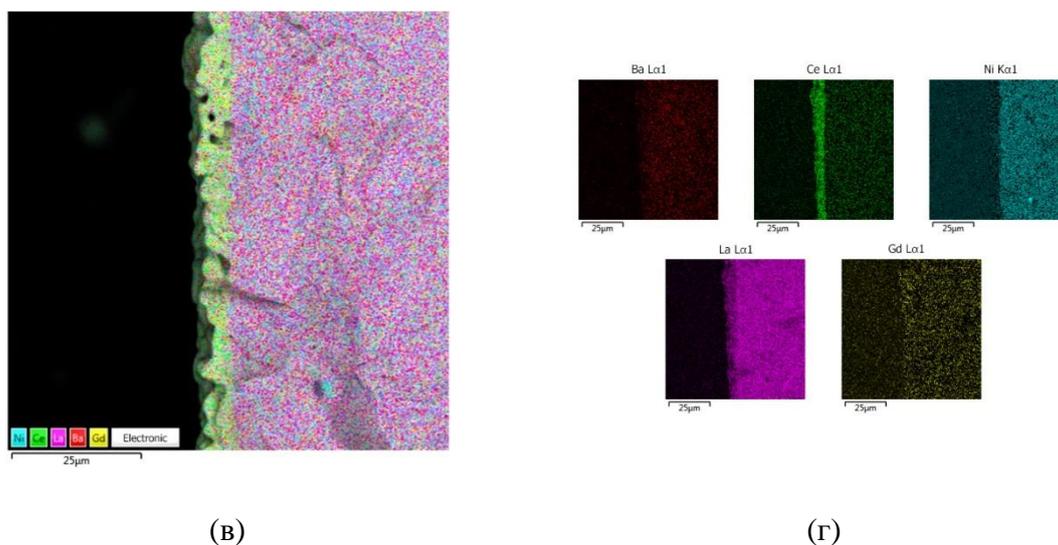
Циклическим ЭФО (6 циклов) при выполнении в каждом цикле процесса осаждения-спекания было получено покрытие массой  $3.7 \text{ мг/см}^2$  на катоде LNO, что соответствовало толщине спеченного покрытия 5.8 мкм (из расчета теоретической плотности ВСГCuO равной  $6.35 \text{ г/см}^3$ ). Образец при спекании был размещен на Pt подложке и сверху закрыт тиглем. Поверхность и поперечное сечение покрытия ВСГCuO после спекания при температуре  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ , 2 ч представлены на [рисунке 7.4](#). Отдельные участки покрытия были плотными, однако в покрытии присутствовали сквозные поры. Содержание бария в пленке ВСГCuO было близко к нулю по данным EDX-анализа ([рисунок 7.4б, в, г](#)), произошла частичная диффузия бария в подложку – содержание бария на границе раздела электролит/катод было близко к 0.8 ат. %. Отмечена значительная диффузия лантана (содержание La  $\sim 18 \text{ ат. \%}$ ) в пленку из подложки, никель в пленке не был обнаружен. Таким образом, спекание пленки ВСГCuO на подложке LNO привело к потере бария в спеченном покрытии – полученный образец был обозначен как Ва-дефицитный: ВСГCuO(def)/LNO.



(a)



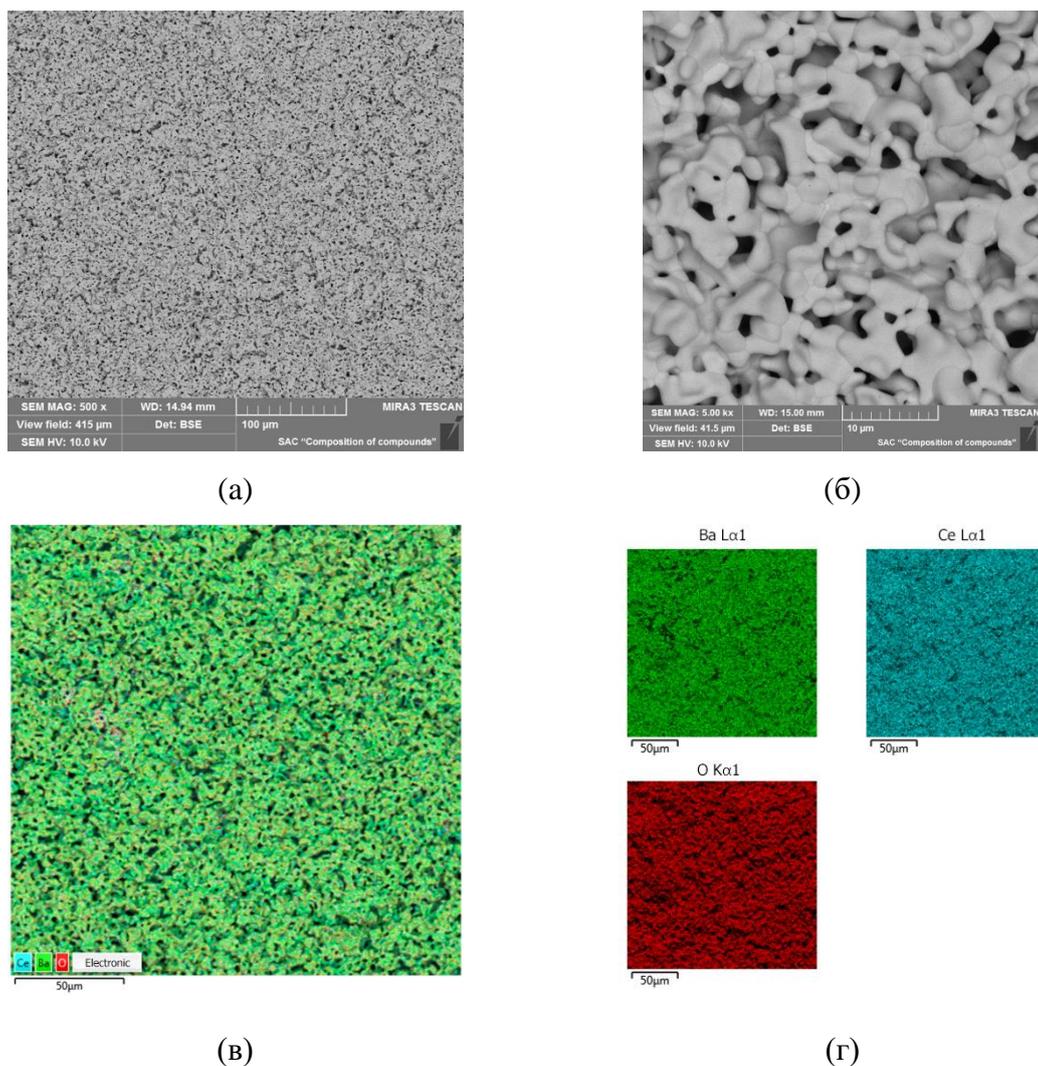
(б)



**Рисунок 7.4** – Покрытие BCGCuO на подложке LNO после спекания при температуре 1450 °С, 2 ч: (а) – СЭМ изображение поверхности; (б) – профиль распределения элементов в поперечном сечении; (в) – интегральная карта распределения элементов; (г) – индивидуальные карты элементов

#### ***Формирование защитного слоя BCO на поверхности покрытия BCGCuO на катодной подложке LNO***

На основании установленного факта потери бария в покрытии BCGCuO на катоде LNO при выполнении спекания, нами был рассмотрен следующий вариант – осаждение двухслойного покрытия BCO/BCGCuO на катоде LNO и формирование структуры BCO/BCGCuO/LNO согласно следующей схеме: первый слой BCGCuO был получен циклическим ЭФО за пять циклов осаждение-спекание при температуре промежуточного спекания 900 – 1350 °С и финальным спеканием при 1400 °С, 2 ч; второй слой BCO был получен на поверхности пленки BCGCuO по аналогичной схеме (5 циклов осаждение-спекание) и финально спечен при температуре 1450 °С, 2 ч. Масса двухслойного покрытия BCO/BCGCuO составляла 10.2 мг/см<sup>2</sup> при толщине ~11 мкм. На [рисунке 7.5](#) представлены СЭМ изображения поверхности спеченного покрытия BCO/BCGCuO и результаты EDX-анализа.

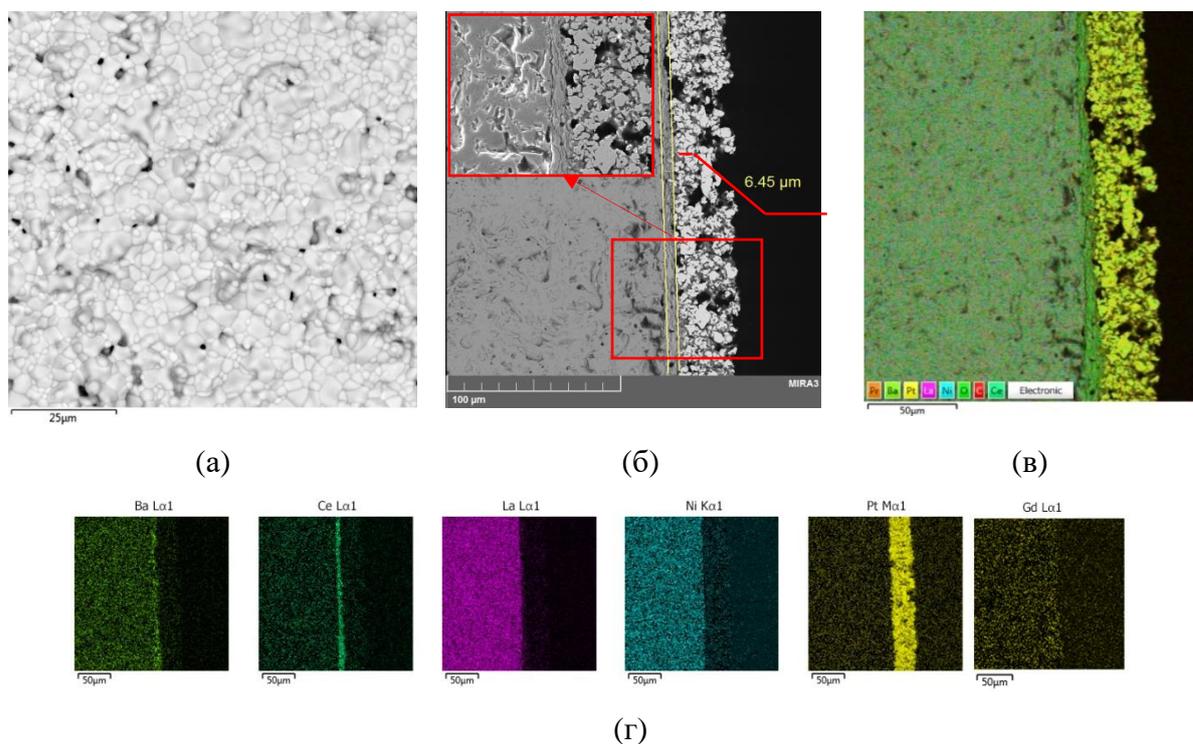


**Рисунок 7.5** – Изображение поверхности двухслойного покрытия ВСО/BCGCuO на катоде LNO после финального спекания при температуре 1450 °С, 2 ч: (а) – СЭМ изображение, х 500; (б) – СЭМ изображение, х 5000; (в) – интегральная карта элементов; (г) – индивидуальные карты элементов

Из [рисунка 7.5](#) видно, что покрытие ВСО/BCGCuO не спеклось, произошло образование цепочек спеченных зерен, разделенных крупными порами размером до 10 мкм. По данным EDX-анализа поверхность покрытия содержала только барий, церий и кислород ([рисунки 7.5г](#)), содержание бария на поверхности покрытия ВСО было близко к 20 ат. %, однако, диффузия Gd в верхний слой ВСО не наблюдалась, таким образом, на поверхности присутствовал недопированный церат бария после спекания.

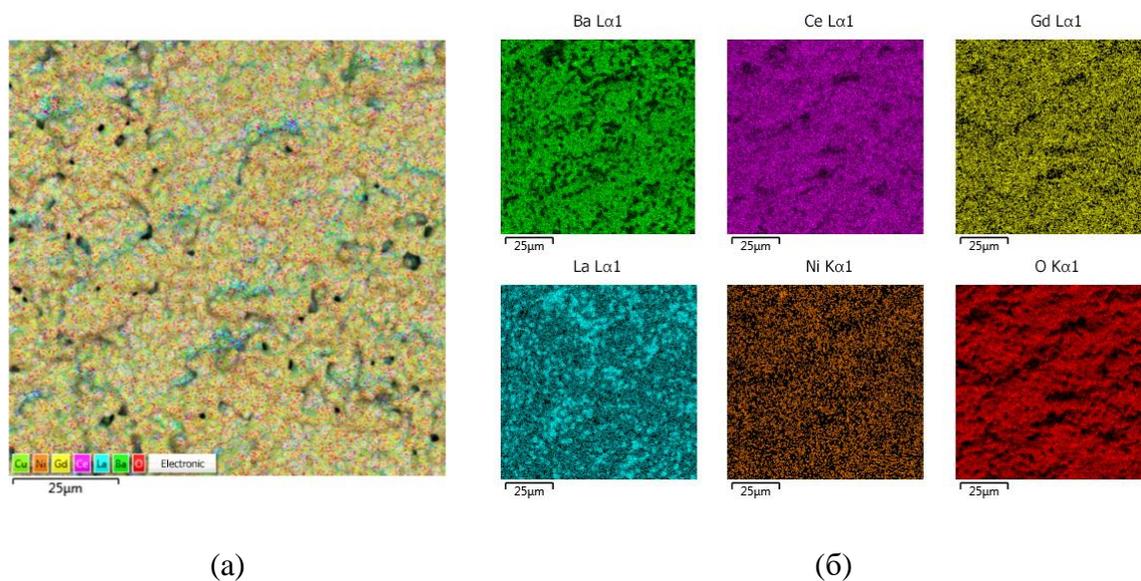
### **Формирование и спекание покрытия BCGCuO на модифицированной барием катодной подложке LBNO**

Нами был рассмотрен вариант формирования покрытия BCGCuO на барий-содержащем катоде LBNO, который служил объемным источником бария при спекании, для компенсации его потерь из пленки BCGCuO. Покрытие BCGCuO получали циклическим ЭФО (12 циклов) по схеме, описанной выше. Общее число циклов осаждение-спекание было выбрано, исходя из необходимости получения сплошного покрытия. После трех циклов ЭФО покрытие имело островковую структуру (масса  $1.2 \text{ мг/см}^2$  и толщина  $1.9 \text{ мкм}$ ). Важно отметить, что барий присутствовал в покрытии при такой малой его толщине. После увеличения числа циклов ЭФО до восьми ( $3.1 \text{ мг/см}^2$  при толщине  $4.9 \text{ мкм}$ ) сохранялась пористость покрытия (размер пор до  $7 \text{ мкм}$ ). Дальнейшее увеличение числа циклов до 12 сократило количество открытых пор на поверхности и увеличилась площадь спеченных участков (**рисунок 7.6**). После финального спекания при температуре  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ , 2 ч масса покрытия за 12 циклов составила  $4.2 \text{ мг/см}^2$  при толщине  $6.6 \text{ мкм}$ . По результатам электронной микроскопии покрытие BCGCuO было плотным (**рисунок 7.6**).



**Рисунок 7.6** – СЭМ изображение покрытия BCGCuO (12 циклов ЭФО) на подложке LBNO после финального спекания при температуре  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ , 2 ч: (а) – поверхность электролита BCGCuO; (б) – поперечное сечение структуры LBNO/BCGCuO/Pt; (в) – интегральная карта элементов в поперечном сечении; (г) – индивидуальные карты в поперечном сечении

Содержание бария на поверхности покрытия ВСГCuO было близко к номинальному ~ 19 ат. % (рисунок 7.7, таблица 7.2). Содержание La было незначительным в покрытии ВСГCuO (~1 ат. %), что отличается от состава покрытия, полученного на подложке LNO, в котором содержание La было ~ 20 ат. %, диффузия Ni в покрытие не произошла. Содержание Gd в покрытии уменьшилось относительно номинального состава.



**Рисунок 7.7** – Результаты EDX-анализа поверхности покрытия ВСГCuO (12 циклов) на катоде LBNO после финального спекания при температуре 1450 °С, 2 ч: (а) – интегральная карта; (б) – индивидуальные карты элементов.

**Таблица 7.2** – Усредненный элементный состав покрытия ВСГCuO на подложке LBNO после финального спекания при температуре 1450 °С.

Содержание, ат. %	O	Ni	Cu	Ba	La	Ce	Gd
Среднее значение	63	0	0	19	1.2	16	0.7
Стандартное отклонение	4	0	0	2	0.3	1.5	0.1
Номинальный состав ВСГCuO	60	0	0.2	20	0	17.8	2

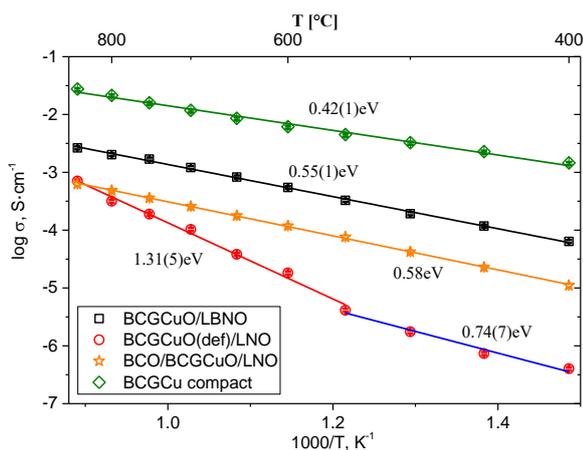
Было показано, что применение подложек LBNO может быть эффективным способом для получения покрытий толщиной менее 10 мкм протонпроводящего электролита ВСГCuO с

точки зрения сохранения бария, и катионным составом с близком к номинальному составу содержанием.

### Электрические свойства полученных покрытий на основе BCGCuO

Были изготовлены следующие полуэлементы Pt/BCGCuO(def)/LNO/Pt, Pt/BCO/BCGCuO/LNO/Pt, Pt/BCGCuO/LBNO/Pt нанесением Pt электродов площадью  $0.3 \text{ см}^2$ , которые были активированы раствором нитрата празеодима. Припекание Pt электродов проводили при температуре  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ч. Сборка полуэлементов и измерение электропроводности было проведено в ИВТЭ УрО РАН м.н.с. А.А. Кольчугиным. Для определения электропроводности применяли метод импедансной спектроскопии при проведении измерений в диапазоне температур  $400\text{-}850 \text{ }^\circ\text{C}$ . Измерение электропроводности объемных образцов BCGCuO, LNO и LBNO (спечены при  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ , 5 ч, плотность 92-94 % от теор.) было проведено на постоянном токе по 4-проводной схеме с применением Pt проводников диаметром 0.2 мм в качестве потенциальных и токовых электродов. При определении сопротивления покрытий проводили вычитание сопротивления подложки из измеренного значения сопротивления образца.

На [рисунке 7.8](#) представлены температурные зависимости электропроводности электролитных покрытий в составе ячеек Pt/BCGCuO(def)/LNO/Pt, Pt/BCO/BCGCuO/LNO/Pt, Pt/BCGCuO/LBNO/Pt при проведении измерений на воздухе, в сравнении с проводимостью объемного образца BCGCuO.



**Рисунок 7.8** – Температурные зависимости проводимости покрытий на основе BCGCuO на подложках LNO и LBNO: BCGCuO(def)/LNO, BCO/BCGCuO/LNO, BCGCuO/LBNO в сравнении с объемным образцом BCGCuO

Ва-дефицитная пленка  $\text{BCG}\text{CuO}(\text{def})$  имеет низкое значение электропроводности по сравнению с другими образцами и высокое значение энергии активации 1.31 эВ в высокотемпературной области и 0.74 эВ в низкотемпературной области (рисунок 7.8). Пленка двухслойного электролита  $\text{BCG}\text{CuO}/\text{BCO}$  на LNO и пленка  $\text{BCG}\text{CuO}$  на LBNO имеют близкие энергии активации: 0.58 эВ и 0.55 эВ, соответственно. Однако проводимость двухслойного электролита  $\text{BCG}\text{CuO}/\text{BCO}$  (0.12 мСм/см при 600 °С) лежит ниже по сравнению с пленкой  $\text{BCG}\text{CuO}$  на катоде LBNO, ввиду пористого характера защитного слоя BCO и отсутствия в нем допирования, а также значительной диффузии La (~20 ат. %). Пленка  $\text{BCG}\text{CuO}$  на катоде LBNO имела более низкое значение проводимости (0.55 мСм/см при 600 °С) и более высокую энергию активации (0.55 эВ) по сравнению с компактным образцом  $\text{BCG}\text{CuO}$  (6.2 мСм/см при 600 °С; 0.42 эВ). Снижение проводимости пленки  $\text{BCG}\text{CuO}$  на катоде LBNO может быть связано с небольшим уменьшением содержания бария и гадолиния относительно номинального, а также диффузией лантана из подложки (таблица 7.2) [324, 325]. Проведенные нами исследования показали, что может быть применен метод модификации подложек, а также создание на их поверхности функциональных слоев, состав которых должен быть подобран с точки зрения совместимости с электролитом при совместном спекании в условиях возникновения диффузии компонентов и частичного испарения бария из протонпроводящего электролита.

#### ***Формирование покрытий с использованием микроразмерных частиц $\text{BCG}\text{CuO}$ при осаждении на пористых катодных подложках***

Дальнейшее развитие исследований способов формирования электролитных покрытий  $\text{BCG}\text{CuO}$  было проведено нами на несущих пористых катодных подложках LNFO, LNFO с функциональным слоем LBNO (LNFO/LBNO) и однослойных LBNO подложках. Основная трудность была связана, как отмечено выше, с испарением и перераспределением бария из электролита в подложку. Пористый характер подложки усложняет формирование сплошного слоя электролита методом ЭФО, а также влияет на спекаемость покрытия. Важным фактором является сохранение пористой структуры катодной подложки при высокотемпературном спекании электролита. С точки зрения технологической реализации, применение циклического ЭФО с использованием центрифугированных суспензий с полимерным модификатором БМК-5 создает как возможности получения сплошных покрытий, так и затрудняет получение покрытий толщиной более 10 мкм, поскольку в этом случае требуется значительное число циклов (более 12). Поэтому на следующем этапе работы нами была проведена адаптация метода ЭФО с применением суспензии микроразмерных частиц  $\text{BCG}\text{CuO}$ , в которую был введен

молекулярный йод, а полимерный модификатор не добавлялся. Приготовленные суспензии не подвергали центрифугированию, а использовали только УЗО [326].

Применяемый порошок микроразмерных частиц  $\text{BCG}\text{CuO}$  получен к.х.н. Журавлевым В.Д., ИХТТ УрО РАН. Характеризация суспензий  $\text{BCG}\text{CuO}$  была описана нами в [Главе 4](#). Применяемые в работе порошки электродных материалов были синтезированы в ИВТЭ УрО РАН. Для катодных подложек был применен порошок  $\text{LNFOp}$ , полученный модифицированным методом Печини. Исходные реагенты  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99 %),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (99 %) и  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99 %) растворяли в дистиллированной воде, затем добавляли лимонную кислоту и этиленгликоль. Смесь нагревали, выпаривали с дальнейшим её воспламенением и разложением при температуре 450 °С. Полученный продукт отжигали при температуре 900 °С, 8 ч и 1180 °С, 8 ч с промежуточным и финальным помолом в планетарной мельнице стальными шарами в среде изопропилового спирта. Порошок  $\text{LBNOnc}$ , который применяли для формирования функционального подслоя на пористой подложке  $\text{LNFO}$ , был получен методом горения из растворов. Исходные реагенты для синтеза порошка  $\text{LBNOnc}$ :  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99 %),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99%) и  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (99.9 %) растворяли в дистиллированной воде, добавляли лимонную кислоту. Значение pH регулировали добавлением раствора аммиака 10 %  $\text{NH}_4\text{OH}$  до значения равного 8. Затем раствор перемешивали и нагревали до 200 °С, проводили выпаривание с последующим воспламенением. Продукт горения перемалывали и отжигали при 700 °С. Затем полученный порошок перемалывали в планетарной мельнице 1 ч и проводили финальный синтез при температуре 1100 °С, 5 ч. После финального отжига порошок дополнительно перемалывали 1 ч. Для прессования несущих катодных подложек были использованы порошки  $\text{LBNOss}$  и  $\text{LNFOss}$ , полученные твердофазным методом синтеза с использованием оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99.99 %),  $\text{NiO}$  (99 %),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99 %) и карбоната бария  $\text{BaCO}_3$  (99 %), взятых в стехиометрическом соотношении. Исходные компоненты были смешаны и перемолоты в планетарной мельнице 1 ч, отожжены при температурах 1150 °С, 2 ч и 1250 °С, 5 ч с промежуточным помолом 1 ч. После финального синтеза порошки были перемолоты 1 ч. Обобщенные данные по всем порошкам представлены в [таблице 7.3](#). Были изготовлены пористые катодные подложки прессованием порошков  $\text{LNFOss}$ ,  $\text{LNFOp}$  и  $\text{LBNOss}$  с добавлением графита в качестве порообразователя (20 масс. %). Порошки были перемолоты с графитом в среде изопропанола (30 мин), высушены и спрессованы с добавлением ПВБ при давлении 300 МПа с последующим спеканием при температуре 1400 °С, 2 ч. Пористость спеченных подложек составляла 50 %, 27 % и 28 % для  $\text{LNFOss}$ ,  $\text{LNFOp}$  и  $\text{LBNOss}$ , соответственно.

Таблица 7.3 – Результаты характеристики порошков катодных материалов  $\text{LBNO}_{\text{ss}}$ ,  $\text{LBNO}_{\text{nc}}$ ,  $\text{LNFO}_{\text{p}}$  и  $\text{LNFO}_{\text{ss}}$  и порошка электролита  $\text{BCGCuO}$

Порошок	Метод синтеза	Обозначение	Данные РФА	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г (после финального помола)
Электролит $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}$ $\text{O}_{3-\delta}$	Метод горения из растворов	$\text{BCGCuO}$	Орторомбическая структура (Pmcn) $a = 8.7929(21) \text{ \AA}$ $b = 6.2333(13) \text{ \AA}$ $c = 6.2197(9) \text{ \AA}$	3.01(7)
Катод $\text{La}_{1.7}\text{Ba}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$	Твердофазный синтез	$\text{LBNO}_{\text{ss}}$	Тетрагональная структура (I4/mmm) $a = 3.8466(5) \text{ \AA}$ $c = 12.7985(21) \text{ \AA}$	1.60(2)
	Метод горения из растворов	$\text{LBNO}_{\text{nc}}$	Тетрагональная структура (I4/mmm) $a = 3.8582(4) \text{ \AA}$ $c = 12.8378(37) \text{ \AA}$	2.21(6)
Катод $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$	Модифицирова нный метод Печини	$\text{LNFO}_{\text{p}}$	Ромбоэдрическая структура (R-3c) $a = 5.5053(13) \text{ \AA}$ $b = 5.5053(13) \text{ \AA}$ $c = 13.2727(31) \text{ \AA}$	6.50(13) (исходная) 1.06(2) (после отжига при 1180 °C)
	Твердофазный синтез	$\text{LNFO}_{\text{ss}}$	Ромбоэдрическая структура (R-3c) $a = 5.5062(12) \text{ \AA}$ $b = 5.5062(12) \text{ \AA}$ $c = 13.2501(31) \text{ \AA}$	1.50(3)

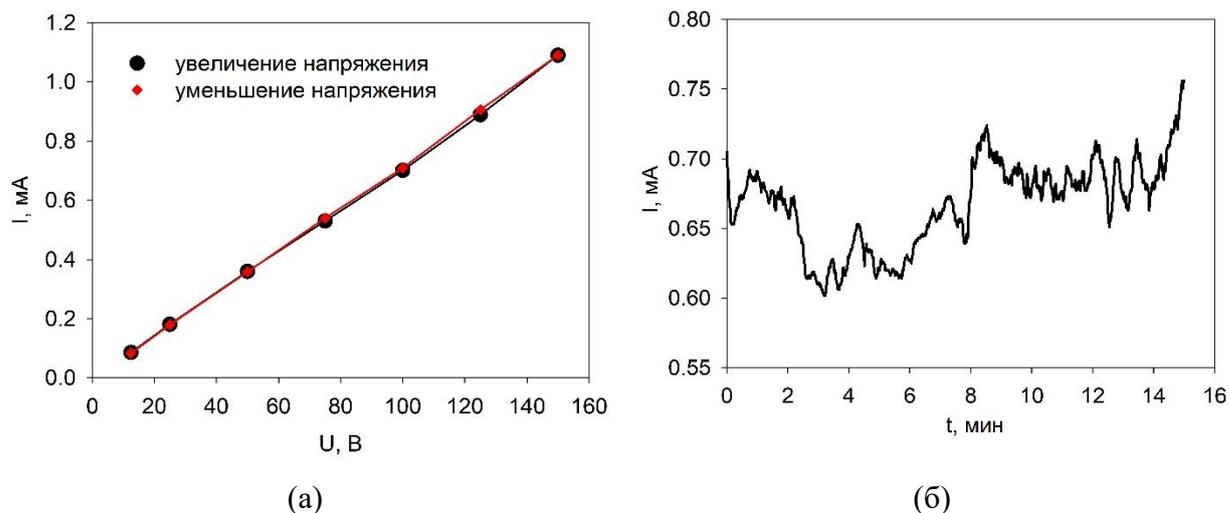
Подложки перед проведением ЭФО были шлифованы, очищены в УЗО ванне в среде изопропилового спирта, затем отожжены при температуре 900 °С, 1 ч.

Для формирования функционального подслоя LBNOnc суспензия была приготовлена в изопропанолем с концентрацией 10 г/л с добавлением молекулярного йода (0.4 г/л). Добавление йода проводили следующим образом: кристаллы молекулярного йода растворяли в 100 мкл ацетилацетона и добавляли к суспензии порошка в изопропанолем. Молекулярный йод в суспензию был добавлен в качестве зарядового агента для повышения эффективности осаждения за счет увеличения проводимости суспензии [165]. Концентрация йода была выбрана в соответствии с экспериментальными данными публикаций [164, 166]. Суспензию порошка BCGCuO готовили в смешанной среде изопропанол/ацетилацетон (70/30 об. %) с концентрацией 10 г/л с добавлением йода (0.4 г/л).

#### ***Формирование функционального слоя LBNOnc на пористых катодных подложках LNFOss и LNFOp методом ЭФО***

Были проведены предварительные эксперименты по осаждению LBNOnc на модельном электроде Ni-фольге для выявления зависимости осажденной массы, однородности и сплошности покрытия от режимов осаждения для последующего получения толщины покрытия ~10 мкм. Проводили варьирование напряжения в диапазоне 20-100 В и время осаждения от 1 до 5 мин. Были проведены измерения ВАХ и зависимости тока от времени при постоянном напряжении 100 В (рисунок 7.9). Было установлено, что значение тока линейно зависит от напряжения в диапазоне от 12 до 150 В. Таким образом, сопротивление ячейки ЭФО и суспензии не зависело от напряжения, что соответствовало постоянной электрофоретической подвижности частиц. Гистерезиса ВАХ при повышении и понижении напряжения на ячейке ЭФО также не было обнаружено. Во время осаждения при постоянном напряжении 100 В, значение тока испытывало хаотические флуктуации величиной ~ 10 % от среднего значения с общей тенденцией роста (рисунок 7.9б). Можно сделать вывод, что в течение времени осаждения 15 мин обеднение суспензии и рост сопротивления осадка не оказали заметного влияния на значение тока, тем самым, можно предполагать, что процесс переноса заряда при ЭФО осуществляется ионами в суспензии [327, 328].

Необходимо отметить, что в суспензии LBNOnc осаждение не происходило без добавления йода. Добавление йода инициировало процесс ЭФО за счет генерации протонов в суспензии при реакции йода с ацетилацетоном, что увеличило проводимость в суспензии и могло повлиять на зарядовое состояние диспергированных частиц.



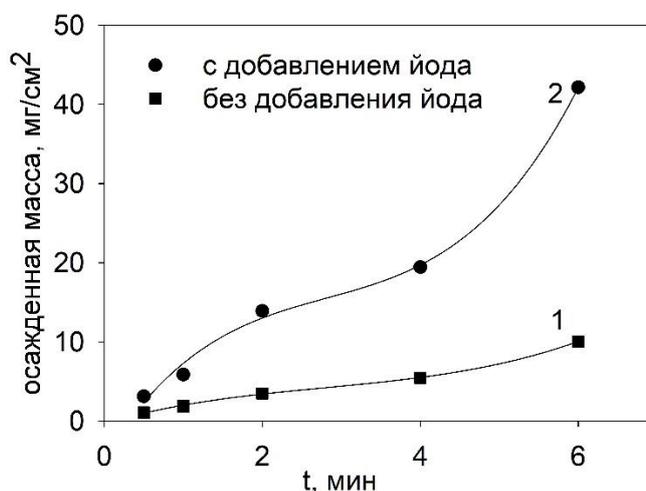
**Рисунок 7.9** – Вольтамперные характеристики при повышении и понижении напряжения на ячейке ЭФО в диапазоне 12-150 В (а); зависимость силы тока от времени при постоянном напряжении 100 В (б), полученные при ЭФО на Ni-фольге из суспензии LBNOnc (10 г/л) в изопропанолe с добавлением йода (0.4 г/л)

Согласно экспериментальным данным по ЭФО на Ni-фольге был выбран режим осаждения при постоянном напряжении 100 В, 2 мин для получения массы покрытия 8-10 мг/см<sup>2</sup> и толщины ~10 мкм. Значение тока при осаждении (100 В, 2 мин) слоя LBNOnc на подложках LNFOp и LNFOss отличалось, и составило 6.92 и 6.00 мА, соответственно. Полученная масса покрытий LBNOnc на подложках LNFOp и LNFOss составила 8.1 и 3.5 мг/см<sup>2</sup>, соответственно. Снижение осажденной массы на подложках LNFOss можно связать с их меньшей электрической проводимостью и большей пористостью. Полученный функциональный слой LBNOnc на подложках LNFOp и LNFOss был спечен при температуре 1350 °С, 1 ч.

#### ***Выявление закономерностей осаждения из суспензии микроразмерных частиц BCGCuO (с добавлением йода и без применения центрифугирования и полимерного модификатора БМК-5) на Ni-фольге***

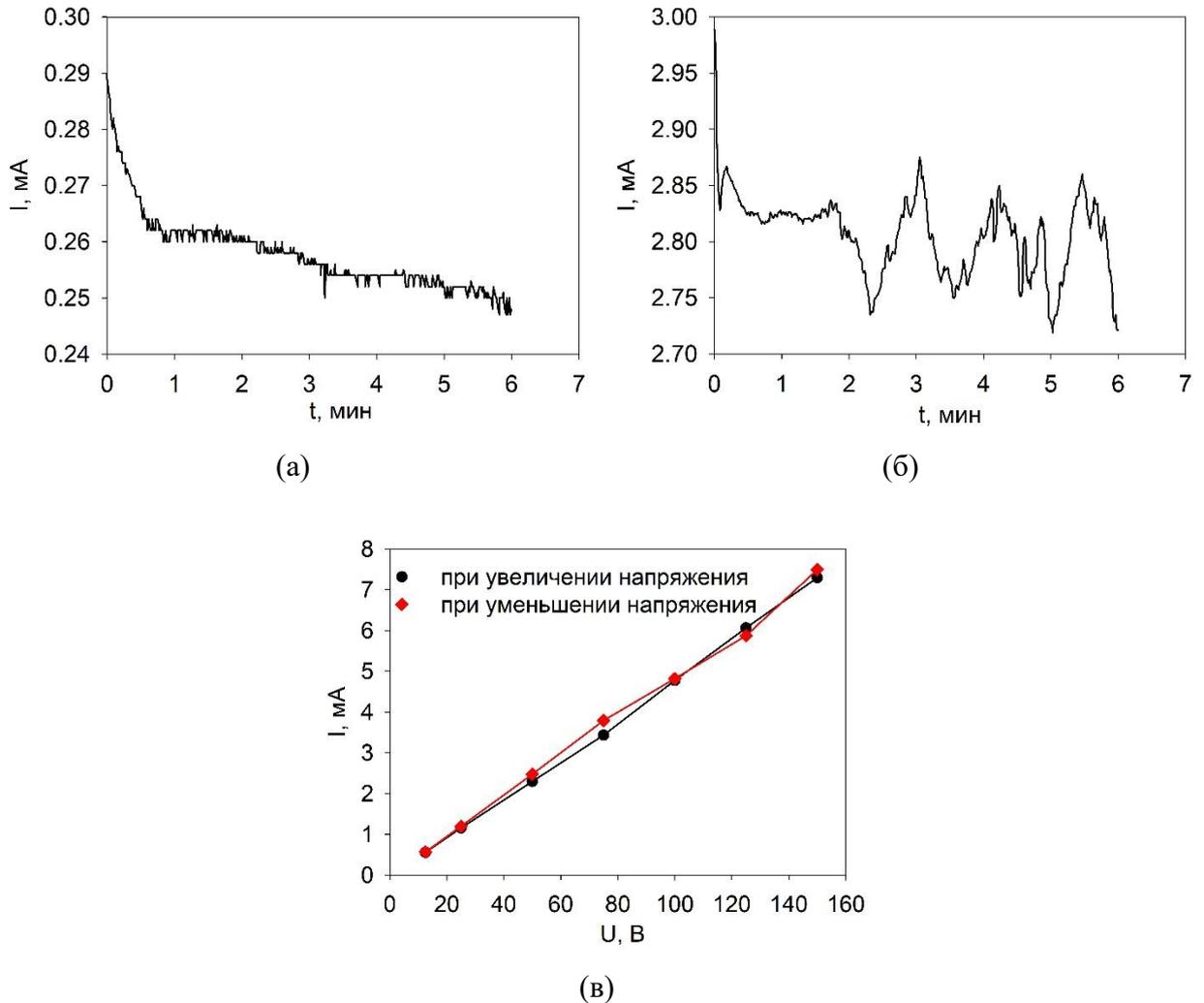
Ранее выявленные закономерности ЭФО из центрифугированной суспензии показали необходимость многократного повторения циклов осаждение-спекание для формирования сплошного покрытия, например, для толщины ~6 мкм BCGCuO потребовалось провести 12 циклов ЭФО [317]. Проведение значительного числа циклов ЭФО усложняет технологию создания покрытий, особенно, на пористых подложках, поэтому мы перешли к проведению ЭФО из не центрифугированной суспензии. Наличие в

этом случае в суспензии крупных агрегатов (фракционный состав: мелкие агрегаты - 370 нм (19 %), крупные агрегаты – 1639 нм (81 %)) позволяет избежать трещин при сушке полученного покрытия, тем самым, при приготовлении суспензии не требуется внесение в неё полимерного модификатора. Эффективность осаждения из исходной суспензии ВСGSuO была увеличена добавлением молекулярного йода. Оптимальные режимы были определены по результатам тестового осаждения на Ni-фольге из суспензии 10 г/л ВСGSuO в среде изопропанол/ацетилацетон (70/30 об. %). На [рисунке 7.10](#) представлены зависимости осажденной массы от времени при постоянном напряжении 80 В для исходной суспензии ВСGSuO (кривая 1) и суспензии ВСGSuO с добавлением йода с концентрацией 0.4 г/л (кривая 2). Как видно из [рисунка 7.10](#), добавление йода значительно увеличивает осажденную массу, полученная зависимость массы от времени имеет нелинейный характер.



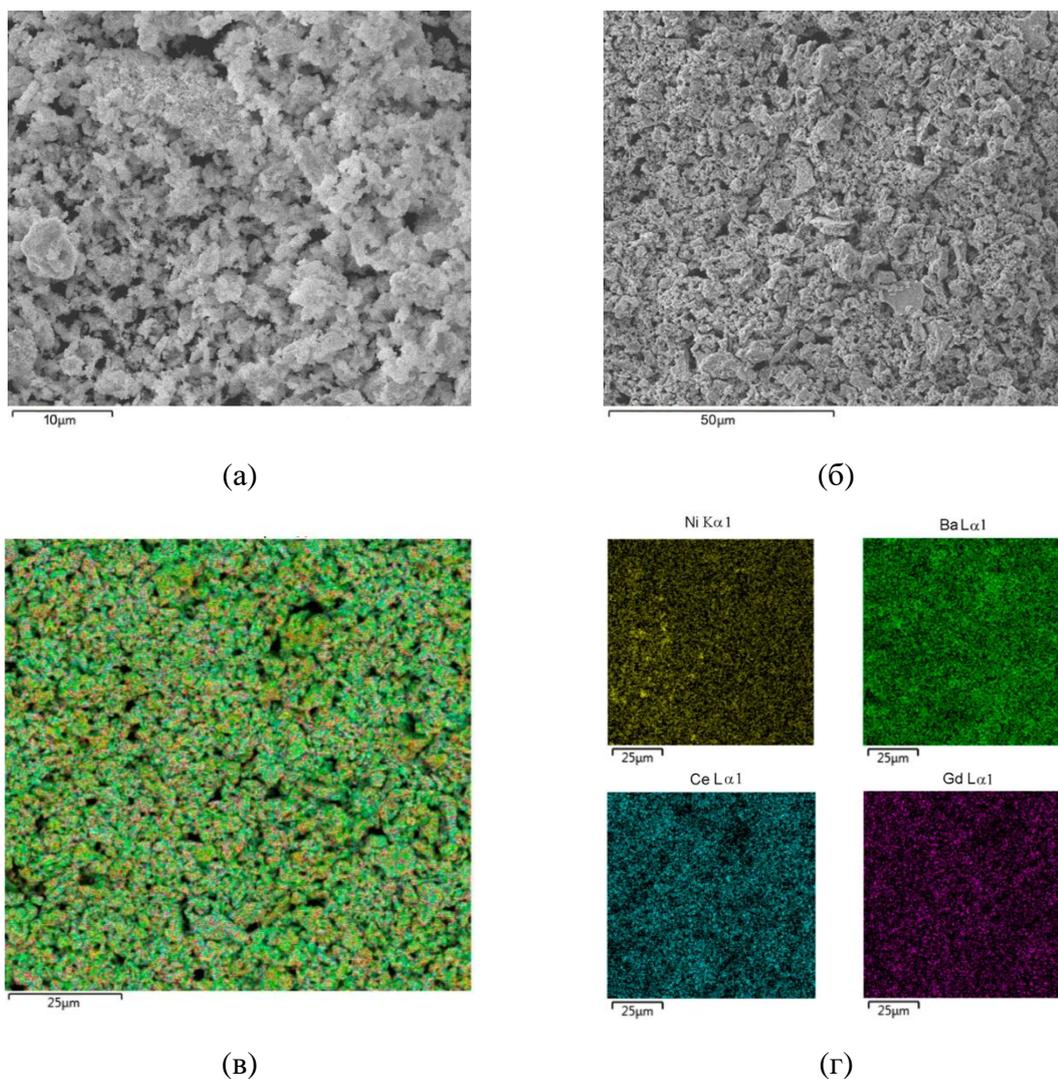
[Рисунок 7.10](#) – Зависимости осажденной массы ВСGSuO при ЭФО на Ni-фольге при постоянном напряжении 80 В из суспензии без добавления йода (кривая 1) и с добавлением йода (кривая 2)

Зависимости тока от времени при постоянном напряжении 80 В на ячейке ЭФО при осаждении из исходной суспензии ВСGSuO, а также с добавлением йода представлены на [рисунке 7.11а, б](#). Для исходной суспензии без добавления йода существует тенденция к снижению значения тока со временем, тогда как, в суспензии с добавлением йода среднее значение тока не имеет тенденции к увеличению или уменьшению, однако, наблюдались случайные флуктуации (~6 %) значения тока вокруг среднего. Необходимо отметить, что значение тока в суспензии с добавлением йода значительно увеличилось (~ в 10 раз) относительно тока при ЭФО в базовой суспензии. Вольтамперные характеристики ячейки ЭФО с модифицированной йодом суспензии имели незначительную нелинейность и гистерезис при повышении и понижении напряжения на ячейке ЭФО ([рисунком 7.11в](#)).



**Рисунок 7.11** – Кинетика изменения тока со временем при ЭФО (80 В) из суспензии 10 г/л VCGCuO без добавления йода (а); с добавлением йода (б); ВАХ при увеличении и уменьшении напряжения на ячейке ЭФО в суспензии VCGCuO с добавлением йода 0.4 г/л (в)

На [рисунке 7.12](#) представлена СЭМ изображение поверхности покрытия VCGCuO на Ni-фольге из суспензии с добавлением йода, полученное покрытие было высушено и отожжено при температуре 600 °С, 1 ч. Как видно из [рисунка 7.12](#), поверхность покрытия является пористой, однако, не содержит трещин и разрывов, морфология покрытия соответствует морфологии исходного порошка. По данным EDX-анализа, покрытие VCGCuO после отжига при 600 °С не содержало йода, в составе покрытия отмечено присутствие никеля, что соответствует наличию Ni в подложке.

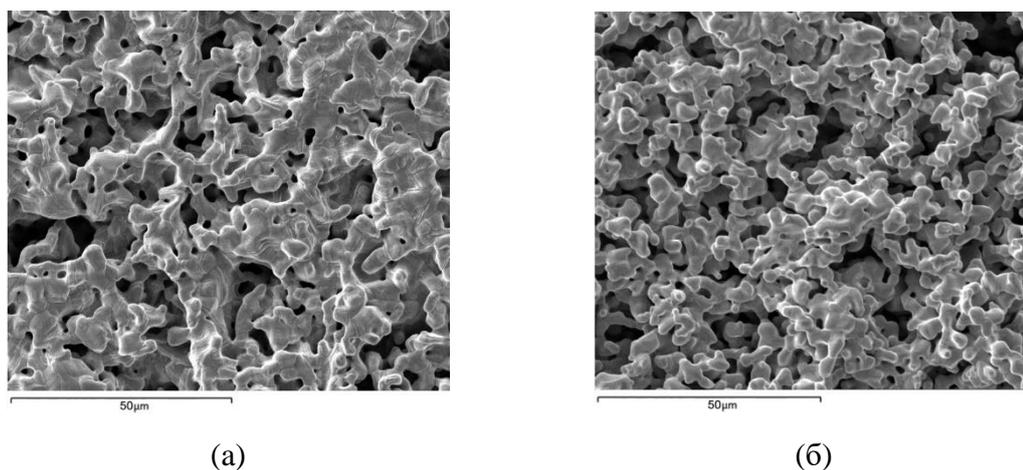


**Рисунок 7.12** – СЭМ изображение порошка BCGCuO (а); СЭМ изображение покрытия BCGCuO на Ni-фольге после отжига при температуре 600 °С, 1 ч (б); интегральная карта распределения элементов в покрытии BCGCuO (в); индивидуальные карты элементов в покрытии BCGCuO (г)

### ***Формирование электролита BCGCuO на катодной подложке LNFO с подслоем LBNOnc***

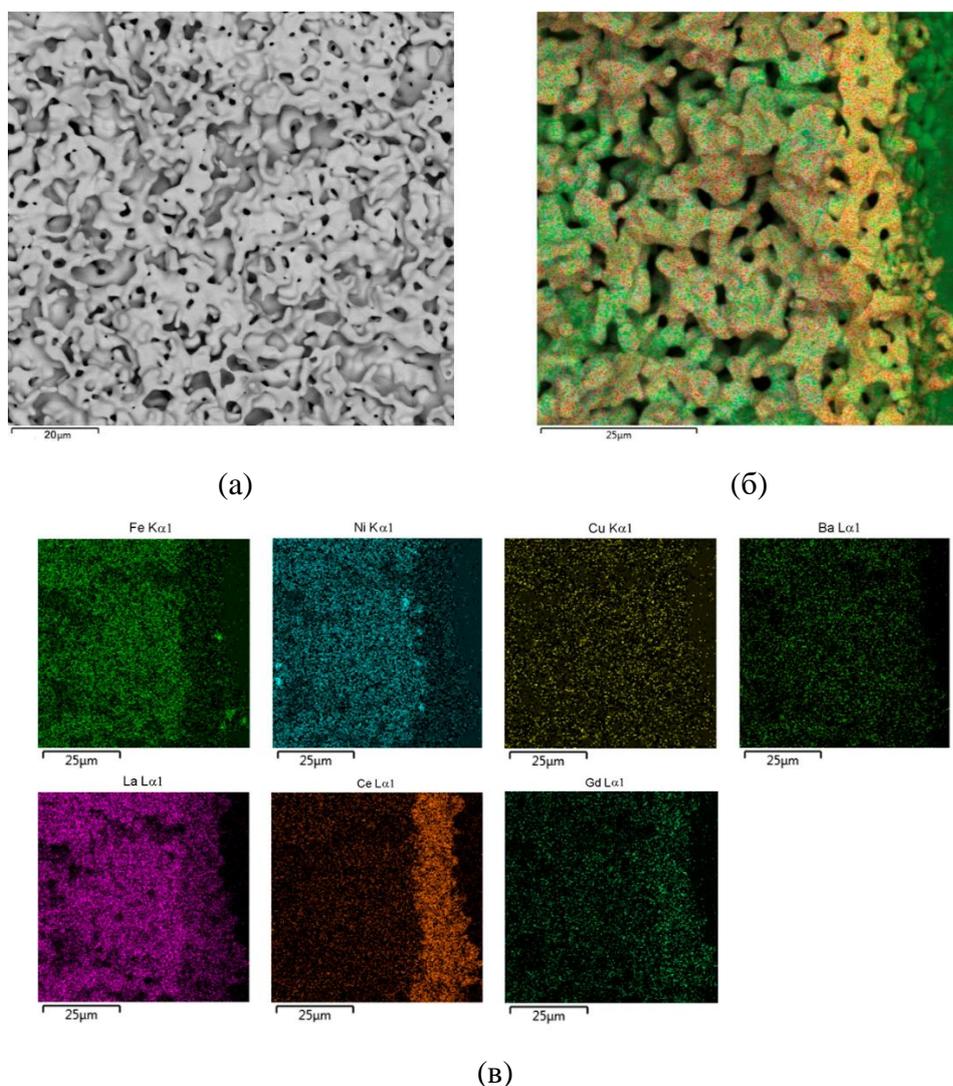
По результатам предварительных экспериментов по осаждению BCGCuO на Ni-фольге был выбран режим ЭФО (напряжение 80 В, 1 мин) для получения слоя электролита BCGCuO толщиной ~10 мкм на подложках LNFO с подслоем LBNO: LBNOnc/LNFO<sub>p</sub> и LBNOnc/LNFO<sub>ss</sub>. При осаждении BCGCuO на подложке LBNOnc/LNFO<sub>p</sub> осажденная масса составила 4.5 мг/см<sup>2</sup> (толщина 7 мкм), ток осаждения составлял 5.84 мА; при осаждении BCGCuO на подложку LBNOnc/LNFO<sub>ss</sub> осажденная массы была меньше – 1.3 мг/см<sup>2</sup> (толщина 2 мкм) при токе осаждения 6.38 мА. Спекание полученных образцов BCGCuO/LBNOnc/LNFO<sub>p</sub> и BCGCuO/LBNOnc/LNFO<sub>ss</sub> проводили при температуре 1350

°С, 1 ч. На образце BCGCuO/LBNOnc/LNFOss были проведены повторно циклы осаждение-спекание в тех же условиях для увеличения толщины электролита BCGCuO до 7 мкм ( $4.5 \text{ мг/см}^2$ ). Финальное спекание образцов BCGCuO/LBNOnc/LNFO<sub>P</sub> и BCGCuO/LBNOnc/LNFOss проводили при температуре 1450 °С, 2 ч. Усадка пористых подложек LNFO<sub>P</sub> and LNFOss после спекания составила 0.84 % и 2.29 %, соответственно, пористая структура подложек сохранилась (рисунок 7.13).



**Рисунок 7.13** – СЭМ изображения оборотной стороны пористых подложек после спекания слоя электролита BCGCuO (1450 °С, 2 ч): (а) - подложка LNFO<sub>P</sub> в образце BCGCuO/LBNOnc/LNFO<sub>P</sub>; (б) - подложка LNFOss в образце BCGCuO/LBNOnc/LNFOss

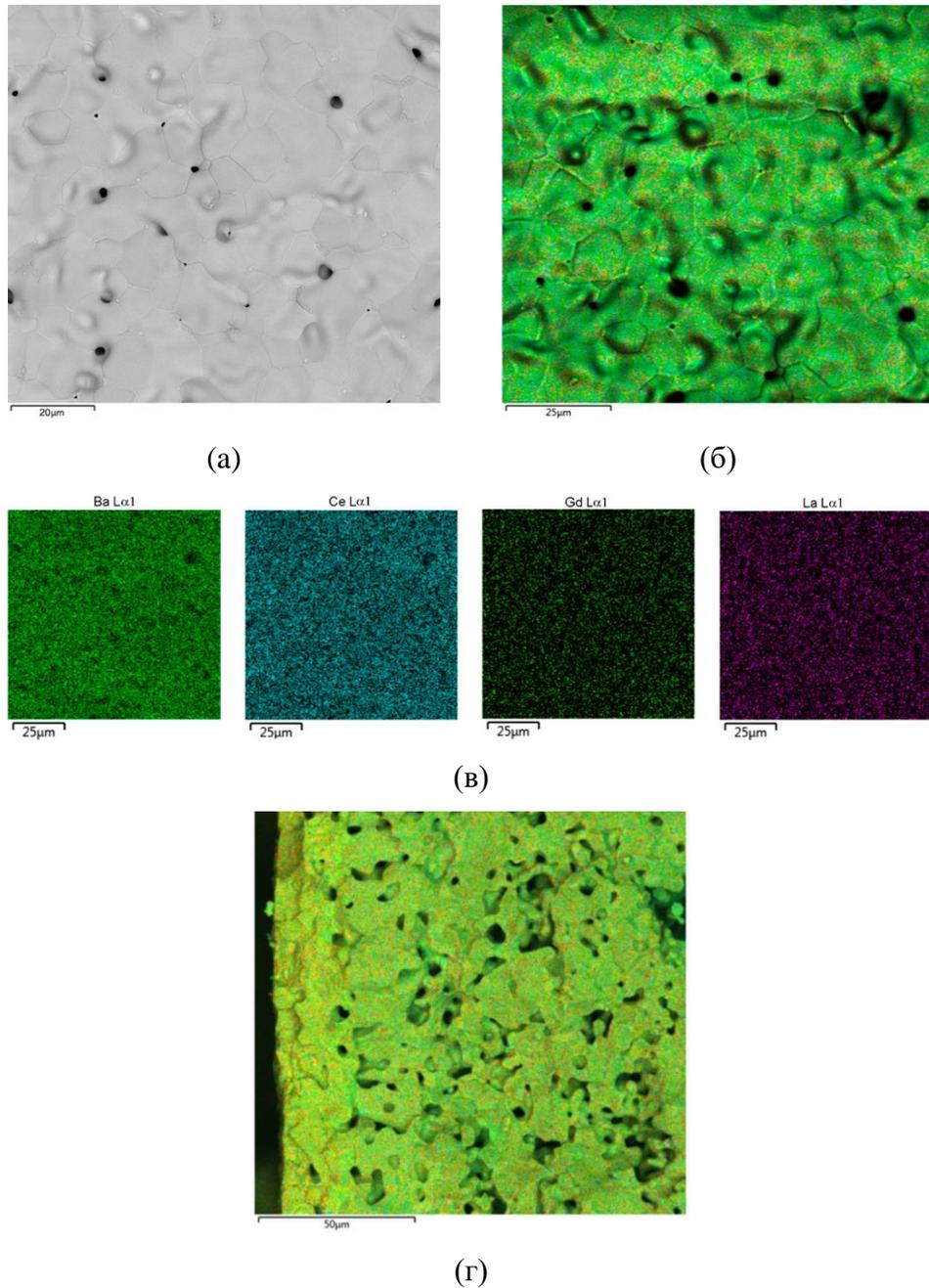
После спекания слоя электролита BCGCuO толщиной 7 мкм на подложках LBNOnc/LNFO<sub>P</sub> и LBNOnc/LNFOss при температуре 1450 °С в составе полученного покрытия барий не был обнаружен. Было проведено увеличение толщины покрытия BCGCuO до 10-12 мкм за три цикла ЭФО, однако это не позволило исключить испарения бария. Полученное покрытие BCGCuO/LBNOnc/LNFOss (рисунок 7.14) характеризовалось наличием цепочек спеченных зерен с крупными порами между ними. При спекании происходило испарение бария и его частичное перераспределение между электролитом и подложкой. Отмечена диффузия лантана из подложки в слой электролита.



**Рисунок 7.14** – СЭМ изображение образца полуячейки BCGCuO/LBNOnc/LNFOss после циклического ЭФО (3 цикла): (а) – поверхность слоя электролита BCGCuO; (б) – интегральная карта распределения элементов в поперечном сечении; (в) – индивидуальные карты элементов

Было проведено дальнейшее увеличение толщины слоя электролита BCGCuO до 21 мкм на полуячейке BCGCuO/LBNOnc/LNFO<sub>r</sub> путем проведения дополнительных трех циклов ЭФО-спекание. Промежуточное спекание проводили при температурах 1200 °С, 2 ч и 1350 °С, 2 ч, финальное спекание – при температуре 1450 °С, 2 ч. Для снижения испарения бария спекание проводили с насыпкой порошка BaCO<sub>3</sub>. Полученное покрытие после финального спекания содержало барий в количестве, близком к номинальному (17 ат. %), по данным EDX-анализа. Таким образом, на образце полуячейки BCGCuO/LBNOnc/LNFO<sub>r</sub> была получено спеченное пленка BCGCuO с малым количеством закрытых пор на поверхности (**рисунок 7.15**), в отличие от пористого барий-дефицитного покрытия (**рисунок 7.14**). Увеличение толщины электролита BCGCuO до 21 мкм на образце полуячейки

BCGCuO/LBNOnc/LNFO<sub>p</sub> позволило сохранить барий в его составе, что подтверждается данными EDX-анализа. Произошла диффузия La (~1.2 ат. %) в пленку электролита, а также снижение содержания Gd до 0.7 ат. %, аналогично составу пленки BCGCuO на плотном катоде LBNOss (таблица 7.2) [317].



**Рисунок 7.15** – СЭМ изображение полуячейки BCGCuO/LBNOnc/LNFO<sub>p</sub> после 5 циклов ЭФО (толщина BCGCuO - 21 мкм): (а) – поверхность слоя электролита BCGCuO; (б) – интегральная карта распределения элементов на поверхности; (в) – индивидуальные карты элементов на поверхности; (г) – интегральная карта в поперечном сечении

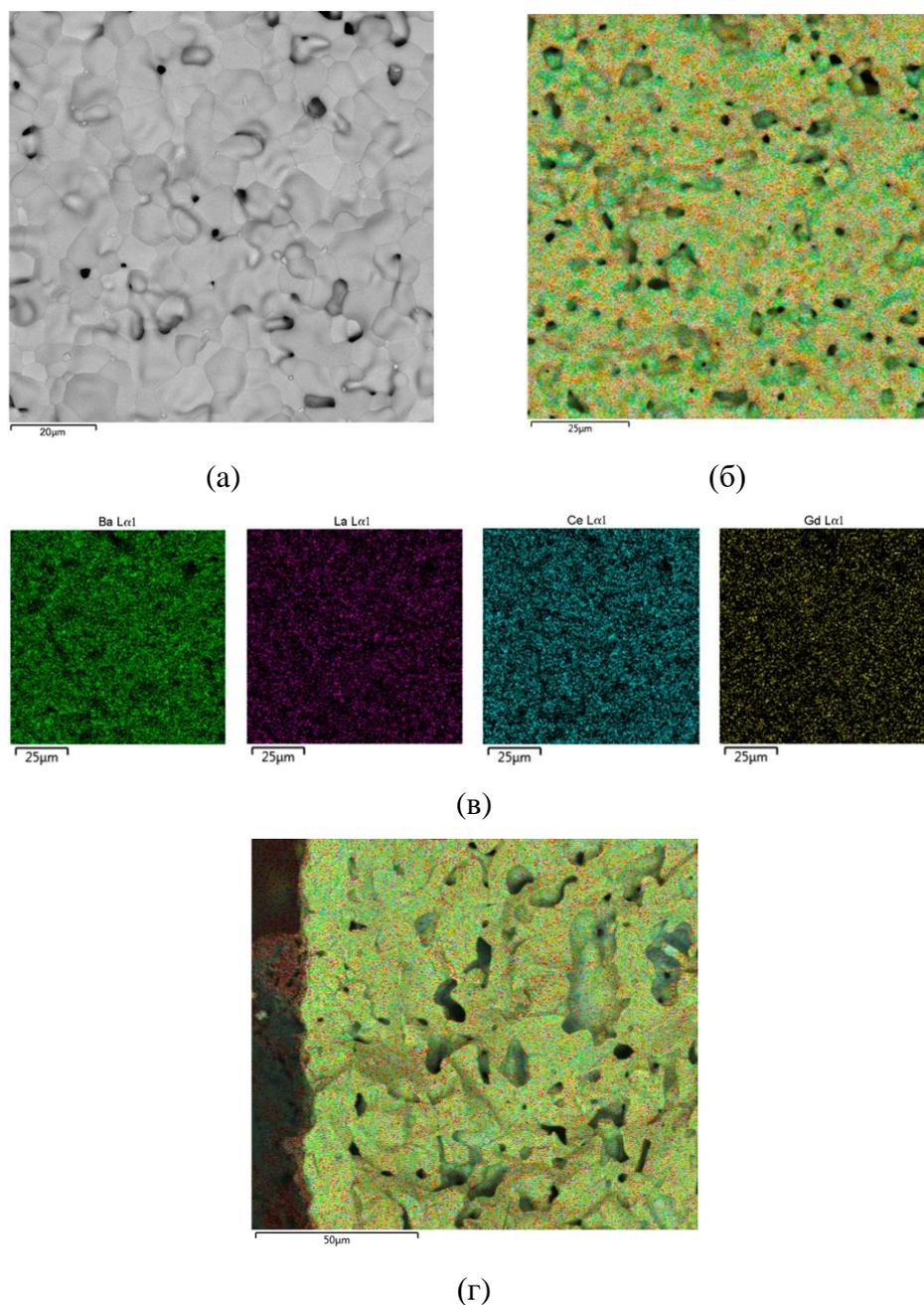
### ***Формирование слоя электролита BCGCuO на катодной подложке LNFO<sub>R</sub> (без подслоя LBNO)***

Для оценки влияния подслоя LBNO<sub>nc</sub> на сохранение бария в электролитном покрытии BCGCuO было выполнено ЭФО слоя электролита BCGCuO непосредственно на подложке LNFO<sub>R</sub>. Осаждение BCGCuO проводили в тех же режимах - 80 В, 1 мин. После проведения трех циклов ЭФО толщина электролита составила 10 мкм, промежуточное спекание проводили при температурах 1200 °С, 2 ч и 1350 °С, 2 ч, при финальном спекании 1450 °С, 2 ч. Спекание проводили в насыпке карбоната бария. Полученное покрытие BCGCuO толщиной 10 мкм по данным EDX-анализа не содержало бария в своем составе, тем самым, мы повторили результаты, которые были получены для полужайки BCGCuO/LBNO<sub>nc</sub>/LNFO<sub>R</sub> с функциональным подслоем LBNO<sub>nc</sub>. Таким образом, можно сделать вывод, что сравнительно тонкий слой LBNO<sub>nc</sub> толщиной ~10 мкм не позволил сохранить барий в составе слоя электролита BCGCuO при спекании. Дополнительно проведенные циклы ЭФО-спекание были проведены при аналогичных режимах осаждения с промежуточными спеканиями 1200 °С, 2 ч, 1200 °С, 2 ч, 1350 °С, 2 ч и финальным спеканием при 1450 °С, 2 ч. Суммарная толщина слоя электролита составила 28 мкм. В составе электролита присутствовал барий ~19.3 ат. %, содержание La и Gd было 1.3 и 1 ат. %, соответственно, вследствие взаимодиффузии элементов между покрытием и подложкой.

### ***Формирование слоя электролита BCGCuO на катодной подложке LBNO<sub>ss</sub>***

Изготовление образца LBNO<sub>ss</sub>\_1 проводили с применением режима ЭФО 80 В, 1 мин (начальный ток осаждения составлял 6 мА). Было выполнено три цикла осаждение-спекание с промежуточным спеканием при температурах 1200 °С, 2 ч, 1350 °С, 2 ч и финальным спеканием при 1450 °С, 2 ч. Суммарная толщина покрытия составила 10 мкм. Покрытие имело зеренную структуру с закрытыми порами (рисунок 7.16), в покрытии присутствовал барий, в количестве близком к номинальному (~20.7 ат. %), что превышало содержание бария (~17.1 ат. %) для покрытия BCGCuO толщиной 21 мкм на подложке LBNO<sub>nc</sub>/LNFO<sub>R</sub>. Содержание Gd (~0.8 ат. %) оказалось ниже номинального, а также присутствовал La (~1.4 ат. %) в покрытии BCGCuO. Дополнительные циклы ЭФО-спекание позволили увеличить толщину покрытия до 17 мкм, однако, на полученном образце LBNO<sub>ss</sub>\_1 произошло отслоение покрытия от подложки, на что могло оказать влияние различие температурных коэффициентов расширения слоя BCGCuO и подложки LBNO. Согласно данным работы [323], значение КТР для BCGCuO составляет  $10.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (100-575 °С) и  $8.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (575-900 °С); для LBNO значение КТР составляет  $15.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (100-900 °С). Увеличение толщины слоя BCGCuO с 10 мкм до 17 мкм могло вызвать увеличение

внутренних напряжений в покрытии и его отслоение от подложки LBNOss (толщина ~1 мм).



**Рисунок 7.16** – СЭМ изображения электролита BCGCuO на подложке LBNOss: (а) – поверхность электролита в составе образца BCGCuO/LBNO<sub>ss\_1</sub> (после трех циклов ЭФО-спекание); (б) – интегральная карта элементов образца BCGCuO/LBNO<sub>ss\_1</sub>; (в) – индивидуальные карты элементов на поверхности образца BCGCuO/LBNO<sub>ss\_1</sub>; (г) – интегральная карта образца BCGCuO/LBNO<sub>ss\_2</sub> в поперечном сечении

Был изготовлен образец LBNOss\_2 с толщиной электролита BCGCuO равной 10 мкм в тех же условиях, что и образец LBNOss\_1. На образце LBNOss\_2 были проведены измерения

электропроводности электролита ВСGСuO, после которых были проведены СЭМ исследования поперечного сечения (рисунок 7.16г). Как и в случае образца LBNOss\_1, электролит в составе образца LBNOss\_2 содержал барий (~19.8 ат. %), в количестве близком к номинальному, содержание Gd снизилось до 0.8 ат. % относительно номинального, присутствует La (~1.4 ат. %) в покрытии. Обобщение данных по изготовленным образцам приведено в таблице 7.4.

Было показано, что подложка LBNO может играть роль объемного источника бария, что позволяет получить спеченную пленку электролита ВСGСuO со сниженной до 10 мкм толщиной и составом, близком к номинальному. Тонкий подслои LBNO<sub>nc</sub> (10 мкм) на подложке LNFO<sub>p</sub> не может компенсировать потерю бария в слое электролита ВСGСuO при его спекании в случае снижения толщины электролита до 10 мкм. С другой стороны, увеличение толщины электролита ВСGСuO до 20 мкм на подложке LNFO<sub>p</sub> позволяет получить спеченное покрытие ВСGСuO с сохранением в его составе бария, в количестве близком к номинальному. Эксперименты выявили сложности получения электролитного покрытия ВСGСuO на несущих подложках LBNO, которые связаны с проблемой термомеханической совместимости данных материалов.

Таблица 7.4 – Результаты по формированию покрытия ВСGСuO на катодных подложках LNFO и LBNO

Полуячейка	Стадия	Общее число циклов // число циклов на стадии, режим спекания	Толщина покрытия ВСGСuO, мкм	Состав пленки электролита (ат. %)
ВСGСuO/ LBNO <sub>nc</sub> /LNFO <sub>p</sub>	1	2//2  LBNO (1350 °С, 1 ч) ВСGСuO (1450 °С, 2 ч)	7	Ва не обнаружен
	2	3//1  ВСGСuO (1450 °С, 2 ч)	12	Ва не обнаружен
	3	6//3  ВСGСuO (1200 °С, 2 ч) ВСGСuO (1350 °С, 2 ч) ВСGСuO (1450 °С, 2 ч)	21	О – 66 Ni – 0 Ва – 17.1 La – 1.2 Ce – 15 Gd – 0.7

BCGCuO/ LBNO <sub>nc</sub> /LNFO <sub>s</sub>  s	1	3//3  LBNO (1350 °C, 1 ч) BCGCuO (1350 °C, 1 ч) BCGCuO (1450 °C, 2 ч)	7	Ва не обнаружен
	2	4//1  BCGCuO (1450 °C, 2 ч)	10	O – 64 Ni, Cu, Ba - 0 La – 12 Ce – 22 Gd – 2
BCGCuO/ LNFO <sub>p</sub>	1	3//3  BCGCuO (1200 °C, 2 ч) BCGCuO (1350 °C, 2 ч) BCGCuO (1450 °C, 2 ч)	10	O – 63.5 Ba – 0 La – 14 Ce – 21 Gd – 1.5
	2	7//4  BCGCuO (1200 °C, 2 ч) BCGCuO (1200 °C, 2 ч) BCGCuO (1350 °C, 2 ч) BCGCuO (1450 °C, 2 ч)	28	O – 61 Ba – 19.3 La – 1.3 Ce – 17.4 Gd – 1
BCGCuO/ LBNO <sub>ss_1</sub>	1	3//3  BCGCuO (1200 °C, 2 ч) BCGCuO (1350 °C, 2 ч) BCGCuO (1450 °C, 2 ч)	10	O – 60.1 Ba – 20.7 La – 1.4 Ce – 17 Gd – 0.8
	2	6//3  BCGCuO (1200 °C, 2 h) BCGCuO (1350 °C, 2 h) BCGCuO (1450 °C, 2 h)	17	O – 60.4 Ba – 20 La – 1.5 Ce – 17 Gd – 1.1
BCGCuO/ LBNO <sub>ss_2</sub>	1	3//3  BCGCuO (1200 °C, 2 h) BCGCuO (1350 °C, 2 h) BCGCuO (1450 °C, 2 h)	10	O – 60 Ba – 19.8 La – 1.4 Ce – 18 Gd – 0.8

### Измерение электропроводности пленки электролита BCGCuO на различных катодных подложках

На полуэлементах Pt/BCGCuO/LBNO<sub>nc</sub>/LNFO<sub>p</sub>/Pt, Pt/BCGCuO/LNFO<sub>p</sub>/Pt и Pt/BCGCuO/LBNO<sub>ss</sub>/Pt с Pt электродами были проведены измерения электропроводности во влажной воздушной атмосфере. Измерения проведены в ИВТЭ УрО РАН м.н.с. Кольчугиным А.А. Измерения проведены с применением импедансной спектроскопии, по результатам которой было выделено омическое сопротивление пленки электролита и построены Аррениусовские зависимости проводимости от температуры (рисунок 7.17) в сравнении с электропроводностью пленки BCGCuO на плотной катодной подложке LBNO, а также с электропроводностью компактного образца BCGCuO.

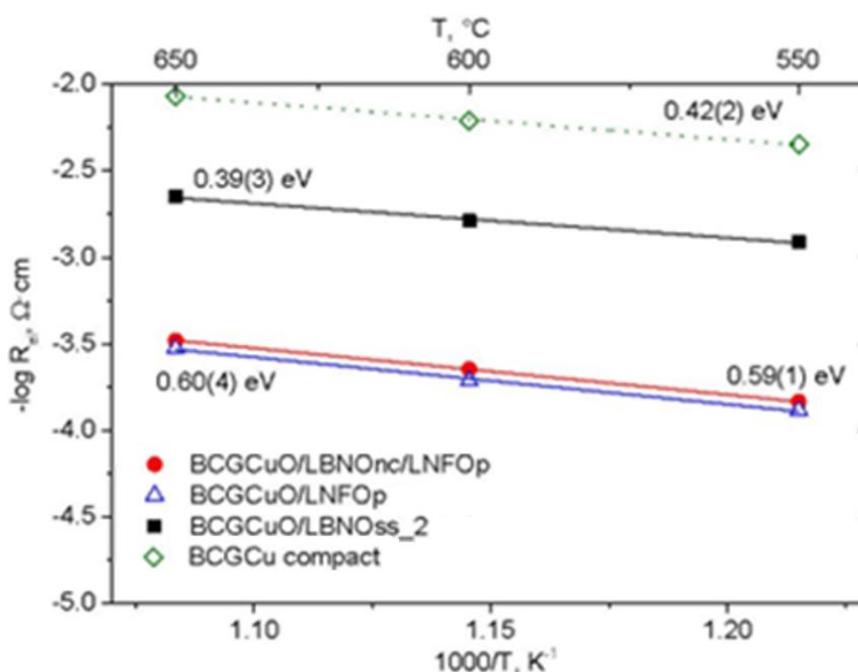


Рисунок 7.17 – Зависимости электропроводности пленки электролита BCGCuO на катодных подложках LNFO и LBNO в сравнении с электропроводностью объемного образца BCGCuO

Пленка электролита BCGCuO, полученная на пористом катоде LBNO<sub>ss</sub> имеет наибольшее значение электропроводности (1.6 мСм/см при 600 °С) среди пленочных образцов электролита BCGCuO. Тем не менее, электропроводность электролита в составе полужайки BCGCuO/LBNO<sub>ss</sub> ниже электропроводности объемного образца электролита BCGCuO (6.2 мСм/см при 600 °С). Пленочные электролиты BCGCuO на подложках LNFO<sub>p</sub> с подслоем LBNO<sub>nc</sub> и без подслоя имеют сравнимое значение электропроводности между собой, которые, между тем, лежат ниже электропроводности электролита на подложке LBNO (образец BCGCuO/LBNO<sub>ss\_2</sub>), что можно связать с дефицитностью бария в составе

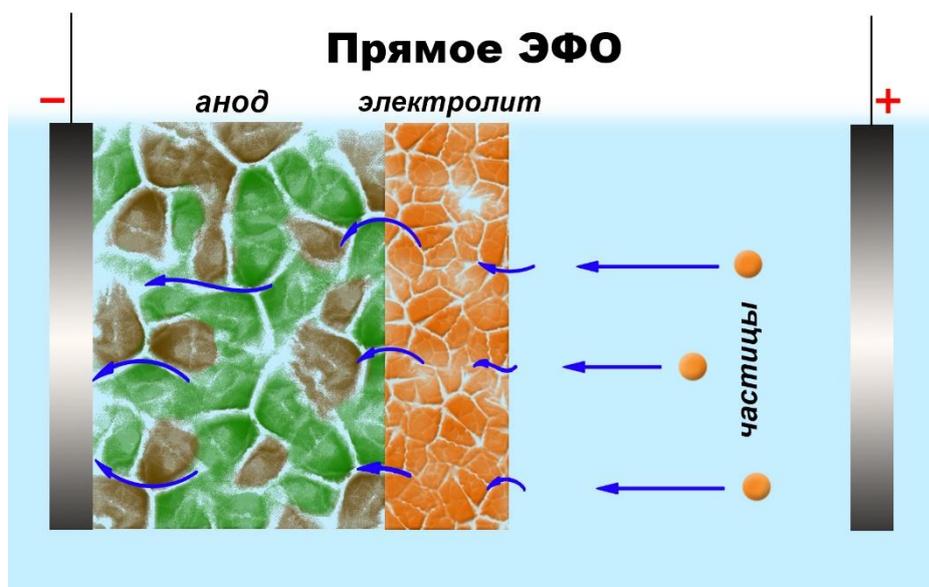
электролита на образцах BCGCuO/LBNOnc/LNFOp и BCGCuO/LNFOp. Диффузия La в слой электролита BCGCuO могла оказать негативное влияние на электропроводность покрытия, что сказалось на более низких значениях электропроводности пленочных образцов электролита BCGCuO по сравнению с объемным образцом.

Проведенные эксперименты по формированию пленочного электролита BCGCuO на катодных подложках LBNO и LNFO показали важную роль процесса испарения бария из электролита BCGCuO и диффузионного перераспределения элементов электролита и подложки. Ключевую роль играет толщина электролита, которая должна иметь достаточное значение (~20 мкм) для сохранения бария в покрытии BCGCuO при его спекании в случае применения подложек LNFO. Применение подложек LBNO, как было показано, позволяет обеспечить сохранение бария в покрытии BCGCuO при более тонкой его толщине (~10 мкм). Применение тонкого функционального подслоя LBNO (~10 мкм) оказалось не эффективной мерой по сохранению номинального состава пленочного электролита BCGCuO при спекании.

## **7.2 Осаждение двухслойного тонкопленочного покрытия BCSCuO/SDC на несущих пористых анодных подложках NiO-BCSCuO методом прямого электрофоретического осаждения. Спекание покрытий BCSCuO/SDC в плотную композитную электролитную мембрану**

Как нами было показано, формирование слоев твердого электролита методом ЭФО на непроводящих пористых анодных подложках NiO-SDC встретило ряд сложностей, связанных с необходимостью создания проводимости поверхности подложек для осуществления процесса ЭФО. В частности, восстановление керметных анодных подложек, при котором NiO в составе подложек восстанавливался до металлического Ni, сопровождалось развитием значительных внутренних механических напряжений в системе пленка-подложка, что приводило к разрушению или отслоению пленки при проведении спекания на воздухе. Исследованный нами вариант нанесения проводящего подслоя платины на анодную подложку NiO-SDC при последующем формировании пленки SDC характеризовался сниженным значением проводимости покрытия SDC, пористостью покрытия, вероятным наличием электронной составляющей проводимости покрытия. Применение металлизации анодных подложек серебром не позволило получить плотную электролитную мембрану SDC, а цикл ЭФО удалось провести только однократно, поскольку после спекания пленки SDC на воздухе проводимость металлизированной подложки NiO-SDC исчезла. Для катионов серебра характерна высокая подвижность, что

приводило к диффузионному перераспределению серебра из подложки в покрытие SDC. На основании полученных результатов нами был исследован вариант упрощения технологии ЭФО на пористых анодных подложках NiO-BCSCuO, который включал в себя прямое ЭФО. Наши предварительные эксперименты [270] и литературные данные [329] показали, что при достаточно высоком напряжении (~200 В) происходит формирование осажденного слоя непосредственно на пористой подложке, которая погружена в суспензию и с обратной стороны присоединена к электроду. Механизм прямого ЭФО связан с образованием проводящих путей в пористой структуре подложки, которая заполняется суспензией (рисунок 7.18) [183].



**Рисунок 7.18** – Схематичное изображение механизма прямого ЭФО с применением пористой непроводящей подложки

Реализация прямого ЭФО требует достаточно высокого уровня пористости подложки, в частности, наши эксперименты показали, что при недостаточной пористости (26-28 %) покрытие формируется неоднородное (рисунок 7.19), причем неоднородность не удается устранить изменением приложенного напряжения.



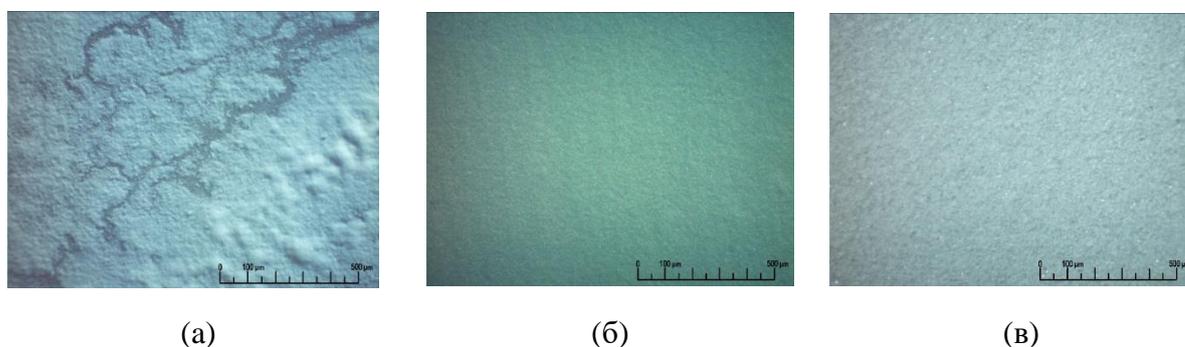
**Рисунок 7.19** – Оптические фотографии покрытия, полученного прямым ЭФО на пористой анодной подложке NiO-SDC (пористость 26-28 %) при осаждении из суспензий: (а) BCZYbO<sub>2</sub>-CuO; (б) SDC

Добавление порообразователя – крахмала (10 масс. %) к смеси 50/50 масс. % NiO/BCSCuO позволило увеличить пористость анодных подложек до 41 %. Керметные анодные подложки NiO-BCSCuO (диаметр 15 мм) были получены прессованием при давлении 300 МПа с последующим спеканием при температуре 1200 °С, 4 ч. После спекания подложки были сошлифованы до толщины 1 мм, на которых мы исследовали процессы формирования двухслойного электролитного покрытия BCSCuO/SDC методом прямого ЭФО на пористых несущих анодных подложках NiO-BCSCuO [253]. Результаты исследований показали хорошую совместимость церата бария и SDC при спекании [254], а также в работе [299] была показана совместимость данных материалов по КТР.

Для осаждения слоя SDC применяли суспензию микроразмерных частиц SDC-gn (**рисунок 6.4**) с добавлением наночастиц SDC-лс (**рисунок 3.1**) в количестве 5 масс. %, полученного методом ЛИК. Суспензию 10 г/л SDC-gn + 5 масс. % SDC-лс (SDC-gn/лс) готовили в смешанной среде изопропанол/ацетилацетон – 70/30 об. %, обрабатывали ультразвуком в течение 125 мин. Для осаждения слоя BCSCuO применяли порошок микроразмерных частиц, полученный методом горения из растворов. Суспензию BCSCuO концентрацией 10 г/л готовили в смеси изопропанол/ацетилацетон – 70/30 об. % и обрабатывали ультразвуком в течение 125 мин, был добавлен йод (0.4 г/л). Добавка наночастиц SDC-лс при приготовлении суспензии на основе микроразмерных частиц SDC-gn позволила увеличить дзета-потенциал суспензии SDC-gn/лс с +6 мВ до +13 мВ (**таблица 7.5**), а также улучшить однородность получаемых покрытий на модельном электроде Ni-фольга (**рисунок 7.20**).

**Таблица 7.5** – Электрокинетические свойства базовой суспензии SDC-gn (10 г/л) и модифицированной суспензии SDC-gn/lec при добавлении наночастиц SDC-lec

Суспензия	УЗО, мин	Дзета-потенциал, мВ (pH)
SDC-gn	5	+4 (5.9)
	25	+6 (4.0)
	125	+6 (3.5)
SDC-gn+5 масс. % SDC-lec	5	+13 (3.6)
	25	+13 (3.6)



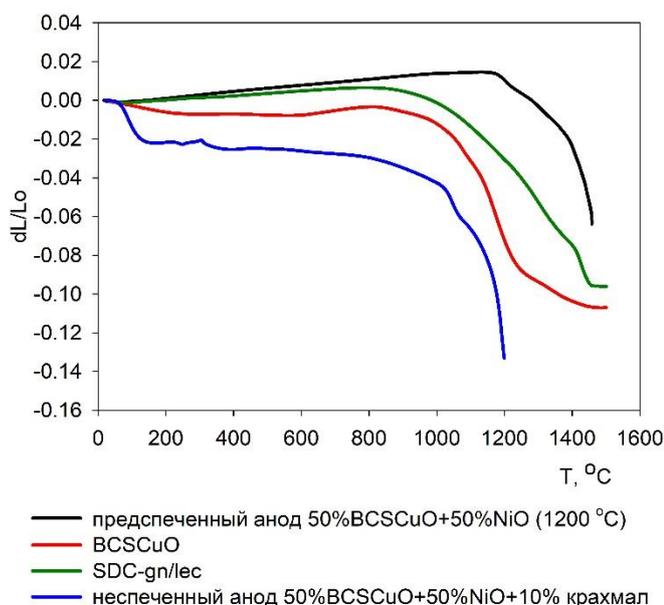
**Рисунок 7.20** – Оптические изображения неспеченных покрытий, полученных при ЭФО на Ni-фольге (80В, 1 мин): (а) из базовой суспензии SDC-gn; (б) из модифицированной суспензии SDC-gn/lec; (в) из суспензии BCSCuO

Как видно из [таблицы 7.5](#), базовая суспензия SDC-gn отличалась низким значением дзета-потенциала +6 мВ, а покрытие при этом формировалось неоднородно ([рисунок 7.20а](#)). Небольшая добавка 5 масс. % наночастиц SDC-lec увеличила дзета-потенциал до +13 мВ и улучшила однородность и сплошность полученных покрытий ([рисунок 7.20б](#)). Обнаруженный эффект увеличения дзета-потенциала суспензии микроразмерных частиц при добавлении в неё наночастиц может быть связан с образованием «облака» высокозаряженных наночастиц и их адсорбции на поверхности низкозаряженных крупных частиц, что увеличивает эффективный заряд на частицах, значение дзета-потенциала и повышает устойчивость композитной суспензии SDC-gn/lec.

#### ***Совместимость усадки анодной подложки NiO-BCSCuO и материала электролитов BCSCuO и SDC при спекании***

Совместимость усадки анодной подложки NiO-BCSCuO и электролитных порошковых материалов BCSCuO и SDC-gn/lec была исследована методом дилатометрии

на изготовленных прессованием объемных образцах. Были изготовлены два образца анода состава 50 масс. % NiO + 50 масс. % BCSCuO + 10 масс. % крахмал: исходный анод непосредственно после прессования и анод после прессования и предварительного спекания (1200 °С, 4 ч). Результаты измерений усадки представлены на [рисунке 7.21](#). Как видно из [рисунка 7.21](#), неспеченный анод испытывает значительную усадку, которая превышает усадку электролитных материалов SDC-gn/lec и BCSCuO. Предварительно спеченный анод начинает спекаться и испытывать усадку при температуре, превышающей температуру предварительного спекания (1200 °С). Темп усадки анода ускоряется при приближении к температуре 1500 °С и величина усадки анода приближается к значениям усадки электролитных материалов SDC-gn/lec и BCSCuO. Можно сделать вывод, что электролитные материалы SDC-gn/lec, BCSCuO совместимы по усадке как между собой, так и с предварительно спеченным при температуре 1200 °С анодом.

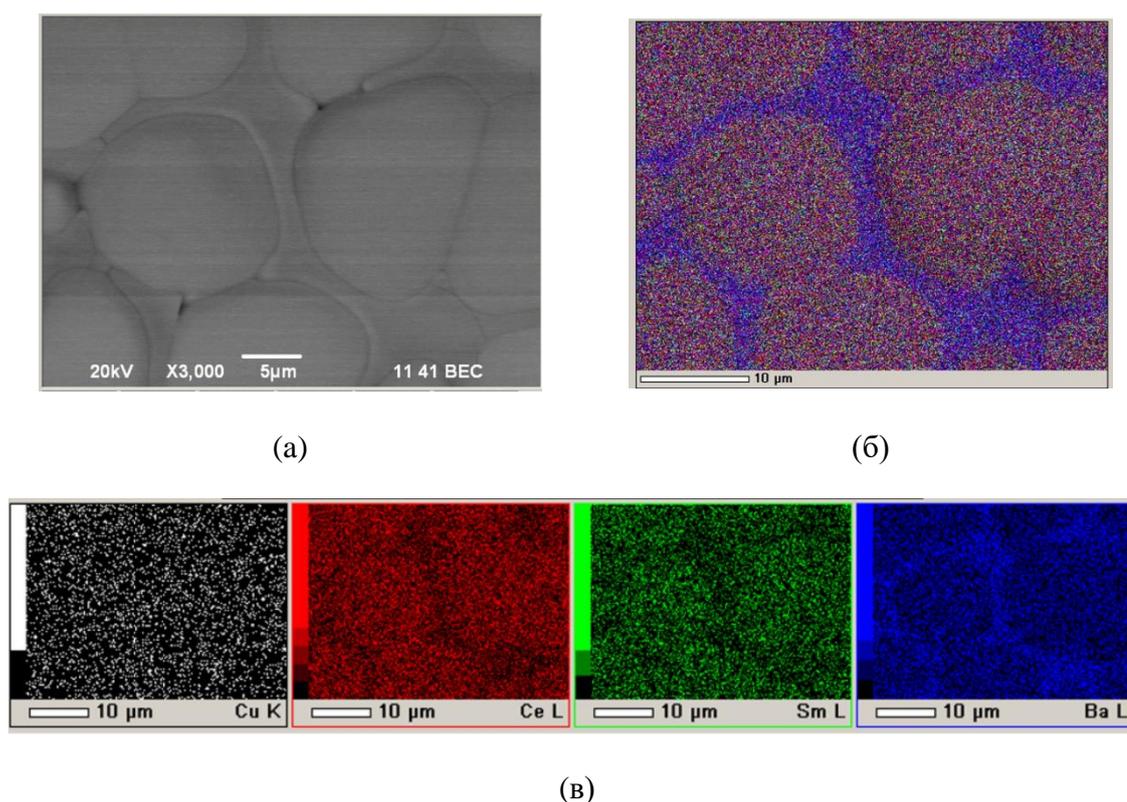


**Рисунок 7.21** – Дилатометрические кривые усадки электролитных материалов SDC-gn/lec и BCSCuO, неспеченного анода (50 масс. % NiO + 50 масс. % BCSCuO + 10 масс. % крахмал), предварительно спеченного анода (50 масс. % NiO + 50 масс. % BCSCuO) при температуре 1200 °С, 4 ч

**Применение прямого ЭФО слоев BCSCuO и SDC-gn/lec на предварительно спеченной пористой анодной подложке NiO-BCSCuO (температура предспекания 1200 °С, пористость 41 %)**

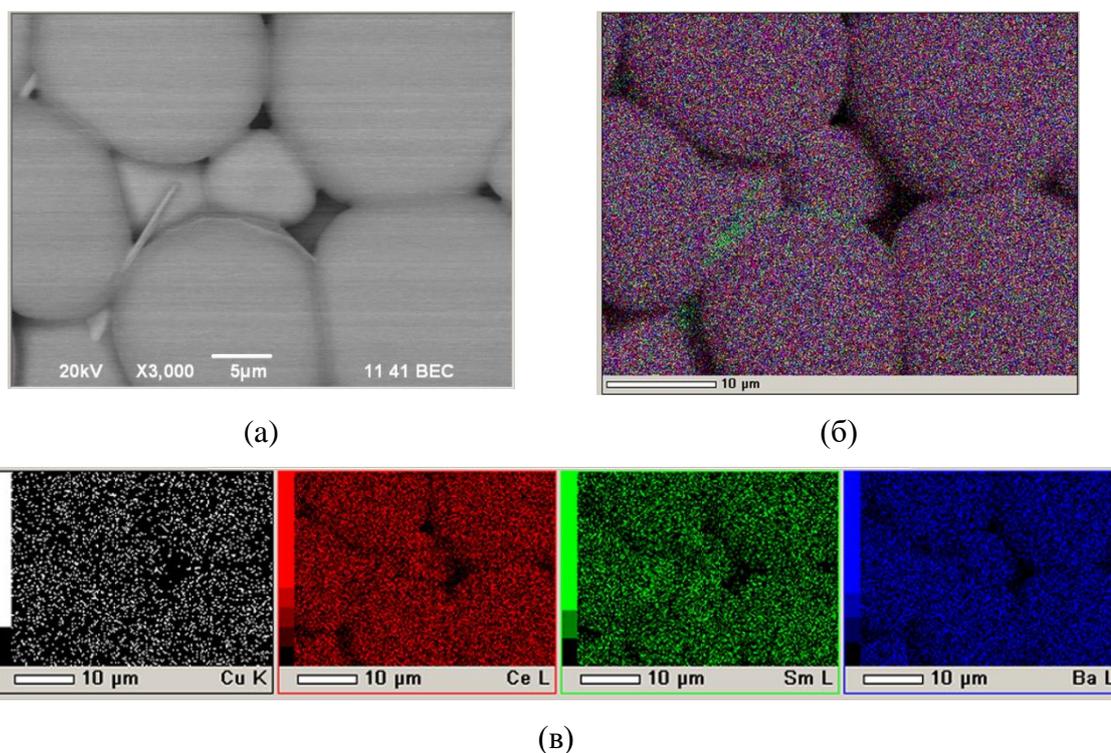
Первый слой BCSCuO был осажден на подложку NiO-BCSCuO из суспензии концентрацией 10 г/л BCSCuO в режиме постоянного напряжения 200 В, 40 сек, толщина

неспеченного слоя BCSCuO составила 13 мкм. Второй слой SDC был осажден из суспензии с концентрацией 10 г/л SDC-гн/лс в режиме постоянного напряжения 200 В, 60 сек, была получена толщина неспеченного слоя SDC 10 мкм. Слои были высушены в чашке Петри в течение 24 ч. С применением данных режимов ЭФО были изготовлены два образца (BCS-1 и BCS-2) с двухслойным покрытием BCSCuO/SDC на подложке NiO-BCSCuO. Спекание образцов было проведено при температурах 1550 °С и 1500 °С в течение 5 ч для образцов BCS-1 и BCS-2, соответственно. Изображение поверхности и карта распределения элементов для образца BCS-1 представлены на [рисунке 7.22](#), на котором видно, что межзеренная фаза обогащена барием за счет диффузионного перераспределения при заданной температуре спекания 1550 °С. При спекании образовалась плотная композитная электролитная мембрана со средним размером зерен ~15 мкм. Было отмечено частичное сваривание образца BCS-1 с Pt подложкой, на которой проводили спекание вследствие избыточно высокой температуры.



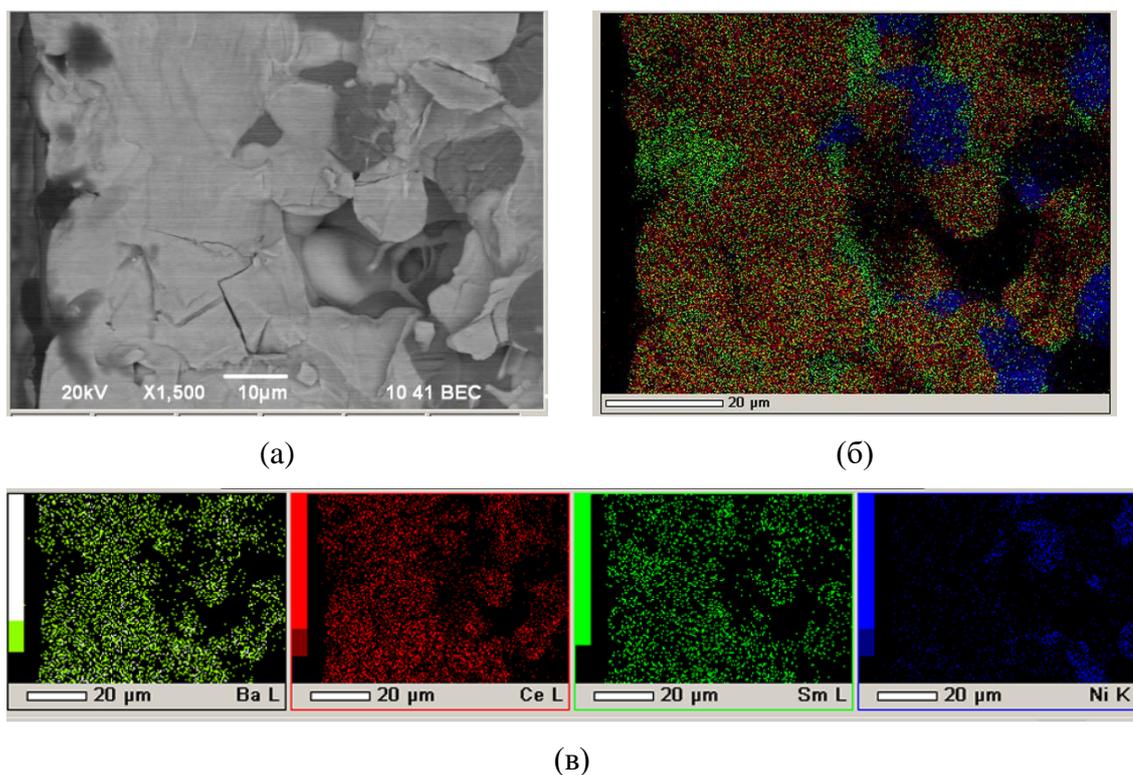
**Рисунок 7.22** – Изображение поверхности композитной электролитной мембраны BCSCuO/SDC после спекания при температуре 1550 °С, 5 ч на анодной подложке NiO-BCSCuO (образец BCS-1): (а) – СЭМ изображение, х3000; (б) – интегральная карта распределения элементов; (в) – индивидуальные карты элементов

Снижение температуры спекания образца BCS-2 до 1500 °С, 5 ч уменьшило сегрегацию бария на границах зерен, размер зерен не изменился (рисунок 7.23).



**Рисунок 7.23** – Изображение поверхности композитной электролитной мембраны BCSCuO/SDC после спекания при температуре 1500 °С, 5 ч на анодной подложке NiO-BCSCuO (образец BCS-2): (а) – СЭМ изображение, х3000; (б) – интегральная карта распределения элементов; (в) – индивидуальные карты элементов

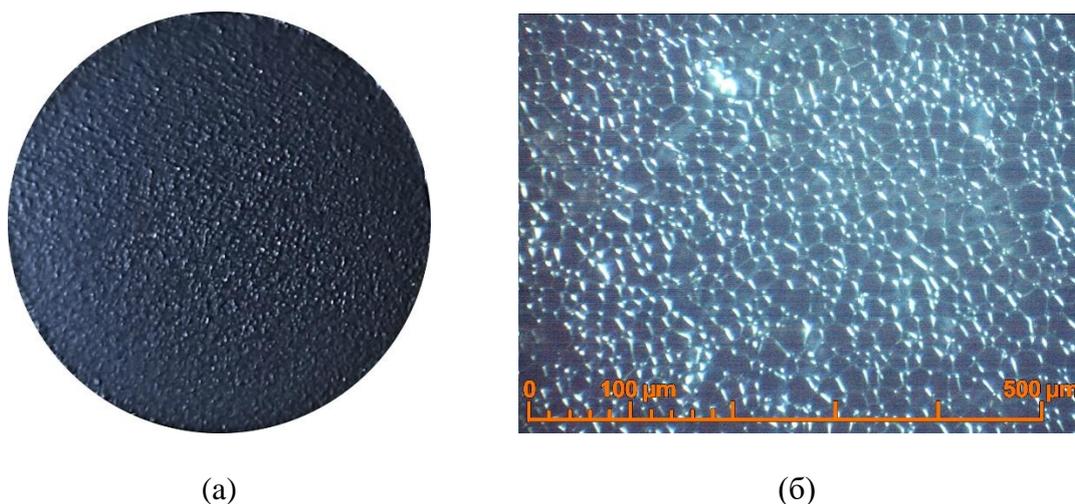
На изображении скола образца BCS-2 нет различимых границ между нанесенными покрытиями BCSCuO и SDC, EDX-анализ показал однородное распределение бария по всему сечению полученной электролитной мембраны, что подтверждает наш вывод о возникновении композитной мембраны после проведения спекания. По результатам СЭМ, толщина пленки электролита составила ~20 мкм (рисунок 7.24).



**Рисунок 7.24** – Изображение скола образца BCS-2 с композитной электролитной мембраной BCSCuO/SDC на анодной подложке NiO-BCSCuO после спекания при температуре 1500 °С, 5 ч: (а) – СЭМ изображение, х1500; (б) – интегральная карта распределения элементов; (в) – индивидуальные карты элементов

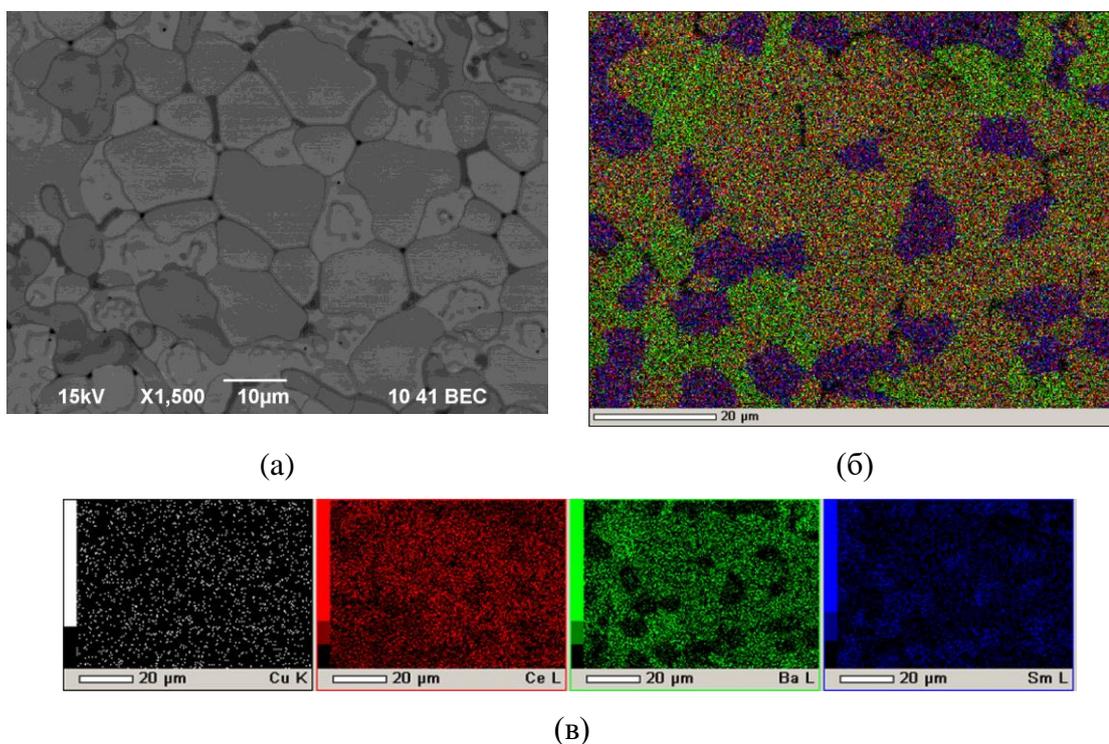
Образование композитных электролитов на основе допированных  $\text{BaCeO}_3$  и  $\text{CeO}_2$  рассматривалось в работах [280, 330]. Полученные нами результаты EDX-анализа показали, что электролитная мембрана BCSCuO/SDC представлена крупными микроразмерными зернами (15 мкм), которые содержат элементы барий и церий.

Полученные результаты по спеканию образцов BCS-1 и BCS-2 показали целесообразность снижения температуры спекания слоев BCSCuO/SDC на подложке NiO-BCSCuO для уменьшения сегрегации бария на границах зерен и исключения приваривания анода к Pt подложке. Образец BCS-3 был изготовлен с применением прямого ЭФО при осаждении слоя BCSCuO в режиме 200 В, 60 сек, толщина слоя BCSCuO составила 18 мкм. Далее было проведено ЭФО слоя SDC в режиме 200 В, 60 сек, получено покрытие SDC толщиной 10 мкм. Слои были совместно высушены в чашке Петри в течение 24 ч и спечены при температуре 1450 °С, 5 ч. Согласно результатам оптической микроскопии, было получено спеченное покрытие, не содержащее трещин, с видимой зерненной структурой (рисунок 7.25).



**Рисунок 7.25** – Оптическое изображение поверхности пленки электролита BCSCuO/SDC на анодной подложке NiO-BCSCuO после спекания при температуре 1450 °С, 5 ч (Образец BCS-3): (а) – фото образца; (б) – оптическое изображение

Для определения влияния соотношения между толщинами слоев BCSCuO и SDC на характеристики ячейки ТОТЭ был изготовлен образец BCS-4, в котором толщина слоя BCSCuO составляла 13 мкм (режим осаждения 200 В, 40 с).



**Рисунок 7.26** – Изображение поверхности композитной электролитной мембраны BCSCuO/SDC после спекания при температуре 1450 °С, 5 ч на анодной подложке NiO-BCSCuO (образец BCS-4): (а) – СЭМ изображение, x1500; (б) – интегральная карта распределения элементов; (в) – индивидуальные карты элементов

Второй слой SDC на поверхности осажденного слоя BCSCuO был получен в режиме 200 В, 110 с, толщина слоя SDC составила 18 мкм. После сушки образца BCS-4 в чашке Петри в течение 24 ч было проведено спекание при температуре 1450 °С, 5 ч, образовалось плотное однородное покрытие с зеренной структурой со средним размером зерен ~15 мкм (рисунок 7.26).

Был проведен РФА анализ поверхности пленок электролита, спеченных при различных температурах 1550 °С, 1500 °С, 1450 °С. Для определения количественного содержания фаз использовалось программное обеспечение QualX2.0/QualX [331, 332] для обработки данных РФА. Исследование фазового состава были выполнены в ИМЕТ УрО РАН, н.с. С.М. Пикаловым. На образцах BCS-1 и BCS-2, спеченных при температурах 1550 °С и 1500 °С, основная фаза представлена цератом бария BaCeO<sub>3</sub> в количестве 94.7 % и 84.5 % (рисунок 7.27 и рисунок 7.28), соответственно. Доля фазы на основе диоксида церия в образцах BCS-1 и BCS-2 составляла 2.1 и 6.5 %, соответственно. В обоих образцах присутствовали вторичные фазы.

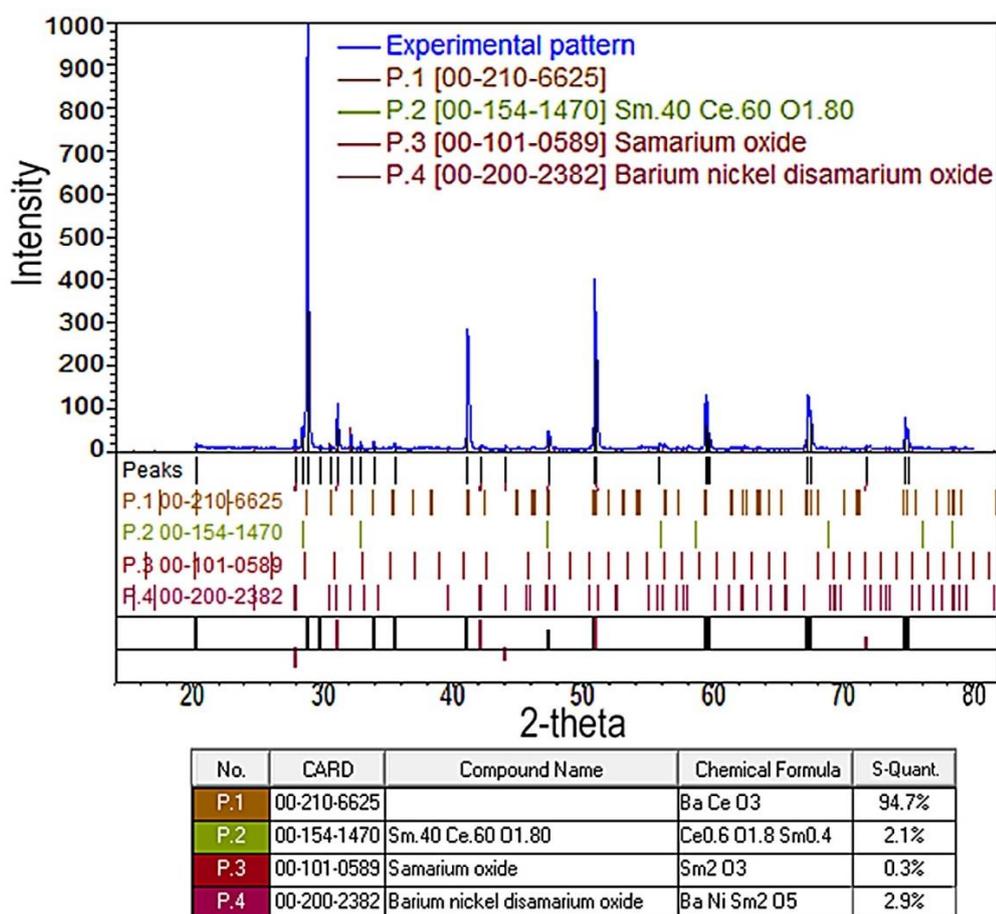


Рисунок 7.27 – Данные РФА для образца BCS-1, спеченного при температуре 1550 °С

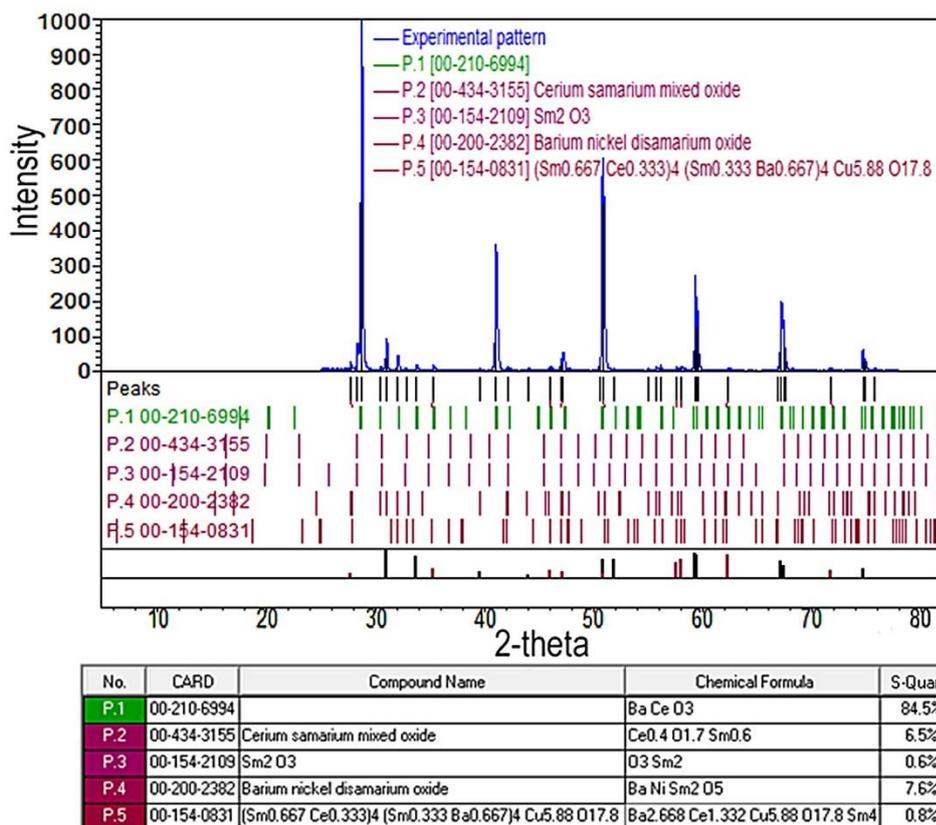


Рисунок 7.28 – Данные РФА для образца BCS-2, спеченного при температуре 1500 °С

Для образца BCS-4, спеченного при температуре 1450 °С, весовое соотношение фаз на основе  $\text{CeO}_2$  (44.1 %) и  $\text{BaCeO}_3$  (30.9 %) было близко к соотношению толщин нанесенных пленок BCSCuO (13 мкм) и SDC (18 мкм) (рисунок 7.29). На образце BCS-4 зафиксировано присутствие вторичных фаз с основным содержанием BaO (19.2 %).

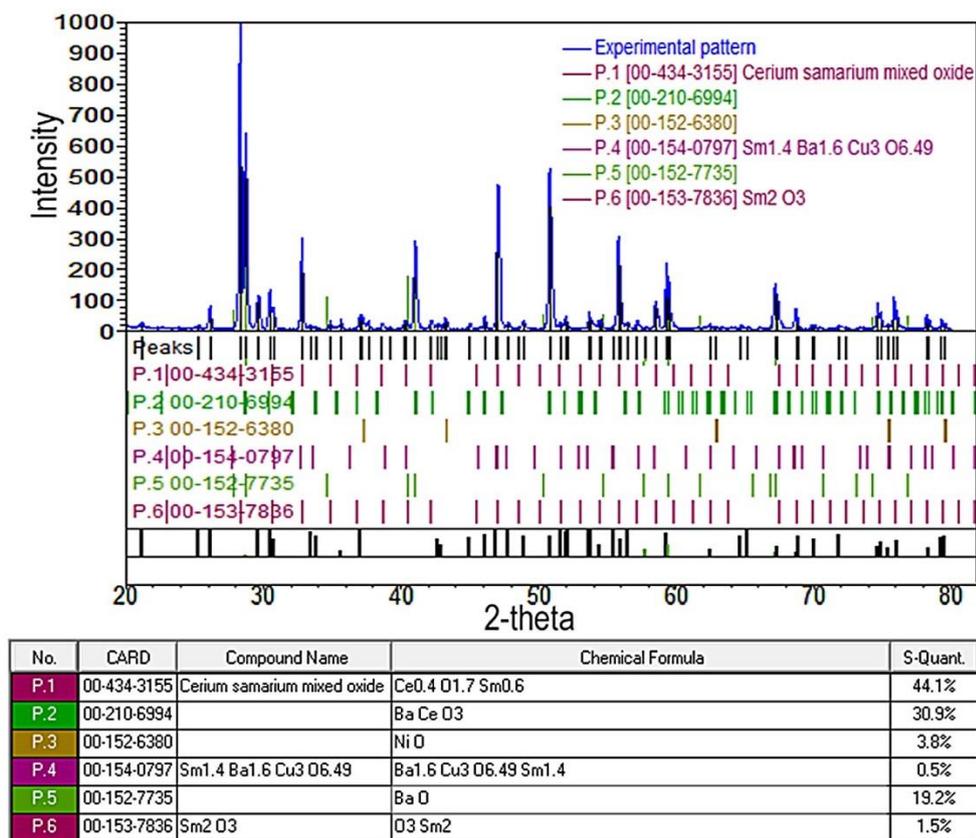


Рисунок 7.29 – Данные РФА для образца BCS-4, спеченного при температуре 1450 °С

Для образца BCS-4 был исследован скол при помощи электронной микроскопии (рисунок 7.30).

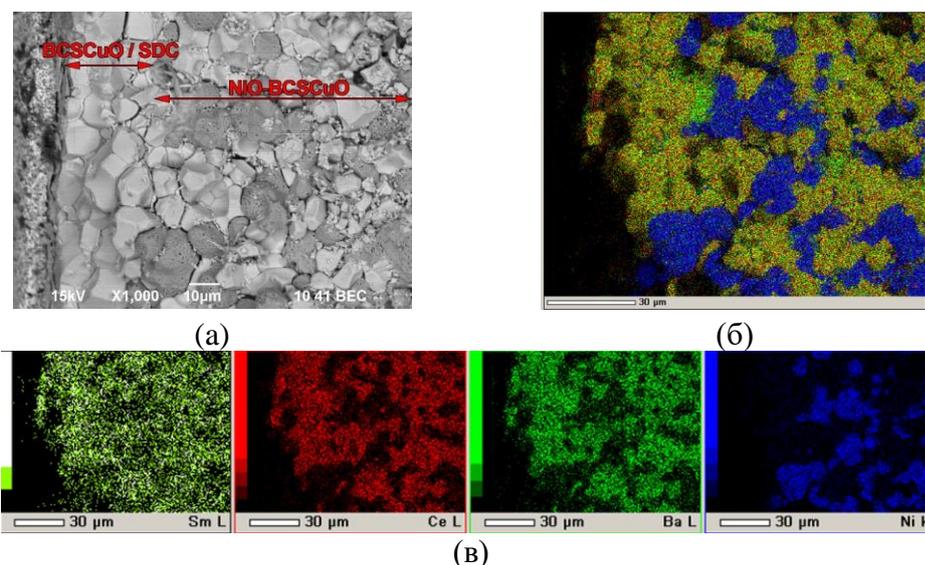


Рисунок 7.30 – Изображение скола образца BCS-4 с композитной электролитной мембраной BCSCuO/SDC на анодной подложке NiO-BCSCuO (спекание при температуре 1450 °С, 5 ч): (а) – СЭМ изображение, x1500; (б)- интегральная карта распределения элементов; (в) – индивидуальные карты элементов

Как видно из [рисунка 7.30](#), электролитная мембрана имеет толщину  $\sim 30$  мкм с плотной зеренной структурой и размером зерен  $\sim 10$  мкм.

Таким образом, результаты работ показали возможность применения прямого ЭФО на пористых анодных подложках NiO-BCSCuO при формировании двухслойного электролитного покрытия BCSCuO/SDC. Спекание двухслойного покрытия BCSCuO/SDC при температуре  $1450$  °C формирует плотную композитную электролитную мембрану на основе фаз BCS и SDC.

### 7.3 Выводы к Главе 7

Установлены особенности формирования покрытий BCGCuO на модельных плотных катодных подложках, выявлены способы решения проблемы потери бария при спекании с применением Ba-содержащей подложки LBNO, а также за счет нанесения защитного покрытия недопированного BCO, наносимого на основной слой электролита BCGCuO. Установлено, что после спекания при температуре  $1450$  °C в покрытии BCGCuO на подложке LNO происходила полная потеря бария. Для решения проблемы потери бария при спекании был рассмотрен вариант осаждения двухслойного покрытия BCGCuO/BCO на катоде LNO и формирование структуры LNO/BCGCuO/BCO. По результатам спекания было установлено, что покрытие BCGCuO/BCO не спеклось, содержание бария на поверхности покрытия BCO было близко к 20 ат. %, однако, диффузия Gd в верхний слой BCO не наблюдалась, таким образом, на поверхности присутствовал недопированный церат бария после спекания, что исключило возможность применения данного варианта для формирования твердого электролита BCGCuO.

Был рассмотрен вариант формирования покрытия BCGCuO на барий-содержащем катоде LBNO, который служил объемным источником бария при спекании, для компенсации его потерь из пленки BCGCuO. Показано получение покрытия BCGCuO толщиной 10 мкм с близким к номинальному содержанию бария ( $\sim 19$  ат. %) методом циклического ЭФО (12 циклов) с финальным спеканием при температуре  $1450$  °C на подложке LBNO. Показано, что пленка BCGCuO на катоде LBNO имела более низкое значение проводимости ( $0.55$  мСм/см при  $600$  °C) и более высокую энергию активации ( $0.55$  эВ) по сравнению с объемным образцом электролита BCGCuO ( $6.2$  мСм/см при  $600$  °C;  $0.42$  эВ). Показано, что снижение проводимости пленки BCGCuO на катоде LBNO связано с небольшим уменьшением содержания бария и гадолиния относительно номинального, а также с диффузией лантана из подложки.

Установлены особенности формирования плотного слоя электролита  $\text{BCG}\text{CuO}$  с применением метода ЭФО на несущих пористых катодах –  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{1.7}\text{Ba}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$  при проведении спекания. Установлено, что модификация технологии подготовки суспензии  $\text{BCG}\text{CuO}$  с применением не центрифугированной суспензии позволяет избежать трещин при сушке покрытия  $\text{BCG}\text{CuO}$  без использования полимерного модификатора, а также сокращает необходимое число циклов ЭФО для получения сплошного покрытия. Показано, что применение объемной подложки  $\text{LBNO}$  и одновременное использование  $\text{BaCO}_3$  в качестве защитной насыпки является эффективным способом сохранения содержания  $\text{Ba}$  в электролите  $\text{BCG}\text{CuO}$  при высокотемпературном спекании. Установлено, что тонкий подслой  $\text{LBNO}$  (приблизительно 10 мкм) менее эффективен в этом отношении, и при использовании подложки  $\text{LNFO}$  с подслоем и без него единственным методом предотвращения потери бария в слое электролита является увеличение его толщины выше 20 мкм. Установлено, что пленка электролита  $\text{BCG}\text{CuO}$ , полученная на пористом катоде  $\text{LBNO}_{\text{ss}}$  имеет наибольшее значение электропроводности (1.6 мСм/см при 600 °С) среди пленочных образцов электролита  $\text{BCG}\text{CuO}$ , которая, однако, была ниже электропроводности объемного образца электролита  $\text{BCG}\text{CuO}$  (6.2 мСм/см при 600 °С).

Показано, что применение прямого ЭФО слоев  $\text{BCSCuO}$  и  $\text{SDC}$  на предварительно спеченной пористой анодной подложке  $\text{NiO-BCSCuO}$  с температурой предспекания 1200 °С и пористостью 41 % позволило получить двухслойное покрытие при напряжении осаждения 200 В. Установлено, что спекание двухслойного тонкопленочного покрытия  $\text{BCSCuO/SDC}$  на несущей пористой анодной подложке  $\text{NiO-BCSCuO}$  при температуре 1450 °С привело к формированию плотной композитной электролитной мембраны  $\text{BCS-SDC}$  на основе фаз церата бария и диоксида церия. Показана совместимость усадки анодной подложки  $\text{NiO-BCSCuO}$  и электролитных порошковых материалов  $\text{BCSCuO}$  и  $\text{SDC}$ . Подтверждена газоплотность электролитных мембран после спекания. Показано, что при спекании при температуре 1450 °С соотношение между содержанием фаз  $\text{BCS}$  и  $\text{SDC}$  соответствовало соотношению между толщинами нанесенных слоев  $\text{BCSCuO}$  и  $\text{SDC}$  при ЭФО. Установлено, что увеличение температуры спекания до 1500 и 1550 °С приводило к преимущественному образованию фазы церата бария в пленке электролита и к усилению сегрегации бария в зернограничной области.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках настоящей работы представлены результаты разработки подходов и изучению закономерностей формирования электролитных мембран среднетемпературных твердооксидных топливных элементов с применением метода электрофоретического осаждения.

Наиболее важными являются следующие результаты работы.

Впервые установлен механизм самостабилизации неводных (изопропанол/ацетилацетон) суспензий наночастиц допированного  $\text{CeO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  (ЛИК), наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  (ЭВП). Установлен эффект снижения дзета-потенциала суспензии наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  с увеличением концентрации за счет межчастичного взаимодействия при перекрывании ДЭС наночастиц.

Предложены способы обработки и дезагрегирования суспензий наночастиц YSZ, SDC, GDC, CSSBO, BCS, а также микроразмерных частиц BCGCuO, BCSCuO, BCZY $\text{YbO}$  и SDC с применением УЗО и центрифугирования. Показано, что УЗО и центрифугирование позволяет получить суспензию с основной долей индивидуальных наночастиц. Выявлены тенденции изменения дисперсного состава суспензий микроразмерных частиц BCSCuO и BCGCuO при УЗО, при которой увеличивается средний размер фракции крупных агрегатов.

Установлены особенности электрокинетических свойств суспензий микроразмерных частиц допированных  $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})\text{O}_3$  и  $\text{CeO}_2$ , полученных методом горения из растворов. Показано самопроизвольное установление низкого дзета-потенциала (от +5 до +14 мВ).

Впервые изучены закономерности влияния добавки молекулярного йода на значение дзета-потенциала в суспензиях микроразмерных частиц BCSCuO, BCZY $\text{YbO}$  и BCGCuO. Установлен эффект инверсии знака дзета-потенциала при увеличении концентрации йода. Уточнен механизм ЭФО с участием зарядового агента - молекулярного йода. Установлено инициирование процесса ЭФО в суспензиях микроразмерных частиц при внесении йода. Обнаружена инверсия эффективного заряда частиц в суспензии BCZY $\text{YbO}$  с концентрацией йода 1 г/л при ЭФО с увеличением внешнего электрического поля.

Впервые установлены особенности механизма электрохимической коагуляции наночастиц допированного  $\text{ZrO}_2$  при ЭФО и подтверждено формирование плотноупакованного слоя агрегатов наночастиц на поверхности подложек, что препятствует их проникновению в пористую структуру подложки с размером пор не более 1 мкм. Показано, что присутствие металлической компоненты в составе ЭВП нанопорошка

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  приводит к появлению пузырьков в покрытиях при ЭФО за счет протекания электрохимических реакций на электродах.

Предложено применение профилированного конического противоэлектрода и проведен анализ распределения локальной плотности тока в краевой зоне электрода на поверхности осаждения наночастиц YSZ.

Предложены методы создания проводимости поверхности несущих непроводящих пористых и плотных подложек для проведения ЭФО: нанесение подслоя частиц мелкодисперсной Pt; металлизация пористых подложек серебром; синтез проводящего полимера – полипиррола.

Установлены закономерности формирования барьерных слоев YSZ, BCSCuO, EDB на плотных несущих подложках твердого электролита SDC. Выявлено различие свойств совместимости тонкопленочных покрытий YSZ и BCSCuO с плотной подложкой SDC при спекании слоя электролита и диффузионного перераспределения элементов пленки и подложки. Установлено снижение эффектов рассогласования пленки YSZ и подложки SDC при нанесении подслоя пористой Pt. Показана совместимость нанесенных покрытий BCSCuO с подложкой SDC при проведении спекания и образование плотных спеченных покрытий. Установлены закономерности ЭФО слоя EDB на поверхности несущей подложки SDC. Предложен новый состав дисперсионной среды изопропанола с добавкой полиэтиленimina и ацетилацетона. Показано формирование плотного спеченного слоя EDB, плотно сцепленного с основным электролитом SDC. Полученные результаты позволили определить подходы к формированию газоплотных электролитных мембран с применением ЭФО перспективных электролитных материалов SDC, BCS, EDB, а также выявить сложности и показать проблемы формирования барьерных покрытий на основе YSZ.

Установлены закономерности формирования методом циклического ЭФО газоплотных протонпроводящих электролитных мембран BCGCuO на несущих пористых катодных подложках LNFO и LBNO при сохранении барьера в составе электролитного покрытия BCGCuO при высокотемпературном спекании.

Продемонстрировано применение прямого ЭФО слоев BCSCuO и SDC на предварительно спеченной пористой анодной подложке NiO-BCSCuO и формирование двухслойного покрытия. Установлены особенности спекания покрытия в плотную композитную электролитную мембрану на основе фаз церата бария и диоксида церия и показана совместимость анодной подложки NiO-BCSCuO и электролитных материалов BCSCuO и SDC. Впервые получены с применением прямого ЭФО тонкопленочные газоплотные электролитные мембраны на основе композитного твердого электролита SDC-

BCS, при модификации добавками  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при спекании на пористых анодных подложках NiO-BCS. Установлены закономерности спекания и влияние добавок в слое SDC, определена роль барьера при его диффузии из подложки на образование композитного состава покрытия.

Полученные результаты продемонстрировали перспективность разработанных подходов с применением метода ЭФО при создании газоплотных электролитных мембран среднетемпературных ТОТЭ в вариантах мембран различного дизайна: с тонкопленочной электролитной мембраной на несущем катоде и аноде, а также с несущим электролитом и барьерными слоями.

### **Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы**

Направленность дальнейшей разработки темы может быть связана с исследованиями в области электрофоретического формирования многослойной структуры ТОТЭ, включая тонкопленочный электролит и электродные слои. Перспективным направлением может являться электрофоретическое формирование ячеек ТОТЭ различного дизайна, включая трубчатую конструкцию ячейки. Перспективным представляется применение материалов протонпроводящих электролитов с высокой со-ионной проводимостью и материалов со смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью в низко- и среднетемпературном интервале работы при их сочетании в многослойные структуры, либо в составе композитных функциональных слоев ячеек ТОТЭ. Отдельным перспективным направлением можно считать возможность формирования слоев ТОТЭ на несущих пористых металлических подложках, что позволит решить проблемы обеспечения механической прочности конструкции и объединения отдельных ячеек в батарее при создании электрохимических генераторов.

## СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

- БМК-5 – сополимер бутилметакрилата с 5 мол. % метакриловой кислоты;
- ВАХ – вольтамперная характеристика;
- ДЛФО теория – теория Дерягина, Ландау, Фервейя, Овербека;
- ДЭС – двойной электрический слой;
- КТР – коэффициент теплового расширения;
- ЛИК – лазерное испарение-конденсация;
- НРЦ – напряжение разомкнутой цепи;
- ПВБ – поливинилбутираль;
- ПЭИ – полиэтиленимин;
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
- ТОТЭ – твердооксидные топливные элементы;
- УЗО – ультразвуковая обработка;
- ЭВП – метод электрического взрыва проволоки;
- ЭФО – электрофоретическое осаждение;
- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  – нанопорошок оксида алюминия, допированный катионами магния, полученный методом электрического взрыва проволоки из сплава Al-Mg;
- BCG<sub>0.89</sub>CuO – церат бария, допированный гадолинием и медью:  $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ ;
- B<sub>0.8</sub>CS – церат бария, допированный самарием:  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ;
- B<sub>0.8</sub>CS<sub>0.19</sub>CuO – церат бария, допированный самарием и медью:  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_3$ ;
- B<sub>0.5</sub>CZ<sub>0.3</sub>Y<sub>0.1</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> – церато-цирконат бария, допированный иттрием и итербием:  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ;
- C<sub>0.8</sub>SS<sub>0.8</sub>BO – диоксид церия, допированный самарием, стронцием и барием:  $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ba}_{0.02})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ;
- EDB – допированный эрбием оксид висмута:  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ ;
- GDC – диоксид церия, допированный гадолинием:  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ;
- LBNO – замещенный барием никелат лантана:  $\text{La}_{1.7}\text{Ba}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ ;
- LNFO – никелато-феррит лантана  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ;
- LNO – слоистый никелат лантана:  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ;
- LSM – манганит лантана-стронция:  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ;
- MIEC – электролит со смешанной электронной и ионной проводимостью;
- PPy – полипиррол;
- SDC – диоксид церия, допированный самарием:  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ;
- YSZ – диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия:  $\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{2-\delta}$ ;

**Обозначения величин**

$a$  – радиус частицы;

$e$  – заряд электрона;

$E$  – напряженность внешнего электрического поля;

$I$  – величина силы тока при осаждении;

$K$  – обратная длина Дебая;

$k_B$  – постоянная Больцмана;

$S$  – площадь электродов;

$T$  – абсолютная температура;

$U$  – разность потенциалов между электродами при осаждении;

$V_p$  – скорость электрофоретического движения частиц в жидкой среде;

$\eta$  – динамическая вязкость жидкой среды;

$\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума;

$\mu$  – электрофоретическая подвижность;

$\zeta$  – электрокинетический или дзета-потенциал;

$\lambda_D = K^{-1}$  – длина Дебая.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heraeus, W. C. Über die elektrolytische Leitung fester Körper bei sehr hohen Temperaturen / W. C. Heraeus // *Zeitschrift für Elektrochemie*. – 1899. – V. 6. – № 2. – P. 41-43.
2. Steele, B. C. H. Material science and engineering: The enabling technology for the commercialisation of fuel cell systems / B. C. H. Steele // *Journal of Materials Science*. – 2001. – V. 36. – P. 1053-1068.
3. Zha, S. W. Calculation of the e.m.f. of solid oxide fuel cells / S. W. Zha, C. R. Xia, G. Y. Meng // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2001. – V. 31. – P. 93-98.
4. Zarabi Golkhatmi, S. A review on solid oxide fuel cell durability: Latest progress, mechanisms, and study tools / S. Zarabi Golkhatmi, M. I. Asghar, P. D. Lund // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2022. – V. 161. – P. 112339.
5. Ling, Y. Review of experimental and modelling developments for ceria-based solid oxide fuel cells free from internal short circuits / Y. Ling, X. Wang, Z. Ma, K. Wei, Y. Wu, M. Khan, K. Zheng, S. Shen, S. Wang // *Journal of Materials Science*. – 2020. – V. 55. – № 1. – P. 1-23.
6. Zhang, W. Progress in proton-conducting oxides as electrolytes for low-temperature solid oxide fuel cells: From materials to devices / W. Zhang, Y. H. Hu // *Energy Science & Engineering*. – 2021. – V. 9. – Progress in proton-conducting oxides as electrolytes for low-temperature solid oxide fuel cells. – № 7. – P. 984-1011.
7. Fabbri, E. Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells: a critical review / E. Fabbri, D. Pergolesi, E. Traversa // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – V. 39. – Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells. – № 11. – P. 4355.
8. Shim, J. H. Ceramics breakthrough / J. H. Shim // *Nature Energy*. – 2018. – V. 3. – № 3. – P. 168-169.
9. Yang, L. Enhanced Sulfur and Coking Tolerance of a Mixed Ion Conductor for SOFCs:  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$  / L. Yang, S. Wang, K. Blinn, M. Liu, Z. Liu, Z. Cheng, M. Liu // *Science*. – 2009. – V. 326. – Enhanced Sulfur and Coking Tolerance of a Mixed Ion Conductor for SOFCs. – № 5949. – P. 126-129.
10. Kochetova, N. Recent activity in the development of proton-conducting oxides for high-temperature applications / N. Kochetova, I. Animitsa, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – № 77. – P. 73222-73268.
11. Kreuer, K. On the complexity of proton conduction phenomena / K. Kreuer // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 136-137. – № 1-2. – P. 149-160.

12. Volkov, A. Design and applications of potentiometric sensors based on proton-conducting ceramic materials. A brief review / A. Volkov, E. Gorbova, A. Vylkov, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2017. – V. 244. – P. 1004-1015.
13. Danilov, N. A. Fundamental Understanding and Applications of Protonic Y- and Yb-Coped Ba(Ce,Zr)O<sub>3</sub> Perovskites: State-of-the-Art and Perspectives / N. A. Danilov, I. A. Starostina, G. N. Starostin, A. V. Kasyanova, D. A. Medvedev, Z. Shao // *Advanced Energy Materials*. – 2023. – V. 13. – № 47. – P. 2302175.
14. Yan, R. A stable BaCeO<sub>3</sub>-based proton conductor for solid oxide fuel cells / R. Yan, Q. Wang, G. Chen, W. Huang, K. Xie // *Ionics*. – 2009. – V. 15. – № 6. – P. 749-752.
15. Somekawa, T. Physicochemical properties of Ba(Zr,Ce)O<sub>3-δ</sub>-based proton-conducting electrolytes for solid oxide fuel cells in terms of chemical stability and electrochemical performance / T. Somekawa, Y. Matsuzaki, M. Sugahara, Y. Tachikawa, H. Matsumoto, S. Taniguchi, K. Sasaki // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – V. 42. – № 26. – P. 16722-16730.
16. Bonanos, N. Transport properties and conduction mechanism in high-temperature protonic conductors / N. Bonanos // *Solid State Ionics*. – 1992. – V. 53-56. – P. 967-974.
17. Zvonareva, I. Electrochemistry and energy conversion features of protonic ceramic cells with mixed ionic-electronic electrolytes / I. Zvonareva, X.-Z. Fu, D. Medvedev, Z. Shao // *Energy & Environmental Science*. – 2022. – V. 15. – № 2. – P. 439-465.
18. Nakamura, T. Energy efficiency of ionic transport through proton conducting ceramic electrolytes for energy conversion applications / T. Nakamura, S. Mizunuma, Y. Kimura, Y. Mikami, K. Yamauchi, T. Kuroha, N. Taniguchi, Y. Tsuji, Y. Okuyama, K. Amezawa // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – V. 6. – № 32. – P. 15771-15780.
19. Xiong, Y.-P. Electronic Conductivity of CeO<sub>2</sub>: Its Dependence on Oxygen Partial Pressure and Temperature / Y.-P. Xiong, H. Kishimoto, K. Yamaji, M. Yoshinaga, T. Horita, M. E. Brito, H. Yokokawa.
20. Pikalova, E. Yu. Solid oxide fuel cells based on ceramic membranes with mixed conductivity: improving efficiency / E. Yu. Pikalova, E. G. Kalinina // *Russian Chemical Reviews*. – 2021. – V. 90. – Solid oxide fuel cells based on ceramic membranes with mixed conductivity. – № 6. – P. 703-749.
21. Riess, I. Characterization of solid oxide fuel cells based on solid electrolytes or mixed ionic electronic conductors / I. Riess // *Solid State Ionics*. – 1996. – V. 90. – № 1-4. – P. 91-104.
22. Gödickemeier, M. Engineering of Solid Oxide Fuel Cells with Ceria-Based Electrolytes / M. Gödickemeier, L. J. Gauckler // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1998. – V. 145. – № 2. – P. 414.

23. Zhang, J. A novel equivalent circuit for GDC-based solid oxide cells considering the variations of cell resistances under load / J. Zhang, L. Lei, F. Zhao, F. Chen, M. Han // *Electrochimica Acta*. – 2020. – V. 340. – P. 135898.
24. Shen, S. An analytical model for solid oxide fuel cells with bi-layer electrolyte / S. Shen, L. Guo, H. Liu // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38. – № 4. – P. 1967-1975.
25. Wang, X. Numerical modeling of ceria-based SOFCs with bi-layer electrolyte free from internal short circuit: Comparison of two cell configurations / X. Wang, T. Zhang, J. Kang, L. Zhao, L. Guo, P. Feng, F. Zhou, Y. Ling // *Electrochimica Acta*. – 2017. – V. 248. – P. 356-367.
26. Xia, C.  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  cathodes for low-temperature SOFCs / C. Xia, W. Rauch, F. Chen, M. Liu // *Solid State Ionics*. – 2002.
27. Duncan, K. L. Dependence of open-circuit potential and power density on electrolyte thickness in solid oxide fuel cells with mixed conducting electrolytes / K. L. Duncan, K.-T. Lee, E. D. Wachsman // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V. 196. – № 5. – P. 2445-2451.
28. Matsui, T. Effects of mixed conduction on the open-circuit voltage of intermediate-temperature SOFCs based on Sm-doped ceria electrolytes / T. Matsui, T. Kosaka, M. Inaba, A. Mineshige, Z. Ogumi // *Solid State Ionics*. – 2005. – V. 176. – № 7-8. – P. 663-668.
29. He, S. Electrode/electrolyte interface and interface reactions of solid oxide cells: Recent development and advances / S. He, S. P. Jiang // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2021. – V. 31. – № 3. – P. 341-372.
30. Shri Prakash, B. Electrolyte bi-layering strategy to improve the performance of an intermediate temperature solid oxide fuel cell: A review / B. Shri Prakash, R. Pavitra, S. Senthil Kumar, S. T. Aruna // *Journal of Power Sources*. – 2018. – V. 381. – P. 136-155.
31. Solovyev, A. Solid Oxide Fuel Cells with Magnetron Sputtered Single-Layer SDC and Multilayer SDC/YSZ/SDC Electrolytes / A. Solovyev, A. Shipilova, E. Smolyanskiy // *Membranes*. – 2023. – V. 13. – № 6. – P. 585.
32. Lim, H.-T. Measurement of oxygen chemical potential in  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -doped ceria- $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized zirconia bi-layer electrolyte, anode-supported solid oxide fuel cells / H.-T. Lim, A. V. Virkar // *Journal of Power Sources*. – 2009. – V. 192. – № 2. – P. 267-278.
33. Liang, B. Asymmetric diffusion of Zr, Sc and Ce, Gd at the interface between zirconia electrolyte and ceria interlayer for solid oxide fuel cells / B. Liang, T. Tao, S. Zhang, Y. Huang, Z. Cai, S. Lu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 679. – P. 191-195.

34. Teocoli, F. Effects of co-sintering in self-standing CGO/YSZ and CGO/ScYSZ dense bi-layers / F. Teocoli, D. W. Ni, K. Brodersen, S. P. V. Foghmoes, S. Ramousse, V. Esposito // *Journal of Materials Science*. – 2014. – V. 49. – № 15. – P. 5324-5333.
35. Tsoga, A. Gadolinia-doped ceria and yttria stabilized zirconia interfaces: regarding their application for SOFC technology / A. Tsoga, A. Gupta, A. Naoumidis, P. Nikolopoulos // *Acta Materialia*. – 2000. – V. 48. – № 18-19. – P. 4709-4714.
36. He, S. Interface formation and Mn segregation of directly assembled  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  cathode on  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  and  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  electrolytes of solid oxide fuel cells / S. He, K. Chen, M. Saunders, Z. Quadir, S. Tao, J. T. S. Irvine, C. Q. Cui, S. P. Jiang // *Solid State Ionics*. – 2018. – V. 325. – P. 176-188.
37. Erpalov, M. V. Chemistry and electrochemistry of  $\text{CeO}_2$ -based interlayers: Prolonging the lifetime of solid oxide fuel and electrolysis cells / M. V. Erpalov, A. P. Tarutin, N. A. Danilov, D. A. Osinkin, D. A. Medvedev // *Russian Chemical Reviews*. – 2023. – V. 92. – № 10. – P. RCR5097.
38. Hirabayashi, D. Improvement of a reduction-resistant  $\text{CeSmO}$  electrolyte by optimizing a thin  $\text{BaCeSmO}$  layer for intermediate-temperature SOFCs / D. Hirabayashi, A. Tomita, S. Teranishi, T. Hibino, M. Sano // *Solid State Ionics*. – 2005. – V. 176. – № 9-10. – P. 881-887.
39. Sun, W. A novel electronic current-blocked stable mixed ionic conductor for solid oxide fuel cells / W. Sun, Y. Jiang, Y. Wang, S. Fang, Z. Zhu, W. Liu // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V. 196. – № 1. – P. 62-68.
40. Zhao, W. Processing and Characterization of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  Codoped  $\text{CeO}_2$  Electrolyte for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell: Processing and Characterization of  $\text{CeO}_2$  Electrolyte / W. Zhao, S. An, L. Ma // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2011. – V. 94. – № 5. – P. 1496-1502.
41. Ding, H. Processing and characterization of novel  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}\text{-BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (BiSDC-BCSBI) composite electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / H. Ding, X. Guo, J. Li, Q. Hu, H. Sun, Z. Yang, G. Li, F. Yu, C. Li, Y. Wang // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46. – № 10. – P. 7515-7527.
42. Reddy, B. M. Structural Characteristics and Catalytic Activity of Nanocrystalline Ceria–Praseodymia Solid Solutions / B. M. Reddy, G. Thrimurthulu, L. Katta, Y. Yamada, S.-E. Park // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113. – № 36. – P. 15882-15890.
43. Maricle, D. L. Enhanced ceria — a low-temperature SOFC electrolyte / D. L. Maricle, T. E. Swarr, S. Karavolis // *Solid State Ionics*. – 1992. – V. 52. – № 1. – P. 173-182.

44. Huang, W. Hydrothermal synthesis and properties of terbium- or praseodymium-doped  $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$  solid solutions / W. Huang // *Solid State Ionics*. – 1998. – V. 113-115. – № 1-2. – P. 305-310.
45. Ji, Y. The effect of Pr co-dopant on the performance of solid oxide fuel cells with Sm-doped ceria electrolyte / Y. Ji, J. Liu, T. He, J. Wang, W. Su // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2005. – V. 389. – № 1-2. – P. 317-322.
46. Kharton, V. V. Electrochemical properties of Pr-doped  $Ce(Gd)O_{2-\delta}$  / V. V. Kharton, A. P. Viskup, F. M. Figueiredo, E. N. Naumovich, A. L. Shaulo, F. M. B. Marques. – 2002.
47. Carda, M. Current trends in the description of lanthanum strontium manganite oxygen electrode reaction mechanism in a high-temperature solid oxide cell / M. Carda, D. Budáč, M. Paidar, K. Bouzek // *Current Opinion in Electrochemistry*. – 2022. – V. 31. – P. 100852.
48. Shiratori, Y. YSZ–MgO composite electrolyte with adjusted thermal expansion coefficient to other SOFC components / Y. Shiratori // *Solid State Ionics*. – 2003. – V. 164. – № 1-2. – P. 27-33.
49. Yattoo, M. A. Solid-oxide fuel cells: A critical review of materials for cell components / M. A. Yattoo, F. Habib, A. H. Malik, M. J. Qazi, S. Ahmad, M. A. Ganayee, Z. Ahmad // *MRS Communications*. – 2023. – V. 13. – № 3. – P. 378-384.
50. Jiang, S. P. Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review / S. P. Jiang // *Journal of Materials Science*. – 2008. – V. 43. – № 21. – P. 6799-6833.
51. Mizusaki, J. Electronic conductivity, Seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  / J. Mizusaki, Y. Yonemura, H. Kamata, K. Ohyama, N. Mori, H. Takai, H. Tagawa, M. Dokiya, K. Naraya, T. Sasamoto, H. Inaba, T. Hashimoto // *Solid State Ionics*. – 2000.
52. Stochniol, G. Chemical Compatibility between Strontium-Doped Lanthanum Manganite and Yttria-Stabilized Zirconia / G. Stochniol, E. Syskakis, A. Naoumidis // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1995. – V. 78. – № 4. – P. 929-932.
53. Yang, Y. A novel facile strategy to suppress Sr segregation for high-entropy stabilized  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$  cathode / Y. Yang, H. Bao, H. Ni, X. Ou, S. Wang, B. Lin, P. Feng, Y. Ling // *Journal of Power Sources*. – 2021. – V. 482. – P. 228959.
54. Yokokawa, H. Fundamental mechanisms limiting solid oxide fuel cell durability / H. Yokokawa, H. Tu, B. Iwanschitz, A. Mai // *Journal of Power Sources*. – 2008. – V. 182. – № 2. – P. 400-412.

55. Moçoteguy, P. A review and comprehensive analysis of degradation mechanisms of solid oxide electrolysis cells / P. Moçoteguy, A. Brisse // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38. – № 36. – P. 15887-15902.
56. Chen, K. Failure mechanism of (La,Sr)MnO<sub>3</sub> oxygen electrodes of solid oxide electrolysis cells / K. Chen, S. P. Jiang // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36. – № 17. – P. 10541-10549.
57. Chen, K. Performance and stability of (La,Sr)MnO<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> composite oxygen electrodes under solid oxide electrolysis cell operation conditions / K. Chen, N. Ai, S. P. Jiang // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – № 14. – P. 10517-10525.
58. Chen, K. Enhanced electrochemical performance and stability of (La,Sr)MnO<sub>3</sub>–(Gd,Ce)O<sub>2</sub> oxygen electrodes of solid oxide electrolysis cells by palladium infiltration / K. Chen, N. Ai, S. P. Jiang // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – № 2. – P. 1301-1310.
59. Chen, K. Development of (Gd,Ce)O<sub>2</sub>-Impregnated (La,Sr)MnO<sub>3</sub> Anodes of High Temperature Solid Oxide Electrolysis Cells / K. Chen, N. Ai, S. P. Jiang // *Journal of The Electrochemical Society*.
60. Pajot, M. Influence of the strontium content on the performance of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>/Bi<sub>1.5</sub>Er<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> composite electrodes for low temperature Solid Oxide Fuel Cells / M. Pajot, V. Duffort, E. Capoen, A.-S. Mamede, R.-N. Vannier // *Journal of Power Sources*. – 2020. – V. 450. – P. 227649.
61. Jiang, S. P. Development of lanthanum strontium cobalt ferrite perovskite electrodes of solid oxide fuel cells – A review / S. P. Jiang // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44. – № 14. – P. 7448-7493.
62. Teraoka, Y. Mixed ionic-electronic conductivity of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite-type oxides / Y. Teraoka, H. M. Zhang, K. Okamoto, N. Yamazoe. – V. 23. – № 1.
63. Kostogloudis, G. C. Properties of A-site-deficient La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub>-based perovskite oxides / G. C. Kostogloudis, C. Ftikos // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 126. – P. 143-151.
64. Jiang, S. A comparison of O<sub>2</sub> reduction reactions on porous (La,Sr)MnO<sub>3</sub> and (La,Sr)(Co,Fe)O<sub>3</sub> electrodes / S. Jiang // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 146. – № 1-2. – P. 1-22.
65. Esquirol, A. Electrochemical Characterization of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> Cathodes for Intermediate-Temperature SOFCs / A. Esquirol, N. P. Brandon, J. A. Kilner, M. Mogensen // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2004. – V. 151. – № 11. – P. A1847-A1855.
66. Liu, M. Significance of interfaces in solid-state cells with porous electrodes of mixed ionic–electronic conductors / M. Liu // *Solid State Ionics*. – 1998. – V. 107. – № 1-2. – P. 105-110.

67. Steele, B. Properties of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-x}$  (LSCF) double layer cathodes on gadolinium-doped cerium oxide (CGO) electrolytes II. Role of oxygen exchange and diffusion / B. Steele // *Solid State Ionics*. – 1998. – V. 106. – № 3-4. – P. 255-261.
68. Leng, Y. Development of LSCF–GDC composite cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells with thin film GDC electrolyte / Y. Leng, S. Chan, Q. Liu // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2008. – V. 33. – № 14. – P. 3808-3817.
69. Perry Murray, E. Electrochemical performance of  $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_3-(\text{Ce,Gd})\text{O}_3$  composite cathodes / E. Perry Murray // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 148. – № 1-2. – P. 27-34.
70. Dusastre, V. Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications / V. Dusastre, J. A. Kilner // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 126. – № 1-2. – P. 163-174.
71. Kim, Y. T. Evaluation of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3\text{-Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$  composite cathode with three dimensional microstructure reconstruction / Y. T. Kim, Z. Jiao, N. Shikazono // *Journal of Power Sources*. – 2017. – V. 342. – P. 787-795.
72. Çelikkbilek, Özden. Rational design of hierarchically nanostructured electrodes for solid oxide fuel cells / Özden Çelikkbilek, D. Jauffrès, E. Siebert, L. Dessemond, M. Burriel, C. L. Martin, E. Djurado // *Journal of Power Sources*. – 2016. – V. 333. – P. 72-82.
73. Wang, H. Mechanisms of Performance Degradation of  $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$  Solid Oxide Fuel Cell Cathodes / H. Wang, K. J. Yakal-Kremiski, T. Yeh, G. M. Rupp, A. Limbeck, J. Fleig, S. A. Barnett // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2016. – V. 163. – № 6. – P. F581-F585.
74. Skinner, S. J. Oxygen diffusion and surface exchange in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  / S. J. Skinner, J. A. Kilner // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 135. – P. 709-712.
75. Boehm, E. Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric  $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$  oxides / E. Boehm, J. Bassat, P. Dordor, F. Mauvy, J. Grenier, P. Stevens // *Solid State Ionics*. – 2005. – V. 176. – № 37-38. – P. 2717-2725.
76. Shin, J. Low-temperature processing technique of Ruddlesden-Popper cathode for high-performance solid oxide fuel cells / J. Shin, S. Yang, H.-I. Ji, S. Park, H. Kim, J.-W. Son, J.-H. Lee, B.-K. Kim, J. Hong, K. J. Yoon // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 868. – P. 159092.
77. Tsvinkinberg, V. A. Structure, thermal expansion and electrical conductivity of  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.6$ ) cathode materials for SOFC applications / V. A. Tsvinkinberg, A. S. Tolkacheva, E. A. Filonova, O. I. Gyrdasova, S. M. Pikalov, V. A. Vorotnikov, A. I. Vylkov, N. I. Moskalenko, E. Y. Pikalova // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 853. – P. 156728.

78. Sameshima, S. Thermal Expansion of Rare-Earth-Doped Ceria Ceramics. / S. Sameshima, M. Kawaminami, Y. Hirata // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2002. – V. 110. – № 1283. – P. 597-600.
79. Grimaud, A. Hydration Properties and Rate Determining Steps of the Oxygen Reduction Reaction of Perovskite-Related Oxides as  $H^+$ -SOFC Cathodes / A. Grimaud, F. Mauvy, J. M. Bassat, S. Fourcade, L. Rocheron, M. Marrony, J. C. Grenier // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2012. – V. 159. – № 6. – P. B683-B694.
80. Chen, Y. Advances in Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells: Complex Oxides without Alkaline Earth Metal Elements / Y. Chen, W. Zhou, D. Ding, M. Liu, F. Ciucci, M. Tade, Z. Shao // *Advanced Energy Materials*. – 2015. – V. 5. – № 18. – P. 1500537.
81. Vashook, V. V. Oxygen nonstoichiometry and some transport properties of  $LaSrNiO_{4-\delta}$  nickelate / V. V. Vashook, N. E. Trofimenko, H. Ullmann, L. V. Makhnach // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 131. – № 3. – P. 329-336.
82. Chroneos, A. Oxygen transport in perovskite and related oxides: A brief review / A. Chroneos, R. V. Vovk, I. L. Goulatis, L. I. Goulatis // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 494. – № 1-2. – P. 190-195.
83. Xie, W. Oxygen Point Defect Chemistry in Ruddlesden–Popper Oxides  $(La_{1-x}Sr_x)_2MO_{4+\delta}$  ( $M = Co, Ni, Cu$ ) / W. Xie, Y.-L. Lee, Y. Shao-Horn, D. Morgan // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2016. – V. 7. – № 10. – P. 1939-1944.
84. Lee, D. Controlling Oxygen Mobility in Ruddlesden–Popper Oxides / D. Lee, H. Lee // *Materials*. – 2017. – V. 10. – № 4. – P. 368.
85. Bassat, J. Anisotropic ionic transport properties in  $La_2NiO_{4+\delta}$  single crystals / J. Bassat // *Solid State Ionics*. – 2004. – V. 167. – № 3-4. – P. 341-347.
86. Hernández, A. M.  $La_2NiO_{4+\delta}$  as cathode for SOFC: Reactivity study with YSZ and CGO electrolytes / A. M. Hernández, L. Mogni, A. Caneiro // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35. – № 11. – P. 6031-6036.
87. Montenegro-Hernández, A. Reactivity at the  $Ln_2NiO_{4+\delta}$ /electrolyte interface ( $Ln = La, Nd$ ) studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy and Transmission Electron Microscopy / A. Montenegro-Hernández, A. Soldati, L. Mogni, H. Troiani, A. Schreiber, F. Soldera, A. Caneiro // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 265. – P. 6-13.
88. Shri Prakash, B. Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review / B. Shri Prakash, S. Senthil Kumar, S. T. Aruna // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2014. – V. 36. – P. 149-179.

89. Mukhopadhyay, M. Functional Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cell – A Review / M. Mukhopadhyay, J. Mukhopadhyay, R. N. Basu // Transactions of the Indian Ceramic Society. – 2013. – V. 72. – № 3. – P. 145-168.
90. Kong, J. Ni–YSZ gradient anodes for anode-supported SOFCs / J. Kong, K. Sun, D. Zhou, N. Zhang, J. Mu, J. Qiao // Journal of Power Sources. – 2007. – V. 166. – № 2. – P. 337-342.
91. Su, C. Progress and Prospects in Symmetrical Solid Oxide Fuel Cells with Two Identical Electrodes / C. Su, W. Wang, M. Liu, M. O. Tadé, Z. Shao // Advanced Energy Materials. – 2015. – V. 5. – № 14. – P. 1500188.
92. Istomin, S. Ya. Electrode materials based on complex d-metal oxides for symmetrical solid oxide fuel cells / S. Ya. Istomin, N. V. Lyskov, G. N. Mazo, E. V. Antipov // Russian Chemical Reviews. – 2021. – V. 90. – № 6. – P. 644-676.
93. Wang, W. Progress in Solid Oxide Fuel Cells with Nickel-Based Anodes Operating on Methane and Related Fuels / W. Wang, C. Su, Y. Wu, R. Ran, Z. Shao // Chemical Reviews. – 2013. – V. 113. – № 10. – P. 8104-8151.
94. Ge, X. Solid Oxide Fuel Cell Anode Materials for Direct Hydrocarbon Utilization / X. Ge, S. Chan, Q. Liu, Q. Sun // Advanced Energy Materials. – 2012. – V. 2. – № 10. – P. 1156-1181.
95. Jamil, Z. Anode fabrication for solid oxide fuel cells: Electroless and electrodeposition of nickel and silver into doped ceria scaffolds / Z. Jamil, E. Ruiz-Trejo, P. Boldrin, N. P. Brandon // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – V. 41. – № 22. – P. 9627-9637.
96. Jung, S.-W. Preparation of SOFC Anodes by Electrodeposition / S.-W. Jung, J. M. Vohs, R. J. Gorte // Journal of The Electrochemical Society. – 2007. – V. 154. – № 12. – P. B1270.
97. Gross, M. D. Enhanced Thermal Stability of Cu-Based SOFC Anodes by Electrodeposition of Cr / M. D. Gross, J. M. Vohs, R. J. Gorte // Journal of The Electrochemical Society. – 2006. – V. 153. – № 7. – P. A1386.
98. Park, E. W. Fabrication and characterization of Cu–Ni–YSZ SOFC anodes for direct use of methane via Cu-electroplating / E. W. Park, H. Moon, M. Park, S. H. Hyun // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – V. 34. – № 13. – P. 5537-5545.
99. Ultrasound for characterizing colloids: particle sizing, zeta potential, rheology. / eds. A. S. Dukhin, P. J. Goetz. – Elsevier, 2002. – 372 p.
100. Van Der Biest, O. O. Electrophoretic Deposition of Materials / O. O. Van Der Biest, L. J. Vandeperre // Annual Review of Materials Science. – 1999. – V. 29. – № 1. – P. 327-352.
101. Stern, O. Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht / O. Stern // Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie. – 1924. – V. 30. – № 21-22. – P. 508-516.
102. Grahame, D. C. The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. / D. C. Grahame // Chemical Reviews. – 1947. – V. 41. – № 3. – P. 441-501.

103. J. O'm. Bockris. On the structure of charged interfaces / J. O'm. Bockris, M. A. V. Devanathan, K. Müller // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences.* – 1963. – V. 274. – № 1356. – P. 55-79.
104. Derjaguin, B. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes / B. Derjaguin, L. Landau // *Progress in Surface Science.* – 1993. – V. 43. – № 1-4. – P. 30-59.
105. Verwey, E. J. W. Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. / E. J. W. Verwey // *The Journal of Physical and Colloid Chemistry.* – 1947. – V. 51. – № 3. – P. 631-636.
106. Hunter, R. J. Charge and Potential Distribution at Interfaces / R. J. Hunter // *Zeta Potential in Colloid Science.* – Elsevier, 1981. – P. 11-58.
107. Lyklema, J. Surface charges and electrokinetic charges: Distinctions and juxtapositionings / J. Lyklema // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2011. – V. 376. – Surface charges and electrokinetic charges. – № 1-3. – P. 2-8.
108. K. S. Birdi. Handbook of Surface and Colloid Chemistry / K. S. Birdi. – 4th ed. – CRC Press., 2015. – 708 c.
109. Electrophoretic Deposition of Nanomaterials : Nanostructure Science and Technology / eds. J. H. Dickerson, A. R. Boccaccini. – New York, NY : Springer New York, 2012. – 376 p.
110. D. C. Henry. The cataphoresis of suspended particles. Part I.—The equation of cataphoresis / D. C. Henry // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character.* – 1931. – V. 133. – № 821. – P. 106-129.
111. O'Brien, R. W. Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle / R. W. O'Brien, L. R. White // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics.* – 1978. – V. 74. – P. 1607.
112. O'Brien, R. W. Electroacoustic Determination of Particle Size and Zeta Potential / R. W. O'Brien, D. W. Cannon, W. N. Rowlands // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 1995. – V. 173. – № 2. – P. 406-418.
113. Mohammadi-Jam, S. A review of zeta potential measurements using electroacoustics / S. Mohammadi-Jam, K. E. Waters, R. W. Greenwood // *Advances in Colloid and Interface Science.* – 2022. – V. 309. – P. 102778.
114. Albrecht, H.-E. Light Scattering from Small Particles / H.-E. Albrecht, M. Borys, N. Damaschke, C. Tropea // *Laser Doppler and Phase Doppler Measurement Techniques.* – Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2003. – P. 79-165.
115. Bhattacharjee, S. DLS and zeta potential – What they are and what they are not? / S. Bhattacharjee // *Journal of Controlled Release.* – 2016. – V. 235. – P. 337-351.

116. Tohver, V. Nanoparticle halos: A new colloid stabilization mechanism / V. Tohver, J. E. Smay, A. Braem, P. V. Braun, J. A. Lewis // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2001. – V. 98. – № 16. – P. 8950-8954.
117. Trulsson, M. On the origin of the halo stabilization / M. Trulsson, B. Jönsson, C. Labbez // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – № 2. – P. 541-545.
118. Zhang, F. Quantitative Measurement of Nanoparticle Halo Formation around Colloidal Microspheres in Binary Mixtures / F. Zhang, G. G. Long, P. R. Jemian, J. Ilavsky, V. T. Milam, J. A. Lewis // *Langmuir*. – 2008. – V. 24. – № 13. – P. 6504-6508.
119. Hamaker, H. C. Part II.—(C) Colloid stability. The role of the forces between the particles in electrodeposition and other phenomena / H. C. Hamaker, E. J. W. Verwey // *Trans. Faraday Soc.* – 1940. – V. 35. – P. 180-185.
120. Koelmans, H. Stability and electrophoretic deposition of suspensions in non-aqueous media / H. Koelmans, J. Th. G. Overbeek // *Discussions of the Faraday Society*. – 1954. – V. 18. – P. 52.
121. Mizuguchi, J. A Highly Stable Nonaqueous Suspension for the Electrophoretic Deposition of Powdered Substances / J. Mizuguchi, K. Sumi, T. Muchi // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1983. – V. 130. – № 9. – P. 1819-1825.
122. Sarkar, P. Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics / P. Sarkar, P. S. Nicholson // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1996. – V. 79. – № 8. – P. 1987-2002.
123. De, D. Role of Ionic Depletion in Deposition during Electrophoretic Deposition / D. De, P. S. Nicholson // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1999. – V. 82. – № 11. – P. 3031-3036.
124. Hu, S. A study on the electrophoretic deposition of gadolinium doped ceria on polypyrrole coated yttrium stabilized zirconia / S. Hu, W. Li, W. Li, N. Zhang, H. Qi, H. Finklea, X. Liu // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2019. – V. 555. – P. 115-123.
125. Grillon, F. Quantitative image analysis of electrophoretic coatings / F. Grillon, D. Fayeulle, M. Jeandin // *Journal of Materials Science Letters*. – 1992. – V. 11. – № 5. – P. 272-275.
126. Van Tassel, J. J. Mechanisms of Electrophoretic Deposition / J. J. Van Tassel, C. A. Randall // *Key Engineering Materials*. – 2006. – V. 314. – P. 167-174.
127. Ammam, M. Electrophoretic deposition under modulated electric fields: a review / M. Ammam // *RSC Advances*. – 2012. – V. 2. – Electrophoretic deposition under modulated electric fields. – № 20. – P. 7633.
128. Stotz, S. Field dependence of the electrophoretic mobility of particles suspended in low-conductivity liquids / S. Stotz // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1978. – V. 65. – № 1. – P. 118-130.

129. Hu, S. Alternating Current Electrophoretic Deposition of Gadolinium Doped Ceria onto Yttrium Stabilized Zirconia: A Study of the Mechanism / S. Hu, H. Finklea, W. Li, W. Li, H. Qi, N. Zhang, X. Liu // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2020. – V. 12. – № 9. – P. 11126-11134.
130. Bazant, M. Z. Induced-charge electrokinetic phenomena / M. Z. Bazant, T. M. Squires // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2010. – V. 15. – № 3. – P. 203-213.
131. Barany, S. Polymer adsorption and electrokinetic potential of dispersed particles in weak and strong electric fields / S. Barany // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2015. – V. 222. – P. 58-69.
132. Tottori, S. Nonlinear Electrophoresis of Highly Charged Nonpolarizable Particles / S. Tottori, K. Misiunas, U. F. Keyser, D. J. Bonthuis // *Physical Review Letters*. – 2019. – V. 123. – № 1. – P. 014502.
133. Delgado, A. V. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena / A. V. Delgado, F. González-Caballero, R. J. Hunter, L. K. Koopal, J. Lyklema // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2007. – V. 309. – № 2. – P. 194-224.
134. Schnitzer, O. Nonlinear electrophoresis at arbitrary field strengths: small-Dukhin-number analysis / O. Schnitzer, E. Yariv // *Physics of Fluids*. – 2014. – V. 26. – № 12. – P. 122002.
135. Hamaker, H. C. Formation of a deposit by electrophoresis / H. C. Hamaker // *Transactions of the Faraday Society*. – 1940. – V. 35. – P. 279.
136. Ferrari, B. EPD kinetics: A review / B. Ferrari, R. Moreno // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2010. – V. 30. – № 5. – P. 1069-1078.
137. González-Cuenca, M. Modeling constant voltage electrophoretic deposition from a stirred suspension / M. González-Cuenca, P. M. Biesheuvel, H. Verweij // *AIChE Journal*. – 2000. – V. 46. – № 3. – P. 626-631.
138. Majhi, S. M. Anode supported solid oxide fuel cells (SOFC) by electrophoretic deposition / S. M. Majhi, S. K. Behura, S. Bhattacharjee, B. P. Singh, T. K. Chongdar, N. M. Gokhale, L. Besra // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36. – № 22. – P. 14930-14935.
139. Panigrahi, S. Electrophoretic deposition of doped ceria in anti-gravity set-up / S. Panigrahi, L. Besra, B. P. Singh, S. P. Sinha, S. Bhattacharjee // *Advanced Powder Technology*. – 2011. – V. 22. – № 5. – P. 570-575.
140. Kalinina, E. The Electrophoretic Deposition of Nanopowders Based on Yttrium Oxide for Bulk Ceramics Fabrication / E. Kalinina, M. Ivanov // *Inorganics*. – 2022. – V. 10. – № 12. – P. 243.

141. Hu, S. A review of electrophoretic deposition of metal oxides and its application in solid oxide fuel cells / S. Hu, W. Li, H. Finklea, X. Liu // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2020. – V. 276. – P. 102102.
142. Talic, B. Investigation of electrophoretic deposition as a method for coating complex shaped steel parts in solid oxide cell stacks / B. Talic, A. C. Wulff, S. Molin, K. B. Andersen, P. Zielke, H. L. Frandsen // *Surface and Coatings Technology*. – 2019. – V. 380. – P. 125093.
143. Cherng, J. S. Anode-supported micro-tubular SOFCs made by aqueous electrophoretic deposition / J. S. Cherng, M. Y. Ho, T. H. Yeh, W. H. Chen // *Ceramics International*. – 2012. – V. 38. – P. S477-S480.
144. Basu, R. N. Fabrication of Dense Zirconia Electrolyte Films for Tubular Solid Oxide Fuel Cells by Electrophoretic Deposition / R. N. Basu, C. A. Randall, M. J. Mayo // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2001. – V. 84. – № 1. – P. 33-40.
145. Tabellion, J. Electrophoretic deposition from aqueous suspensions for near-shape manufacturing of advanced ceramics and glasses—applications / J. Tabellion, R. Clasen // *Journal of Materials Science*. – 2004. – V. 39. – № 3. – P. 803-811.
146. Yu, S.-M. Fabrication of YSZ-based Micro Tubular SOFC Single Cell using Electrophoretic Deposition Process / S.-M. Yu, K.-T. Lee // *Journal of the Korean Ceramic Society*. – 2015. – V. 52. – № 5. – P. 315-319.
147. Kherad, R. Characterization of anode supported micro-tubular solid oxide fuel cells prepared by successive non-aqueous electrophoretic deposition / R. Kherad, S. Dodangei, S. H. Mussavi Rizi, M. Ghatee // *Journal of Electroceramics*. – 2022. – V. 48. – № 1. – P. 1-7.
148. Besra, L. Application of constant current pulse to suppress bubble incorporation and control deposit morphology during aqueous electrophoretic deposition (EPD) / L. Besra, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – V. 29. – № 10. – P. 1837-1845.
149. Neirinck, B. Aqueous electrophoretic deposition in asymmetric AC electric fields (AC-EPD) / B. Neirinck, J. Fransaer, O. V. D. Biest, J. Vleugels // *Electrochemistry Communications*. – 2009. – V. 11. – № 1. – P. 57-60.
150. Hu, S. Aqueous electrophoretic deposition of gadolinium doped ceria / S. Hu, W. Li, W. Li, N. Zhang, H. Qi, H. Finklea, X. Liu // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2019. – V. 579. – P. 123717.
151. Aznam, I. A review of key parameters for effective electrophoretic deposition in the fabrication of solid oxide fuel cells / I. Aznam, J. C. W. Mah, A. Muchtar, M. R. Somalu, M. J. Ghazali // *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*. – 2018. – V. 19. – № 11. – P. 811-823.

152. Negishi, H. Electrophoretic deposition of YSZ powders for solid oxide fuel cells / H. Negishi, K. Yamaji, N. Sakai, T. Horita, H. Yanagishita, H. Yokokawa // *Journal of Materials Science*. – 2004. – V. 39. – № 3. – P. 833-838.
153. Das, D. Organic acids as electrostatic dispersing agents to prepare high quality particulate thin film / D. Das, R. N. Basu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 729. – P. 71-83.
154. Pantoja-Pertega, J. L. Design, preparation, and characterization of Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ) coatings obtained by electrophoretic deposition (EPD) / J. L. Pantoja-Pertega, A. Díaz-Parralejo, A. Macías-García, J. Sánchez-González, E. M. Cuerda-Correa // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47. – № 10. – P. 13312-13321.
155. Das, D. Suspension chemistry and electrophoretic deposition of zirconia electrolyte on conducting and non-conducting substrates / D. Das, R. N. Basu // *Materials Research Bulletin*. – 2013. – V. 48. – № 9. – P. 3254-3261.
156. Talebi, T. The role of addition of water to non-aqueous suspensions in electrophoretically deposited YSZ films for SOFCs / T. Talebi, B. Raissi, A. Maghsoudipour // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35. – № 17. – P. 9434-9439.
157. Ishihara, T. Electrophoretic Deposition of  $Y_2O_3$ -Stabilized  $ZrO_2$  Electrolyte Films in Solid Oxide Fuel Cells / T. Ishihara, K. Sato, Y. Takita // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1996. – V. 79. – № 4. – P. 913-919.
158. Fukada, Y. Electrophoretic deposition—mechanisms, myths and materials / Y. Fukada, N. Nagarajan, W. Mekky, Y. Bao, H.-S. Kim, P. S. Nicholson // *Journal of Materials Science*. – 2004. – V. 39. – № 3. – P. 787-801.
159. López-Robledo, M. J. Colloidal stability of gadolinium-doped ceria powder in aqueous and non-aqueous media / M. J. López-Robledo, J. Silva-Treviño, T. Molina, R. Moreno // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2013. – V. 33. – № 2. – P. 297-303.
160. Bonnas, S. Effect of Particle Size Distribution and Sedimentation Behaviour on Electrophoretic Deposition of Ceramic Suspensions / S. Bonnas, J. Tabellion, J. Haußelt // *Key Engineering Materials*. – 2006. – V. 314. – P. 69-74.
161. Xu, H. pH Effect on Electrophoretic Deposition in Non-Aqueous Suspensions and Sintering of YSZ Coatings / H. Xu, I. P. Shapiro, P. Xiao // *Key Engineering Materials*. – 2009. – V. 412. – P. 165-170.
162. Sarkar, P. Zirconia/Alumina Functionally Graded Composites by Electrophoretic Deposition Techniques / P. Sarkar, X. Huang, P. S. Nicholson // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1993. – V. 76. – № 4. – P. 1055-1056.

163. Xu, H. The influence of pH on particle packing in YSZ coatings electrophoretically deposited from a non-aqueous suspension / H. Xu, I. P. Shapiro, P. Xiao // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2010. – V. 30. – № 5. – P. 1105-1114.
164. Ishihara, T. Preparation of Yttria-Stabilized Zirconia Thin Films on Strontium-Doped LaMnO<sub>3</sub> Cathode Substrates via Electrophoretic Deposition for Solid Oxide Fuel Cells / T. Ishihara, K. Shimose, T. Kudo, H. Nishiguchi, T. Akbay, Y. Takita // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2000. – V. 83. – № 8. – P. 1921-1927.
165. Khanali, O. Suspension medium's impact on the EPD of nano-YSZ on Fecralloy / O. Khanali, M. Rajabi, S. Baghshahi, S. Ariaee // *Surface Engineering*. – 2017. – V. 33. – № 4. – P. 310-318.
166. Chen, F. Preparation of yttria-stabilized zirconia (YSZ) films on La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>MnO<sub>3</sub> (LSM) and LSM±YSZ substrates using an electrophoretic deposition (EPD) process / F. Chen, M. Liu // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2001. – V. 21. – P. 127-134.
167. Jia, L. Preparation of YSZ film by EPD and its application in SOFCs / L. Jia, Z. Lü, X. Huang, Z. Liu, K. Chen, X. Sha, G. Li, W. Su // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – V. 424. – № 1-2. – P. 299-303.
168. Bhosale, A. G. Acetone mediated electrophoretic deposition of nanocrystalline SDC on NiO-SDC ceramics / A. G. Bhosale, R. Joshi, K. M. Subhedar, R. Mishra, S. H. Pawar // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 503. – № 1. – P. 266-271.
169. Ahmadi, M. Suspension characterization and electrophoretic deposition of Yttria-stabilized Zirconia nanoparticles on an iron-nickel based superalloy / M. Ahmadi, H. Aghajani // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43. – № 9. – P. 7321-7328.
170. Oskouyi, O. E. Preparation of YSZ electrolyte coating on conducting porous Ni-YSZ cermet by DC and pulsed constant voltage electrophoretic deposition process for SOFCs applications / O. E. Oskouyi, A. Maghsoudipour, M. Shahmiri, M. Hasheminasari // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 795. – P. 361-369.
171. Bozza, F. Electrophoretic Deposition of Dense Sr- and Mg-Doped LaGaO<sub>3</sub> Electrolyte Films on Porous La-Doped Ceria for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells / F. Bozza, R. Polini, E. Traversa // *Fuel Cells*. – 2008. – V. 8. – № 5. – P. 344-350.
172. Sakka, Y. Forming and Microstructure Control of Ceramics by Electrophoretic Deposition (EPD) / Y. Sakka, T. Uchikoshi // *KONA Powder and Particle Journal*. – 2010. – V. 28. – P. 74-90.
173. Yu, F. A. Effects of layer thickness on the performance of micro-tubular solid oxide fuel cells made by sequential aqueous electrophoretic deposition / F. A. Yu, C. C. Wu, T. H. Yeh, J. S. Cherng // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – V. 40. – № 40. – P. 14072-14076.

174. Will, J. Electrophoretic Deposition of Zirconia on Porous Anodic Substrates / J. Will, M. K. M. Hruschka, L. Gubler, L. J. Gauckler // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2001. – V. 84. – № 2. – P. 328-32.
175. Santillán, M. J. Electrophoretic deposition of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  cathodes on  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  substrates for intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC) / M. J. Santillán, A. Caneiro, N. Quaranta, A. R. Boccaccini // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – V. 29. – № 6. – P. 1125-1132.
176. Zhitomirsky, I. Electrophoretic deposition of ceramic materials for fuel cell applications / I. Zhitomirsky, A. Petric // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2000. – V. 20. – № 12. – P. 2055-2061.
177. Suarez, G. Electrophoretic deposition for obtaining dense lanthanum silicate oxyapatite (LSO) / G. Suarez, N. T. K. Nguyen, N. M. Rendtorff, Y. Sakka, T. Uchikoshi // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. – № 16. – P. 19283-19288.
178. Yamaji, K. Performance of anode-supported SOFCs fabricated with EPD techniques / K. Yamaji // *Solid State Ionics*. – 2004. – V. 175. – № 1-4. – P. 165-169.
179. Zhitomirsky, I. Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials. Fundamental aspects / I. Zhitomirsky // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2002. – V. 97. – № 1-3. – P. 279-317.
180. Raju, K. Electrophoretic deposition of  $\text{BaTiO}_3$  in an aqueous suspension using asymmetric alternating current / K. Raju, D. H. Yoon // *Materials Letters*. – 2013. – V. 110. – P. 188-190.
181. Peng, Z. Preparation of Dense Platinum-Yttria Stabilized Zirconia and Yttria Stabilized Zirconia Films on Porous  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  (LSM) Substrates / Z. Peng, M. Liu // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2001. – V. 84. – № 2. – P. 283-88.
182. Basu, R. N. Pyrolytic Carbon Deposition on Porous Cathode Tubes and Its Use as an Interlayer for Solid Oxide Fuel Cell Zirconia Electrolyte Fabrication / R. N. Basu, O. Altin, M. J. Mayo, C. A. Randall, S. Eser // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2001. – V. 148. – № 5. – P. A506.
183. Besra, L. Electrophoretic deposition on non-conducting substrates: The case of YSZ film on NiO-YSZ composite substrates for solid oxide fuel cell application / L. Besra, C. Compson, M. Liu // *Journal of Power Sources*. – 2007. – V. 173. – № 1. – P. 130-136.
184. Das, D. Electrophoretically deposited thin film electrolyte for solid oxide fuel cell / D. Das, R. N. Basu // *Advances in Applied Ceramics*. – 2014. – V. 113. – № 1. – P. 8-13.
185. Das, D. Nanostructured zirconia thin film fabricated by electrophoretic deposition technique / D. Das, B. Bagchi, R. N. Basu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 693. – P. 1220-1230.

186. Hosomi, T. Electrophoretic deposition for fabrication of YSZ electrolyte film on non-conducting porous NiO–YSZ composite substrate for intermediate temperature SOFC / T. Hosomi, M. Matsuda, M. Miyake // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2007. – V. 27. – № 1. – P. 173-178.
187. Azarian Borojeni, I. Fabrication of Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) Electrolytes by Electrophoretic Deposition (EPD) and Optimizing the Process / I. Azarian Borojeni, B. Raissi, A. Maghsoudipour, M. Kazemzad, T. Talebi // *Key Engineering Materials*. – 2015. – V. 654. – P. 83-87.
188. Talebi, T. Effect of sintering temperature on the microstructure, roughness and electrochemical impedance of electrophoretically deposited YSZ electrolyte for SOFCs / T. Talebi, M. Haji, B. Raissi // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35. – № 17. – P. 9420-9426.
189. Kobayashi, K. Supported Zr(Sc)O<sub>2</sub> SOFCs for reduced temperature prepared by electrophoretic deposition / K. Kobayashi // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 152-153. – P. 591-596.
190. Oskouyi, O. E. Pulsed constant voltage electrophoretic deposition of YSZ electrolyte coating on conducting porous Ni–YSZ cermet for SOFCs applications / O. E. Oskouyi, M. Shahmiri, A. Maghsoudipour, M. Hasheminasari // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 785. – P. 220-227.
191. Nakayama, S. Fabrication and Fuel-Cell Properties of Sm-Doped CeO<sub>2</sub> Electrolyte Film by Electrophoretic Deposition / S. Nakayama, M. Miyayama // *Key Engineering Materials*. – 2007. – V. 350. – P. 175-178.
192. Ichiboshi, H. Preparation of Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> Thin Films by Electrophoretic Deposition and their Fuel Cell Performance / H. Ichiboshi, K. Myoujin, T. Koderu, T. Ogihara // *Key Engineering Materials*. – 2013. – V. 566. – P. 137-140.
193. Cheng, M.-Y. Anode-supported solid oxide fuel cell with electrophoretic deposition-derived electrolyte operated under single-chamber conditions and a methane–air mixture / M.-Y. Cheng, C.-Y. Shiau, P.-H. Lin, J.-C. Chang // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2011. – V. 15. – № 4. – P. 773-779.
194. Yamamoto, K. Anomalous low-temperature sintering of a solid electrolyte thin film of tailor-made nanocrystals on a porous cathode support for low-temperature solid oxide fuel cells / K. Yamamoto, K. Sato, M. Matsuda, M. Ozawa, S. Ohara // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47. – № 11. – P. 15939-15946.

195. Hu, S. Electrophoretic Deposition of Gadolinium-doped Ceria as a Barrier Layer on Yttrium-stabilized Zirconia Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells / S. Hu, W. Li, M. Yao, T. Li, X. Liu // *Fuel Cells*. – 2017. – V. 17. – № 6. – P. 869-874.
196. Matsuda, M. Fabrication of bilayered YSZ/SDC electrolyte film by electrophoretic deposition for reduced-temperature operating anode-supported SOFC / M. Matsuda, T. Hosomi, K. Murata, T. Fukui, M. Miyake // *Journal of Power Sources*. – 2007. – V. 165. – № 1. – P. 102-107.
197. Suzuki, H. T. Fabrication of GDC/LSGM/GDC tri-layers on polypyrrole-coated NiO-YSZ by electrophoretic deposition for anode-supported SOFC / H. T. Suzuki, T. Uchikoshi, K. Kobayashi, T. S. Suzuki, T. Sugiyama, K. Furuya, M. Matsuda, Y. Sakka, F. Munakata // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2009. – V. 117. – № 1371. – P. 1246-1248.
198. Zunic, M. Anode Supported Protonic Solid Oxide Fuel Cells Fabricated Using Electrophoretic Deposition / M. Zunic, L. Chevallier, E. Di Bartolomeo, A. D'Epifanio, S. Licoccia, E. Traversa // *Fuel Cells*. – 2011. – V. 11. – № 2. – P. 165-171.
199. Zunic, M. Electrophoretic deposition of dense  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-x}$  electrolyte thick-films on Ni-based anodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells / M. Zunic, L. Chevallier, F. Deganello, A. D'Epifanio, S. Licoccia, E. Di Bartolomeo, E. Traversa // *Journal of Power Sources*. – 2009. – V. 190. – № 2. – P. 417-422.
200. Di Bartolomeo, E. Fabrication of Proton Conducting Solid Oxide Fuel Cells by using Electrophoretic Deposition / E. Di Bartolomeo, M. Zunic, L. Chevallier, A. D'Epifanio, S. Licoccia, E. Traversa // *ECS Transactions*. – 2009. – V. 25. – № 2. – P. 577-584.
201. Argiris, C. Preparation of Thin Proton Conducting Membranes by Means of EPD / C. Argiris, J. Grosse-Brauckmann, G. Sourkouni, G. Taillades, J. Roziere // *Key Engineering Materials*. – 2009. – V. 412. – P. 125-130.
202. Itagaki, Y. Anode-supported SOFC with thin film of proton-conducting  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  by electrophoretic deposition / Y. Itagaki, Y. Yamamoto, H. Aono, H. Yahiro // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2017. – V. 125. – № 6. – P. 528-532.
203. Choudhary, B. Electrophoretic deposition studies of  $\text{Ba}(\text{Zr-Ce-Y})\text{O}_3$  ceramic coating / B. Choudhary, S. Anwar, L. Besra, S. Anwar // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2019. – V. 16. – № 3. – P. 1022-1031.
204. ГОСТ 11573-98 (ИСО 8841-91). Изделия огнеупорные. Метод определения коэффициента газопроницаемости = Refractory products. Method of permeability to gas coefficient determination : Межгосударственный стандарт : издание официальное : введен в действие постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии от 13 апреля 1999 г. : дата введения 2000-01-01 / разработан

- АООТ "Восточный институт огнеупоров" (АООТ ВОСТИО), Техническим комитетом МТК 9 "Огнеупоры". – Москва: ИПК Издательство стандартов, 1999. – 7 с. — экз. 241.
205. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. / Лойцянский Л.Г. – Изд. 4-е. – М.: Наука, 1973. – 848 с.
206. Tscharnuter, W. W. Photon Correlation Spectroscopy in Particle Sizing / W. W. Tscharnuter // Encyclopedia of Analytical Chemistry Particle Size Analysis / ed. R.A. Meyers, R.B. Flippen. – 2006. – P. 14344.
207. Kalinina, E. G. Stable suspensions of doped ceria nanopowders for electrophoretic deposition of coatings for solid oxide fuel cells / E. G. Kalinina, O. M. Samatov, A. P. Safronov // Inorganic Materials. – 2016. – V. 52. – № 8. – P. 858-864.
208. Kotov, Yu. A. Properties of oxide nanopowders prepared by target evaporation with a pulse-periodic CO<sub>2</sub> laser / Yu. A. Kotov, V. V. Osipov, M. G. Ivanov, O. M. Samatov, V. V. Platonov, E. I. Azarkevich, A. M. Murzakaev, A. I. Medvedev // Technical Physics. – 2002. – V. 47. – № 11. – P. 1420-1426.
209. Pikalova, E. Yu. Effect of the synthesis technique on the physicochemical properties of Ce<sub>0.8</sub>(Sm<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ba<sub>0.05</sub>)<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> / E. Yu. Pikalova, A. V. Nikonov, V. D. Zhuravlev, V. G. Bamburov, O. M. Samatov, A. S. Lipilin, V. R. Khrustov, I. V. Nikolaenko, S. V. Plaksin, N. G. Molchanova // Inorganic Materials. – 2011. – V. 47. – № 4. – P. 396-401.
210. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity / Gregg S.J., Sing K.S.W. – 2nd ed. – Academic Press, 1982. – 304 p.
211. Marek Kosmulski. Chemical Properties of Material Surfaces / Marek Kosmulski. – Marcel Dekker, 2001. – 753 p.
212. Ivanov, M. Highly transparent Yb-doped (La<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics prepared through colloidal methods of nanoparticles compaction / M. Ivanov, E. Kalinina, Y. Kopylov, V. Kravchenko, I. Krutikova, U. Kynast, J. Li, M. Leznina, A. Medvedev // Journal of the European Ceramic Society. – 2016. – V. 36. – № 16. – P. 4251-4259.
213. Puzyrev, I. S. Physicochemical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders produced by laser synthesis and their aqueous dispersions / I. S. Puzyrev, M. G. Ivanov, I. V. Krutikova // Russian Chemical Bulletin. – 2014. – V. 63. – № 7. – P. 1504-1510.
214. Safronov, A. P. Self-stabilization of aqueous suspensions of alumina nanoparticles obtained by electrical explosion / A. P. Safronov, E. G. Kalinina, T. A. Smirnova, D. V. Leiman, A. V. Bagazeev // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2010. – V. 84. – № 12. – P. 2122-2127.
215. Murthy, A. S. N. Spectroscopic studies of keto–enol equilibria: part 1. Solvent effects / A. S. N. Murthy, A. Balasubramanian, C. N. R. Rao, T. R. Kasturi // Canadian Journal of

Chemistry. – 1962. – V. 40. – SPECTROSCOPIC STUDIES OF KETO–ENOL EQUILIBRIA. – № 12. – P. 2267-2271.

216. Kalinina, E. G. Influence of the degree of deaggregation of YSZ nanopowders in suspension on the process of electrophoretic deposition / E. G. Kalinina, N. A. Lyutyagina, D. V. Leiman, A. P. Safronov // *Nanotechnologies in Russia*. – 2014. – V. 9. – № 5-6. – P. 274-279.

217. Kalinina, E. G. The influence of nanoparticle aggregation on formation of ZrO<sub>2</sub> electrolyte thin films by electrophoretic deposition / E. G. Kalinina, A. A. Efimov, A. P. Safronov // *Thin Solid Films*. – 2016. – V. 612. – P. 66-71.

218. Kalinina, E. G. Preparation and Properties of Stable Suspensions of ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powders with Different Particle Sizes for Electrophoretic Deposition / E. G. Kalinina, E. Yu. Pikalova // *Inorganic Materials*. – 2020. – V. 56. – № 9. – P. 941-948.

219. Tarancón, A. Strategies for Lowering Solid Oxide Fuel Cells Operating Temperature / A. Tarancón // *Energies*. – 2009. – V. 2. – № 4. – P. 1130-1150.

220. Hossain, S. A review on proton conducting electrolytes for clean energy and intermediate temperature-solid oxide fuel cells / S. Hossain, A. M. Abdalla, S. N. B. Jamain, J. H. Zaini, A. K. Azad // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – V. 79. – P. 750-764.

221. Medvedev, D. BaCeO<sub>3</sub>: Materials development, properties and application / D. Medvedev, A. Murashkina, E. Pikalova, A. Demin, A. Podias, P. Tsiakaras // *Progress in Materials Science*. – 2014. – V. 60. – P. 72-129.

222. Kalinina, E. G. A study of the electrophoretic deposition of thin-film coatings based on barium cerate nanopowder produced by laser evaporation / E. G. Kalinina, E. Yu. Pikalova, A. P. Safronov // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2017. – V. 90. – № 5. – P. 701-707.

223. Kalinina, E. G. Formation of thin YSZ electrolyte films by electrophoretic deposition on porous cathodes / E. G. Kalinina, A. P. Safronov, Yu. A. Kotov // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2011. – V. 47. – № 6. – P. 671-675.

224. Kovalchuk, N. M. Interactions between nanoparticles in nanosuspension / N. M. Kovalchuk, D. Johnson, V. Sobolev, N. Hilal, V. Starov // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2019. – V. 272. – P. 102020.

225. Lucas, I. T. Influence of the volume fraction on the electrokinetic properties of maghemite nanoparticles in suspension / I. T. Lucas, S. Durand-Vidal, O. Bernard, V. Dahirel, E. Dubois, J. F. Dufrêche, S. Gourdin-Bertin, M. Jardat, G. Meriguet, G. Roger // *Molecular Physics*. – 2014. – V. 112. – № 9-10. – P. 1463-1471.

226. Kalinina, E. G. Electrokinetic Properties of Nanopowder Suspensions Based on Aluminum Oxide, Obtained via the Electric Explosion of a Wire / E. G. Kalinina // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2022. – V. 96. – № 9. – P. 2032-2037.

227. Kotov, Yu. A. Synthesis of Nanometer-Sized Powders of Alumina Containing Magnesia / Yu. A. Kotov, I. V. Beketov, E. I. Azarkevich, A. M. Murzakaev. // *Advances in science and technology: proceedings of the Ninth CIMTEC-World Ceramic Congress «Ceramics: Getting into the 2000s»*. – Italy: Techna, Faenza, 1998. – P. B277–B284. – ISBN 88-86538-14-6.
228. Kotov, Y. A. Electric Explosion of Wires as a Method for Preparation of Nanopowders / Y. A. Kotov // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2003. – V. 5. – № 5/6. – P. 539-550.
229. Kotov, Yu. A. The electrical explosion of wire: A method for the synthesis of weakly aggregated nanopowders / Yu. A. Kotov // *Nanotechnologies in Russia*. – 2009. – V. 4. – The electrical explosion of wire. – № 7-8. – P. 415-424.
230. Felix, C. Electrophoresis and stability of nano-colloids: History, theory and experimental examples / C. Felix, A. Yaroshchuk, S. Pasupathi, B. G. Pollet, M. P. Bondarenko, V. I. Kovalchuk, E. K. Zholkovskiy // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2014. – V. 211. – P. 77-92.
231. Kalinina, E. G. Peculiarities of electrophoretic deposition and morphology of deposited films in non-aqueous suspensions of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Al nanopowder / E. G. Kalinina, D. S. Rusakova, E. Yu. Pikalova // *Chimica Techno Acta*. – 2022. – V. 9. – № 2. – P. 20229207.
232. Liu, J. Effect of hydrolysis on the colloidal stability of fine alumina suspensions / J. Liu, L. Q. Wang, B. C. Bunker, G. L. Graff, J. W. Virden, R. H. Jones // *Materials Science and Engineering: A*. – 1995. – V. 204. – № 1-2. – P. 169-175.
233. Santanach Carreras, E. Avoiding “mud” cracks during drying of thin films from aqueous colloidal suspensions / E. Santanach Carreras, F. Chabert, D. E. Dunstan, G. V. Franks // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2007. – V. 313. – № 1. – P. 160-168.
234. Kalinina, E. G. Electrophoretic deposition of coatings and bulk compacts using magnesium-doped aluminum oxide nanopowders / E. G. Kalinina, D. S. Rusakova, E. Yu. Pikalova // *Chimica Techno Acta*. – 2021. – V. 8. – № 2. – P. 20218206.
235. Cebollero, J. A. Fabrication and Microstructure of Self-Supporting Thin Ceramic Electrolytes Prepared by Laser Machining / J. A. Cebollero, R. Lahoz, M. A. Laguna-Bercero, J. I. Peña, A. Larrea, V. M. Orera // *ECS Transactions*. – 2015. – V. 68. – № 1. – P. 2129-2139.
236. Ruiz-Morales, J. C. Performance of a novel type of electrolyte-supported solid oxide fuel cell with honeycomb structure / J. C. Ruiz-Morales, D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, J. Canales-Vázquez, J. J. Roa, M. Segarra, S. N. Savvin, P. Núñez // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V. 195. – № 2. – P. 516-521.
237. М. Хокинг, В. Васантасри, П. Сидки. Металлические и керамические покрытия: Получение, свойства и применение / М. Хокинг, В. Васантасри, П. Сидки. – Мир. – 2000. – 518 с.

238. Cheng, Z. Thermal Stability of YSZ Coatings Deposited by Plasma Spray–Physical Vapor Deposition / Z. Cheng, J. Yang, F. Shao, X. Zhong, H. Zhao, Y. Zhuang, J. Ni, S. Tao // *Coatings*. – 2019. – V. 9. – № 8. – P. 464.
239. Chang, H. Preparation of thin electrolyte film via dry pressing/heating /quenching/calcining for electrolyte-supported SOFCs / H. Chang, J. Yan, H. Chen, G. Yang, J. Shi, W. Zhou, F. Cheng, S.-D. Li, Z. Shao // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45. – № 8. – P. 9866-9870.
240. Ivanov, V. V. Stabilized Zirconia Nanoceramics Prepared by Magnetic Pulsed Compaction of Nanosized Powders / V. V. Ivanov, V. R. Khrustov, S. N. Pararin, A. I. Medvedev, A. K. Shtol'ts, O. F. Ivanova, A. A. Nozdrin // *Glass Physics and Chemistry*. – 2005. – V. 31. – № 4. – P. 465-470.
241. Ivanov, V. V. Nanostructured ceramics based on aluminum and zirconium oxides produced using magnetic pulsed pressing / V. V. Ivanov, S. N. Pararin, V. R. Khrustov // *Phys Metals Metallogr*. – 2002. – V. 94. – P. S98-S106.
242. Ferrari, B. A Resistivity Model for Electrophoretic Deposition / B. Ferrari, R. Moreno, J. A. Cuesta // *Key Engineering Materials*. – 2006. – V. 314. – P. 175-180.
243. Pascall, A. J. Morphology of Electrophoretically Deposited Films on Electrode Strips / A. J. Pascall, K. T. Sullivan, J. D. Kuntz // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2013. – V. 117. – № 6. – P. 1702-1707.
244. Keller, F. Efficient numerical simulation and optimization in electrophoretic deposition processes / F. Keller, H. Nirschl, W. Dörfler, E. Woldt // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – V. 35. – № 9. – P. 2619-2630.
245. Kalinina, E. G. Features of the Electrophoretic Formation of Bulk Compacts Based on Zirconium Oxide Nanopowder / E. G. Kalinina // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2020. – V. 94. – № 10. – P. 2096-2102.
246. Kalinina, E. G. Aggregatively stable suspensions of micrometer powders of doped barium cerate for electrophoretic deposition of thin-film coatings of solid-oxide fuel cells / E. G. Kalinina, E. Yu. Pikalova, V. D. Zhuravlev, S. V. Scherbinin, A. P. Safronov // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2017. – V. 90. – № 6. – P. 862-869.
247. Park, I. Enhanced sintering behavior mechanism of nanocrystalline  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  by Cu doping / I. Park, J. Kim, J. Choi, H. Lee, J. Park, D. Shin // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38. – № 18. – P. 7423-7429.
248. Medvedev, D. Sulfur and carbon tolerance of  $\text{BaCeO}_3$ – $\text{BaZrO}_3$  proton-conducting materials / D. Medvedev, J. Lyagaeva, S. Plaksin, A. Demin, P. Tsiakaras // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 273. – P. 716-723.

249. Zhang, Y. Basic properties of proton conductor  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (BZCYYb) material / Y. Zhang, D. Xie, B. Chi, J. Pu, J. Li, D. Yan // *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. – 2019. – V. 14. – № 4. – P. e2322.
250. Lagaeva, J. Insights on thermal and transport features of  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  proton-conducting materials / J. Lagaeva, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 278. – P. 436-444.
251. Kalinina, E. G. Modifying Suspensions for the Electrophoretic Deposition of  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  Solid Electrolyte / E. G. Kalinina, E. Yu. Pikalova // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2021. – V. 95. – № 9. – P. 1942-1947.
252. Kleinlogel, C. Sintering and properties of nanosized ceria solid solutions / C. Kleinlogel // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 135. – № 1-4. – P. 567-573.
253. Pikalova, E. Direct Electrophoretic Deposition and Characterization of Thin-Film Membranes Based on Doped  $\text{BaCeO}_3$  and  $\text{CeO}_2$  for Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells / E. Pikalova, D. Osinkin, E. Kalinina // *Membranes*. – 2022. – V. 12. – № 7. – P. 682.
254. Kalinina, E. Electrophoretic Deposition and Characterization of the Doped  $\text{BaCeO}_3$  Barrier Layers on a Supporting  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  Solid-State Electrolyte / E. Kalinina, K. Shubin, E. Pikalova // *Membranes*. – 2022. – V. 12. – № 3. – P. 308.
255. De Vos, W. M. Overcharging and charge inversion: Finding the correct explanation(s) / W. M. De Vos, S. Lindhoud // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2019. – V. 274. – P. 102040.
256. Quesada-Pérez, M. Overcharging in Colloids: Beyond the Poisson-Boltzmann Approach / M. Quesada-Pérez, E. González-Tovar, A. Martín-Molina, M. Lozada-Cassou, R. Hidalgo-Álvarez // *ChemPhysChem*. – 2003. – V. 4. – № 3. – P. 234-248.
257. Fori, B. Decisive influence of colloidal suspension conductivity during electrophoretic impregnation of porous anodic film supported on 1050 aluminium substrate / B. Fori, P. L. Taberna, L. Arurault, J. P. Bonino // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2014. – V. 413. – P. 31-36.
258. Dukhin, A. S. Titration of Concentrated Dispersions Using Electroacoustic  $\zeta$ -Potential Probe / A. S. Dukhin, P. J. Goetz, S. Truesdail // *Langmuir*. – 2001. – V. 17. – № 4. – P. 964-968.
259. Müller, E. Resin characterization by electro-acoustic measurements / E. Müller, C. Mann // *Journal of Chromatography A*. – 2007. – V. 1144. – № 1. – P. 30-39.
260. Neirinck, B. A Current Opinion on Electrophoretic Deposition in Pulsed and Alternating Fields / B. Neirinck, O. Van Der Biest, J. Vleugels // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2013. – V. 117. – № 6. – P. 1516-1526.

261. Khair, A. S. Nonlinear electrophoresis of colloidal particles / A. S. Khair // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2022. – V. 59. – P. 101587.
262. Lyklema, J. Overcharging, charge reversal: Chemistry or physics? / J. Lyklema // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2006. – V. 291. – № 1-3. – P. 3-12.
263. Maheshwari, A. Sr<sup>2+</sup>-Gd<sup>3+</sup> co-doped CeO<sub>2</sub>: A cost-effective variant for IT-SOFC electrolytes / A. Maheshwari, H.-D. Wiemhöfer // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41. – № 7. – P. 9122-9130.
264. E. Yu Pikalova. The development of electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells / E. Yu Pikalova, V. G. Bamburov, I. V. Rukavishnikova, A. K. Demin, A. A. Kolchugin // *WIT Transactions on Ecology and the Environment*. – 2014. – V. 190. – № 1. – P. 261-272.
265. Kalinina, E. G. Electrophoretic deposition of a self-stabilizing suspension based on a nanosized multi-component electrolyte powder prepared by the laser evaporation method / E. G. Kalinina, E. Yu. Pikalova, A. V. Menshikova, I. V. Nikolaenko // *Solid State Ionics*. – 2016. – V. 288. – P. 110-114.
266. Zhao, K. Electrochemical evaluation of La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> as a cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells / K. Zhao, Y.-P. Wang, M. Chen, Q. Xu, B.-H. Kim, D.-P. Huang // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – № 13. – P. 7120-7130.
267. Kalinina, E. G. Cyclic electrophoretic deposition of electrolyte thin-films on the porous cathode substrate utilizing stable suspensions of nanopowders / E. G. Kalinina, E. Yu. Pikalova, A. A. Kolchugin, S. M. Pikalov, A. S. Kaigorodov // *Solid State Ionics*. – 2017. – V. 302. – P. 126-132.
268. Hou, J. A new cobalt-free proton-blocking composite cathode La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub>-LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub> for BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>-based solid oxide fuel cells / J. Hou, Z. Zhu, J. Qian, W. Liu // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 264. – P. 67-75.
269. Pikalova, E. Yu. Influence of the synthesis method on the electrochemical properties of bilayer electrodes based on La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> and LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub> / E. Yu. Pikalova, N. M. Bogdanovich, A. A. Kolchugin, M. V. Ananyev, A. A. Pankratov // *Solid State Ionics*. – 2016. – V. 288. – P. 36-42.
270. Kalinina, E. Challenges of Formation of Thin-Film Solid Electrolyte Layers on Non-Conductive Substrates by Electrophoretic Deposition / E. Kalinina, E. Pikalova, L. Ermakova, N. Bogdanovich // *Coatings*. – 2021. – V. 11. – № 7. – P. 805.
271. Osinkin, D. A. High-performance anode-supported solid oxide fuel cell with impregnated electrodes / D. A. Osinkin, N. M. Bogdanovich, S. M. Beresnev, V. D. Zhuravlev // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 288. – P. 20-25.

272. Arabaci, A. Effect of the Calcination Temperature on the Properties of Sm-Doped CeO<sub>2</sub> / A. Arabaci // *Emerging Materials Research*. – 2020. – V. 9. – № 2. – P. 1-5.
273. Kurteeva, A. A. Single solid-oxide fuel cells with supporting Ni-cermet anode / A. A. Kurteeva, S. M. Beresnev, D. A. Osinkin, B. L. Kuzin, G. K. Vdovin, V. D. Zhuravlev, N. M. Bogdanovich, D. I. Bronin, A. A. Pankratov, I. Yu. Yaroslavtsev // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2011. – V. 47. – № 12. – P. 1381-1388.
274. Jamil, Z. Nickel Electrodeposition on Silver for the Development of Solid Oxide Fuel Cell Anodes and Catalytic Membranes / Z. Jamil, E. Ruiz-Trejo, N. P. Brandon // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2017. – V. 164. – № 4. – P. D210-D217.
275. Kalinina, E. G. Formation of a Single- and Two-Layer Solid Electrolyte by Electrophoresis on Anodic Substrates Metalized with Silver or Platinum / E. G. Kalinina, E. Yu. Pikalova // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2022. – V. 96. – № 12. – P. 2763-2773.
276. Kalinina, E. G. CeO<sub>2</sub>-based thin-film electrolyte membranes for intermediate temperature SOFCs: Direct electrophoretic deposition on the supporting anode from additive-modified suspensions / E. G. Kalinina, D. S. Rusakova, K. S. Shubin, L. V. Ermakova, E. Yu. Pikalova // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2023. – V. 48. – № 59. – P. 22559-22572.
277. Fagg, D. P. The effect of cobalt oxide sintering aid on electronic transport in Ce<sub>0.80</sub>Gd<sub>0.20</sub>O<sub>2-δ</sub> electrolyte / D. P. Fagg, J. C. C. Abrantes, D. Pérez-Coll, P. Núñez, V. V. Kharton, J. R. Frade // *Electrochimica Acta*. – 2003. – V. 48. – № 8. – P. 1023-1029.
278. Sal'nikov, V. V. Electrophysical properties of Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> + x mol % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid composite electrolytes / V. V. Sal'nikov, E. Yu. Pikalova, A. V. Proshina, A. A. Pankratov, L. A. Kuz'mina // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2011. – V. 47. – № 9. – P. 1049-1055.
279. Pikalova, E. Yu. Synthesis and electrophysical properties of (1-x)Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> + xTiO<sub>2</sub> (x=0–0.06) solid-state solutions / E. Yu. Pikalova, V. I. Maragou, A. K. Demin, A. A. Murashkina, P. E. Tsiakaras // *Solid State Ionics*. – 2008. – V. 179. – № 27-32. – P. 1557-1561.
280. Medvedev, D. Novel composite solid state electrolytes on the base of BaCeO<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> for intermediate temperature electrochemical devices / D. Medvedev, V. Maragou, E. Pikalova, A. Demin, P. Tsiakaras // *Journal of Power Sources*. – 2013. – V. 221. – P. 217-227.
281. Pikalova Yu, E. Ceria-based materials for high-temperature electrochemistry applications / E. Pikalova Yu, A. A. Kolchugin, V. G. Bamburov // *International Journal of Energy Production and Management*. – 2016. – V. 1. – № 3. – P. 272-283.
282. Gorbova, E. Investigation of the protonic conduction in Sm doped BaCeO<sub>3</sub> / E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Journal of Power Sources*. – 2008. – V. 181. – № 2. – P. 207-213.

283. Kusnezoff, M. Influence of Electrode Design and Contacting Layers on Performance of Electrolyte Supported SOFC/SOEC Single Cells / M. Kusnezoff, N. Trofimenko, M. Müller, A. Michaelis // *Materials*. – 2016. – V. 9. – № 11. – P. 906.
284. Riegraf, M. Intercalation of Thin-Film Gd-Doped Ceria Barrier Layers in Electrolyte-Supported Solid Oxide Cells: Physicochemical Aspects / M. Riegraf, F. Han, N. Sata, R. Costa // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2021. – V. 13. – № 31. – P. 37239-37251.
285. Fallah Vostakola, M. Progress in Material Development for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: A Review / M. Fallah Vostakola, B. Amini Horri // *Energies*. – 2021. – V. 14. – № 5. – P. 1280.
286. Shi, H. Electrolyte materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / H. Shi, C. Su, R. Ran, J. Cao, Z. Shao // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2020. – V. 30. – № 6. – P. 764-774.
287. Liu, Q. L. Anode-supported solid oxide fuel cell with yttria-stabilized zirconia/gadolinia-doped ceria bilayer electrolyte prepared by wet ceramic co-sintering process / Q. L. Liu, K. A. Khor, S. H. Chan, X. J. Chen // *Journal of Power Sources*. – 2006. – V. 162. – № 2. – P. 1036-1042.
288. Ji, S. Fabrication of low-temperature solid oxide fuel cells with a nanothin protective layer by atomic layer deposition / S. Ji, I. Chang, Y. H. Lee, J. Park, J. Y. Paek, M. H. Lee, S. W. Cha // *Nanoscale Research Letters*. – 2013. – V. 8. – № 1. – P. 48.
289. Cao, J. Tailoring the electron-blocking layer by addition of YSZ to Ba-containing anode for improvement of ceria-based solid oxide fuel cell / J. Cao, Y. Ji, X. Huang, H. Jia, W. Liu // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44. – № 12. – P. 13602-13608.
290. Eguchi, K. Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells / K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue, H. Arai // *Solid State Ionics*. – 1992. – V. 52. – № 1-3. – P. 165-172.
291. Chour, K.-W. Metal-organic vapor deposition of YSZ electrolyte layers for solid oxide fuel cell applications / K.-W. Chour, J. Chen, R. Xu // *Thin Solid Films*. – 1997. – V. 304. – № 1-2. – P. 106-112.
292. Kim, S.-G. Fabrication and characterization of a YSZ/YDC composite electrolyte by a sol-gel coating method / S.-G. Kim, S. P. Yoon, S. W. Nam, S.-H. Hyun, S.-A. Hong // *Journal of Power Sources*. – 2002. – V. 110. – № 1. – P. 222-228.
293. Jang, W. S. Preparation of YSZ/YDC and YSZ/GDC composite electrolytes by the tape casting and sol-gel dip-drawing coating method for low-temperature SOFC / W. S. Jang, S. H. Hyun, S. G. Kim // *Journal of Materials Science*. – 2002. – V. 37. – P. 2535-2541.

294. Sakthivel, S. Synthesis and Characterization of Polypyrrole (PPY) Thin Film by Spin Coating Technique / S. Sakthivel, A. Boopathi // *Journal of Chemistry and Chemical Sciences*. – 2014. – V. 4. – № 3. – P. 150-155.
295. Buinachev, S. A new approach for the synthesis of monodisperse zirconia powders with controlled particle size / S. Buinachev, M. A. Mashkovtsev, N. Zhirenkina, D. Aleshin, A. Dankova // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46. – № 32. – P. 16878-16887.
296. Zhou, X. Electrical conductivity and stability of Gd-doped ceria/Y-doped zirconia ceramics and thin films / X. Zhou // *Solid State Ionics*. – 2004. – V. 175. – № 1-4. – P. 19-22.
297. Tijller, H. L. Small Polaron Electron Transport In Reduced CeO<sub>2</sub> Single Crystals / H. L. Tijller, A. S. Nowick // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1977. – V. 38. – P. 859-867.
298. Pikalova, E. Yu. The effect of co-dopant addition on the properties of Ln<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2-δ</sub> (Ln=Gd, Sm, La) solid-state electrolyte / E. Yu. Pikalova, V. I. Maragou, A. N. Demina, A. K. Demin, P. E. Tsiakaras // *Journal of Power Sources*. – 2008. – V. 181. – № 2. – P. 199-206.
299. Løken, A. Thermal and Chemical Expansion in Proton Ceramic Electrolytes and Compatible Electrodes / A. Løken, S. Ricote, S. Wachowski // *Crystals*. – 2018. – V. 8. – № 9. – P. 365.
300. Pikalova, E. Development of composite LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub> - based air electrodes for solid oxide fuel cells with a thin-film bilayer electrolyte / E. Pikalova, N. Bogdanovich, A. Kolchugin, K. Shubin, L. Ermakova, N. Eremeev, A. Farlenkov, A. Khrustov, E. Filonova, V. Sadykov // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46. – № 32. – P. 16947-16964.
301. Wachsman, E. D. Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells / E. D. Wachsman, K. T. Lee // *Science*. – 2011. – V. 334. – № 6058. – P. 935-939.
302. Concha-Balderrama, A. Enhanced Ionic Transport and Compressive Residual Stress in Er-Doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Lower Er<sup>3+</sup> Concentrations / A. Concha-Balderrama, H. A. Martinez-Rodriguez, G. Rojas-George, H. E. Esparza-Ponce, V. Orozco-Carmona, P. Pizá-Ruiz, M. H. Bocanegra-Bernal, A. Reyes-Rojas // *Journal of Electronic Materials*. – 2018. – V. 47. – № 9. – P. 5422-5432.
303. Pesaran, A. Development of a new ceria/yttria-ceria double-doped bismuth oxide bilayer electrolyte low-temperature SOFC with higher stability / A. Pesaran, A. Jaiswal, Y. Ren, E. D. Wachsman // *Ionics*. – 2019. – V. 25. – № 7. – P. 3153-3164.
304. Wachsman, E. D. Stable High Conductivity Ceria/Bismuth Oxide Bilayered Electrolytes / E. D. Wachsman, P. Jayaweera, N. Jiang, D. M. Lowe, B. G. Pound // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1997. – V. 144. – № 1. – P. 233-236.

305. Leng, Y. J. Development of YDB/GDC Composite Electrolyte For Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells / Y. J. Leng // *ECS Proceedings Volumes*. – 2005. – V. 2005-07. – № 1. – P. 1110-1116.
306. Park, J.-Y. Stable and high conductivity ceria/bismuth oxide bilayer electrolytes for lower temperature solid oxide fuel cells / J.-Y. Park, E. D. Wachsman // *Ionics*. – 2006. – V. 12. – № 1. – P. 15-20.
307. Duan, N. High performance cathode-unsintered solid oxide fuel cell enhanced by porous  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$  (ESB) interlayer / N. Duan, J. Ma, J. Li, D. Yan, B. Chi, J. Pu, J. Li // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – V. 43. – № 28. – P. 12713-12719.
308. Lee, J. G. Application of GDC-YDB bilayer and LSM-YDB cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells / J. G. Lee, M. G. Park, H. H. Yoon, Y. G. Shul // *Journal of Electroceramics*. – 2013. – V. 31. – № 1-2. – P. 231-237.
309. Zhang, L. Thin film ceria–bismuth bilayer electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells with  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_{3-\delta}\text{O}-\text{Y}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{O}_{1.5}$  cathodes / L. Zhang, C. Xia, F. Zhao, F. Chen // *Materials Research Bulletin*. – 2010. – V. 45. – № 5. – P. 603-608.
310. Ahn, J. S. Development of High Performance Ceria/Bismuth Oxide Bilayered Electrolyte SOFCs for Lower Temperature Operation / J. S. Ahn, M. A. Camaratta, D. Pergolesi, K. T. Lee, H. Yoon, B. W. Lee, D. W. Jung, E. Traversa, E. D. Wachsman // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2010. – V. 157. – № 3. – P. B376.
311. Guo, X. Cathodic electrophoretic deposition of bismuth oxide ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) coatings and their photocatalytic activities / X. Guo, X. Li, C. Lai, W. Li, D. Zhang, Z. Xiong // *Applied Surface Science*. – 2015. – V. 331. – P. 455-462.
312. Liang, T. Remarkably Facile Preparation of Superhydrophobic Functionalized Bismuth Trioxide ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) Coatings / T. Liang, X. Guo // *Applied Sciences*. – 2019. – V. 9. – № 13. – P. 2653.
313. Megnin, C. Electrophoretic Deposition of  $\text{BiVO}_4$  Layers on FTO Substrates for Photo Electro-Chemical Cells / C. Megnin // *Ceramics - Silikaty*. – 2019. – V. 63. – № 1. – P. 124-130.
314. Chahkandi, M. New water based EPD thin  $\text{BiVO}_4$  film: Effective photocatalytic degradation of Amoxicillin antibiotic / M. Chahkandi, M. Zargazi // *Journal of Hazardous Materials*. – 2020. – V. 389. – P. 121850.
315. Kalinina, E. Electrophoretic Deposition and Characterization of Er-Doped  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  Cathode Barrier Coatings on Non-Conductive  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  Electrolyte Substrates / E. Kalinina, L. Ermakova, E. Pikalova // *Coatings*. – 2023. – V. 13. – № 6. – P. 1053.

316. Leng, Y. J. Anode-Supported SOFCs with  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Doped  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Doped  $\text{CeO}_2$  Composite Electrolyte Film / Y. J. Leng, S. H. Chan // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2006. – V. 9. – № 2. – P. A56-A59.
317. Kalinina, E. Comparative Study of Electrophoretic Deposition of Doped  $\text{BaCeO}_3$ -Based Films on  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  and  $\text{La}_{1.7}\text{Ba}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$  Cathode Substrates / E. Kalinina, E. Pikalova, A. Kolchugin, N. Pikalova, A. Farlenkov // *Materials*. – 2019. – V. 12. – № 16. – P. 2545.
318. Kalinina, E. G. Electrophoretic Deposition of Thin-Film Coatings of Solid Electrolyte Based on Microsize  $\text{BaCeO}_3$  Powders / E. G. Kalinina, E. Yu. Pikalova, A. S. Farlenkov // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2018. – V. 91. – № 6. – P. 934-941.
319. Haile, S. M. Non-stoichiometry, grain boundary transport and chemical stability of proton conducting perovskites / S. M. Haile, G. Staneff, K. H. Ryu // *Journal of Materials Science*. – 2001. – V. 36. – P. 1149-1160.
320. Madhuri Sailaja, J. Chemically stable proton conducting doped  $\text{BaCeO}_3$  by citrate-EDTA complexing sol-gel process for solid oxide fuel cell / J. Madhuri Sailaja, N. Murali, S. J. Margarete, N. K. Jyothi, K. Rajkumar, V. Veeraiah // *South African Journal of Chemical Engineering*. – 2018. – V. 26. – P. 61-69.
321. Ding, Y. The role of Ba concentration on the structural characteristics and electrical conductivities of  $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$  / Y. Ding, Y. Li, W. Huang // *Materials Research Bulletin*. – 2017. – V. 95. – P. 328-333.
322. Sun, H. Atmospheric plasma-sprayed  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (BZCYYb) electrolyte membranes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / H. Sun, S. Zhang, C. Li, B. Rainwater, Y. Liu, L. Zhang, Y. Zhang, C. Li, M. Liu // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. – № 16. – P. 19231-19236.
323. Pikalova, E. Yu. The Influence of the Substituting Element ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) in  $\text{La}_{1.7}\text{M}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$  on the Electrochemical Performance of the Composite Electrodes / E. Yu. Pikalova, A. A. Kolchugin // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2016. – V. 18. – № 1. – P. 3.
324. Amsif, M. Influence of rare-earth doping on the microstructure and conductivity of  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  proton conductors / M. Amsif, D. Marrero-Lopez, J. C. Ruiz-Morales, S. N. Savvin, M. Gabás, P. Nunez // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V. 196. – № 7. – P. 3461-3469.
325. Lyagaeva, J. Acceptor doping effects on microstructure, thermal and electrical properties of proton-conducting  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{Yb}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{La}$  or  $\text{Y}$ ) ceramics for solid oxide fuel cell applications / J. Lyagaeva, B. Antonov, L. Dunyushkina, V. Kuimov, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 192. – P. 80-88.

326. Kalinina, E. Features of Electrophoretic Deposition of a Ba-Containing Thin-Film Proton-Conducting Electrolyte on a Porous Cathode Substrate / E. Kalinina, A. Kolchugin, K. Shubin, A. Farlenkov, E. Pikalova // *Applied Sciences*. – 2020. – V. 10. – № 18. – P. 6535.
327. Besra, L. Experimental verification of pH localization mechanism of particle consolidation at the electrode/solution interface and its application to pulsed DC electrophoretic deposition (EPD) / L. Besra, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2010. – V. 30. – № 5. – P. 1187-1193.
328. Mishra, M. pH localization: a case study during electrophoretic deposition of ternary MAX phase carbide-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> / M. Mishra, Y. Sakka, T. Uchikoshi, L. Besra // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2013. – V. 121. – № 1412. – P. 348-354.
329. Matsuda, M. Direct EPD of YSZ Electrolyte Film onto Porous NiO-YSZ Composite Substrate for Reduced-Temperature Operating Anode-Supported SOFC / M. Matsuda, T. Hosomi, K. Murata, T. Fukui, M. Miyake // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2005. – V. 8. – № 1. – P. A8.
330. Medvedev, D. Structural, thermomechanical and electrical properties of new (1-x)Ce<sub>0.8</sub>Nd<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> -xBaCe<sub>0.8</sub>Nd<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> composites / D. Medvedev, E. Pikalova, A. Demin, A. Podias, I. Korzun, B. Antonov, P. Tsiakaras // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 267. – P. 269-279.
331. Altomare, A. *QUALX*: a computer program for qualitative analysis using powder diffraction data / A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacobozzo, A. Moliterni, R. Rizzi // *Journal of Applied Crystallography*. – 2008. – V. 41. – № 4. – P. 815-817.
332. Altomare, A. *QUALX2.0*: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW\_COD / A. Altomare, N. Corriero, C. Cuocci, A. Falcicchio, A. Moliterni, R. Rizzi // *Journal of Applied Crystallography*. – 2015. – V. 48. – № 2. – P. 598-603.