

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



Калинина Елена Григорьевна

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

1.4.4. Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Екатеринбург – 2024

Работа выполнена в лаборатории комплексных электрофизических исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор **Сафронов Александр Петрович**

Официальные оппоненты:

Альмяшева Оксана Владимировна, доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)», заведующий кафедрой физической химии

Дунюшкина Лилия Адиевна, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), ведущий научный сотрудник лаборатории кинетики

Шевченко Владимир Григорьевич, доктор химических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), главный научный сотрудник лаборатории физико-химии дисперсных систем

Защита состоится «14» ноября 2024 года в 12:00
на заседании диссертационного совета УрФУ 1.4.01.01
по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, зал диссертационных советов, комн. 248

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=6253>

Автореферат разослан « » октября 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук,
доцент

 Аксенова Татьяна Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 CeO_2 и BaCeO_3 и $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$ 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 CeO_2 и 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 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 CeO_2 и ZrO_2 , изготовленных методом ЛИК, наночастиц Al_2O_3 -Mg, полученных методом ЭВП. Показано самопроизвольное формирование высокого значения дзета-потенциала (+26...+59 мВ). Установлены особенности механизма ЭФО в суспензии наночастиц Al_2O_3 -Mg, содержащей металлическую компоненту, обусловленную присутствием Al (0.3 масс. %) в исходном нанопорошке Al_2O_3 -Mg.

2. Впервые установлен механизм электрохимической коагуляции, характерный для ЭФО наночастиц допированного 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 CeO_2 , полученных методом горения из растворов. Показано, что суспензии микроразмерных частиц BCGCuO, BCSCuO, $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZYYbO) 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, BCZYYbO 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 взаимодействия 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_{0.8}Sm_{0.2}O₃ (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 CeO₂ и ZrO₂, полученных методом лазерного испарения-конденсации, и наночастиц Al₂O₃-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 BCSCuO , BCZYbO и 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 NiO-BCS в образовании композитной газоплотной спеченной мембраны 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 YSZ , SDC , $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (GDC), $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ba}_{0.02})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (CSSBO), $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCS), а также микроразмерных частиц BCGCuO , BCSCuO , BCZYbO и 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 BCGCuO 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 ~ 5 мкм на пористых катодных подложках $\text{LNFO}/\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (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 CeO_2 и 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 BCSCuO , BCZYYbO и BCGCuO , 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 H_2 на катоде. Уточнение механизма ЭФО микроразмерных частиц BCZYYbO 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 290 страницах и включает 22 таблицы, 165 рисунков и список цитируемой литературы из 332 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации, показана цель и сформулированы задачи работы, выделены объекты и предмет исследований, представлена научная новизна, а также теоретическая и практическая значимость работы, выдвинуты положения, выносимые на защиту, указаны методология и методы исследования, отмечено, чем обеспечивается достоверность полученных результатов, выделен личный вклад автора работы, приведены сведения об апробации результатов работы, приведено количество и тип публикаций по теме диссертации, а также об её объеме и структуре.

В **первой главе “Литературный обзор”** представлены данные по современному состоянию исследований, сделан критический обзор публикаций по принципам работы, применяемым материалам, проблемам и решениям в области создания твердооксидных топливных элементов. Рассмотрены закономерности электрокинетических явлений в коллоидных системах. Проанализирована практическая реализация технологии электрофоретического формирования покрытий. Показано применение метода ЭФО при формировании ячеек ТОТЭ. В конце главы приведено заключение, в котором на основании анализа данных литературного обзора была поставлена цель работы и определены задачи, которые представлены во Введении.

Вторая глава “Методология и методы исследования” содержит описание применяемого метода электрофоретического осаждения при формировании покрытий твердого электролита, представлена схема ячейки для проведения процесса ЭФО, а также приведены сведения по способам

регулирования режимов осаждения с применением специализированной установки, разработанной в ИЭФ УрО РАН.

Приведена методика определения коэффициентов газопроницаемости электродных подложек и образцов электролитных мембран с применением специализированной установки, разработанной в ИЭФ УрО РАН. Метод измерения коэффициента газопроницаемости основан на измерении кинетики изменения перепада давления воздуха на контролируемом образце.

Методика измерений дзета-потенциала в суспензиях нано- и микроразмерных частиц основана на электроакустическом методе, который применяется для концентрированных суспензий (10 г/л и более) (анализатор DT-300, Dispersion Technologies, США). При проведении измерений измерительный зонд погружается в суспензию. Пьезоэлектрический излучатель, установленный в зонде, генерирует ультразвуковую волну в суспензии, в результате которой частицы в суспензии приходят в колебательное движение относительно своих сольватных оболочек, происходит относительное смещение диффузной и плотной части ДЭС. Таким образом, в результате воздействия акустических колебаний в суспензии возникает переменный электрический сигнал (менее 100 мВ), который регистрируется измерительным зондом и обрабатывается блоком управления. Анализ измеренного электрического сигнала производится при помощи специализированного программного обеспечения.

Анализ дисперсного состава суспензий нано- и микроразмерных частиц проводили методом динамического рассеяния света (анализатор 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.

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).

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

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

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). Исследование морфологии и рельефа поверхности покрытий проводили с помощью атомно-силового микроскопа Solver 47p (NT-MDT, Россия). Исследование морфологии поверхности покрытий и электродных подложек были проведены с применением оптического бинокулярного микроскопа с компьютерной видео-регистрацией ST-VS-520 (STAT, Россия).

РФА анализ порошков и покрытий проводили с использованием дифрактометра D8 DISCOVER (Bruker AXS, Германия) и дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Япония). Уточнение структурных параметров выполнено с использованием программы TOPAS-3, а также с использованием базы данных PDF-2 (ICDD).

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 на автоматическом дилатометре DIL 402C (NETZSCH, Германия).

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.

В третьей главе **“Закономерности стабилизации и дезагрегирования суспензий наночастиц. Механизмы ЭФО при осаждении наночастиц на плотных и пористых проводящих подложках”** показаны особенности стабилизации и дезагрегирования неводных (изопропанол/ацетилацетон) суспензий на основе наночастиц, полученных методом лазерного испарения-конденсации. Электрокинетические свойства и дисперсный состав были исследованы для 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). 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 1). 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.

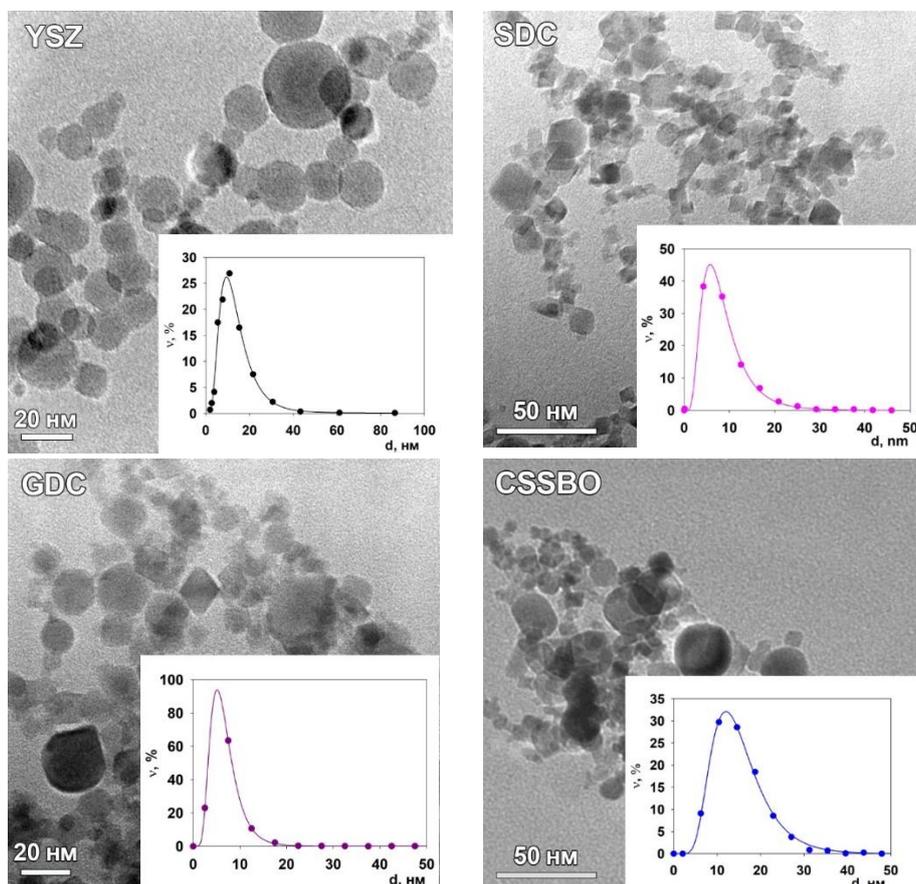


Рисунок 1 – ПЭМ изображения морфологии наночастиц SDC, GDC, CSSBO, YSZ и кривые числового распределения частиц по размерам

Показано, что в исходных суспензиях наночастиц происходит самопроизвольное формирование высокого значения дзета-потенциала (ζ), а именно, +51 мВ (4.9), +59 мВ (5.8), +31 мВ (4.0), +26 мВ (3.3) для SDC, GDC, CSSBO, YSZ, соответственно, за счет электростатического механизма формирования ДЭС, который связан с особенностью применяемого метода ЛИК для получения наночастиц, при котором происходит образование на их поверхности нитратов/карбонатов металла, образующихся в процессе лазерного испарения материала мишени и его конденсации в потоке газа [1]. Образование нитратов обусловлено процессом конденсации паров мишени и их взаимодействием с компонентами газовой среды (смесь N_2 и O_2 в объемном соотношении

0.79:0.21) при высоких температурах в процессе лазерного синтеза наночастиц [2]. 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. Установлено, что при увеличении рН при титровании щелочью суспензий наночастиц SDC, GDC, CSSBO, YSZ 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.

Нами был предложен аналогичный механизм формирования положительного эффективного заряда наночастиц на основе Al_2O_3 и высокого дзета-потенциала в неводной суспензии изопропанола с применением ЭВП нанопорошков, синтез которых 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 Al_2O_3 в атмосфере аргона.

Процесс формирования заряда на наночастицах Al_2O_3 в неводной (изопропанол) жидкой среде можно представить следующими стадиями:

1. Образование нитратов алюминия $Al(NO_3)_3$ на поверхности синтезированных наночастиц при их охлаждении потоком воздуха;
2. Растворение $Al(NO_3)_3$ с образованием катионов Al^{3+} :

$$Al(NO_3)_3 \rightarrow Al^{3+} + 3NO_3^-;$$
3. Гидролиз катионов Al^{3+} в присутствие следовых количеств воды (0.5 масс. %), содержащейся в дисперсионной среде, с образованием кислой среды:

$$Al^{3+} + 2H_2O \rightarrow Al(OH)_2^+ + 2H^+;$$
4. Специфическая адсорбция гидратированных катионов $Al(OH)_2^+$ на поверхности наночастиц:

$$Al_2O_3_{\text{тв.}} + Al(OH)_2^+ \rightarrow [Al_2O_3 \cdot nAl(OH)_2^+ \cdot (n-x)NO_3^-]^{x+} \cdot xNO_3^-.$$

Следы воды в дисперсионной среде изопропанола имеют важное значение в гидролитическом комплексообразовании катионов алюминия

$Al(OH)_2^+$ при формировании избыточного положительного заряда наночастиц в суспензии.

Методом динамического рассеяния света с помощью анализатора частиц Brookhaven ZetaPlus 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. 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. 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 (рисунок 2).

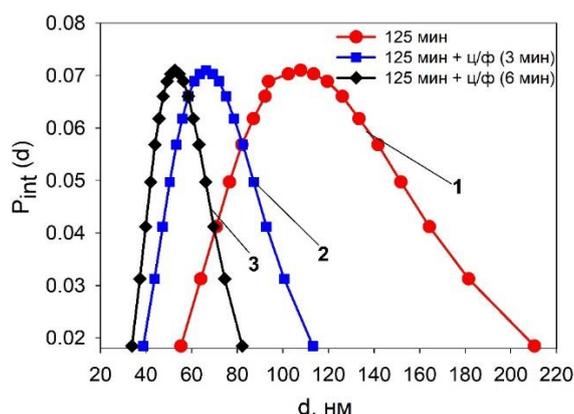


Рисунок 2 – Унимодальные распределения частиц по интенсивности рассеяния в суспензии YSZ: 1) УЗО 125 мин; 2) УЗО 125 мин и центрифугирование 10000 об/мин, 3 мин; 3) УЗО 125 мин и центрифугирование 10000 об/мин, 6 мин

Нами были исследованы закономерности изменения дзета-потенциала и pH суспензии наночастиц оксида алюминия, полученного методом ЭВП из сплава Al-Mg с содержанием Mg 1.3 масс. % [3-5]. Синтез наночастиц Al_2O_3 -Mg методом ЭВП был проведен в атмосфере кислорода (12 об. %) и азота (88 об. %). Наночастицы Al_2O_3 -Mg, по данным ПЭМ, имели сферическую форму со среднечисловым диаметром 22 нм. Распределение частиц по размерам являлось логнормальным. Удельная поверхность (метод БЭТ) составляла $40 \text{ м}^2/\text{г}$, а соответствующий рассчитанный средний диаметр частиц ($d_{БЭТ}$) составил 41 нм. По данным РФА нанопорошок Al_2O_3 -Mg являлся многофазным (α - Al_2O_3 – 0.4 масс. %; γ - Al_2O_3 – 31 масс. %; δ - Al_2O_3 – 69 масс. %; металлический Al – 0.3 масс. %), однако отдельной

кристаллической фазы, содержащей Mg, в порошке не было обнаружено, вероятно, катионы магния были распределены в решетке Al_2O_3 .

Были установлены закономерности изменения электрокинетических свойств с увеличением концентрации наночастиц Al_2O_3 -Mg в суспензии. 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 pH ~4.7, тогда как значение pH практически не изменялось и соответствовало постоянному ионному составу в суспензии. 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, при этом значение толщины ДЭС (λ_D) для суспензии наночастиц составляло 33 нм, что соизмеримо со значением L_{cp} , что подтверждает возникновение условий перекрывания ДЭС с увеличением концентрации наночастиц в суспензии. Можно сделать вывод, что многочастичное взаимодействие между наночастицами при перекрывании их сольватных оболочек приводит к снижению дзета-потенциала.

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. Было показано, что металлическая компонента (0.3 масс. % Al) в составе нанопорошка Al_2O_3 -Mg 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. Изученные особенности суспензий ЭВП нанопорошков, которые содержат металлическую составляющую, необходимо учитывать в технологии применения метода ЭФО при создании керамических покрытий.

С целью подтверждения влияния металлической компоненты в составе нанопорошка Al_2O_3 -Mg на образование пузырьков в ЭФО покрытии было проведено ЭФО из суспензии с концентрацией 10 г/л на основе нанопорошка Al_2O_3 , который не содержал металлического алюминия (метод ЭВП, состав по данным РФА: δ - Al_2O_3 - 85 масс. %; γ - Al_2O_3 - 15 масс. %) на Ni-фольгу. Было получено сплошное покрытие толщиной 10 мкм, которое не содержало пузырьков, что подтвердило наше предположение о ключевой роли металлического алюминия в составе нанопорошка Al_2O_3 -Mg в образовании пузырьков в составе ЭФО покрытий.

Установлены особенности осаждения наночастиц и подтвержден реализуемый механизм электрохимической коагуляции. 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 ~100-200 нм (рисунок 3а). При спекании ЭФО покрытия формируется плотная спеченная пленка толщиной 2 мкм, имеющая размеры зерен 1-2 мкм (рисунок 3б). Показано, что уплотнение покрытия при ЭФО позволяет улучшить морфологию пленок при спекании.

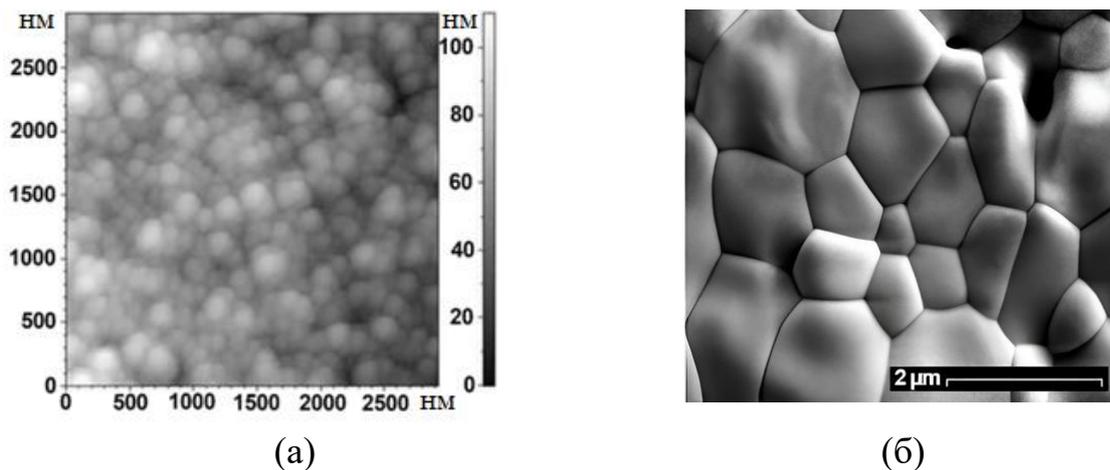


Рисунок 3 – Изображения поверхности покрытий YSZ, полученных из деагрегированной суспензии концентрацией 6 г/л после 125 мин УЗО и центрифугирования при 10000 об/мин, 3 мин: (а) – атомно-силовое изображение поверхности ЭФО покрытия, (б) - СЭМ изображение поверхности спеченного покрытия при температуре 1200 °С, 6 ч

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 внутрь подложки не проникают.

Проведен анализ влияния формы противоэлектрода на плотность тока в краевой зоне электрода при ЭФО объемных материалов на примере осаждения из суспензии наночастиц YSZ. Установлено, что применение конического противоэлектрода 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.

В главе 4 “Закономерности стабилизации и деагрегирования суспензий микроразмерных частиц допированных Ва(Сe,Zr)O₃.

Особенности изменения электрокинетических свойств и механизма ЭФО при внесении зарядового агента (молекулярного йода)” обсуждаются особенности электрокинетических свойств и дезагрегирования суспензий микроразмерных частиц допированных $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$ и CeO_2 , полученных методом горения из растворов. Для порошков, полученных методом горения из растворов, характерны частицы размером до 5 мкм, а также рыхлые агрегаты до 10 мкм, присутствуют субмикронные частицы на поверхности более крупных агрегатов (рисунки 4).

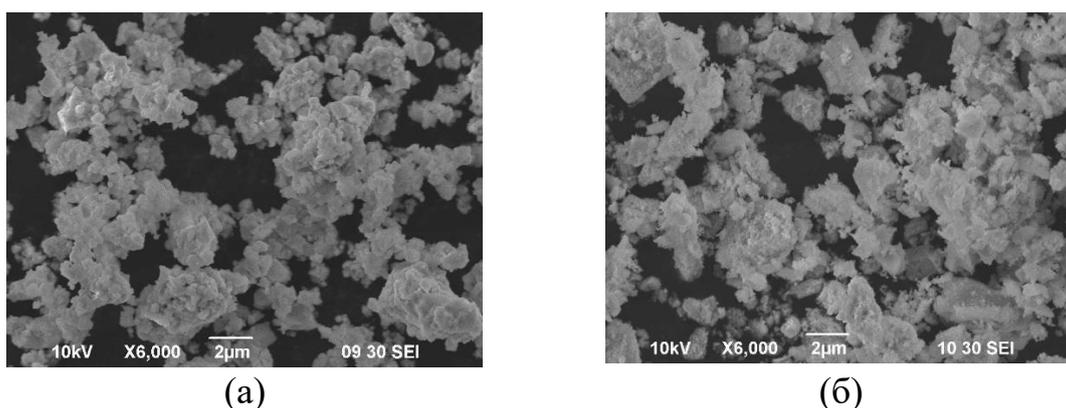


Рисунок 4 – СЭМ изображения исходных микроразмерных порошков: (а) BCZY YbO , $T_{\text{синт}} = 1150 \text{ }^\circ\text{C}$; (б) SDC , $T_{\text{синт}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$

Микроразмерные порошки $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_3$ (BCSCuO), $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ (BCGCuO), $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY YbO) и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC) характеризовались невысоким значением удельной поверхности, а именно, 3, 3, 1.3, 12 $\text{m}^2/\text{г}$, соответственно. 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.

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. Определено влияние длительности УЗО на $d_{эфф}$ в суспензиях микроразмерных частиц BCSCuO , BCGCuO , BCZY YbO и SDC (рисунки 5). В суспензии SDC влияние УЗО на изменение $d_{эфф}$ и дезагрегирование более выражено, в отличие от суспензий BCSCuO , BCGCuO , BCZY YbO , для которых более эффективно применение центрифугирования.

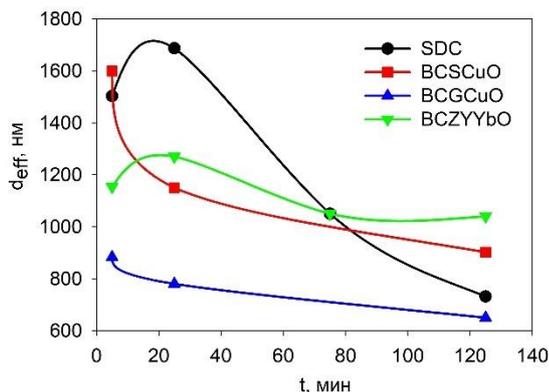


Рисунок 5 – Изменение эффективного гидродинамического диаметра агрегатов d_{eff} при увеличении длительности УЗО в суспензиях BCSCuO, BCGCuO, BCZYUyO и SDC

Основную сложность в применении суспензий микроразмерных частиц BCSCuO, BCZYUyO и BCGCuO представляют затруднения в получении сплошного покрытия, либо полное отсутствие осаждения. Решение данной проблемы было получено за счет внесения в суспензии зарядового агента – молекулярного йода. Установлены закономерности изменения дзета-потенциала и проводимости суспензий микроразмерных частиц $Ba(Ce,Zr)O_3$ при внесении молекулярного йода в широком интервале концентраций до 1.0 г/л. Показано, 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 pH монотонно снижается, а проводимость увеличивается (**рисунок 6**).

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. 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.

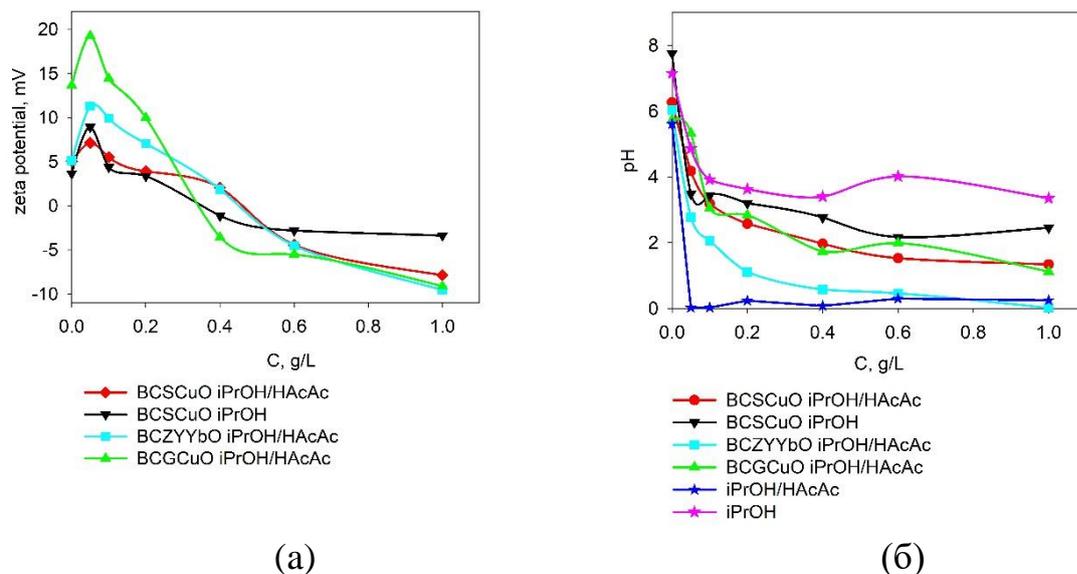


Рисунок 6 – Зависимости характеристик от концентрации йода: (а) дзета-потенциал суспензий BCSCuO, BCZYUyO, BCGCuO; (б) pH суспензий и дисперсионных сред iPrOH/HAcAc (90/10 об. %) и чистого iPrOH

Мы предполагаем 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 80 В создает условия, при которых йодид-ионы, связанные с частицами, десорбируются и мигрируют к аноду, что увеличивает эффективный положительный заряд на частицах, движущихся к катоду. Происходит увеличения толщины покрытия при осаждении с малой величиной добавленного йода (**рисунок 7а**). 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 (**рисунок 7б**), причем дзета-

потенциал суспензии BCZY₂YbO с концентрацией йода 1 г/л являлся отрицательным и составлял -10 мВ.

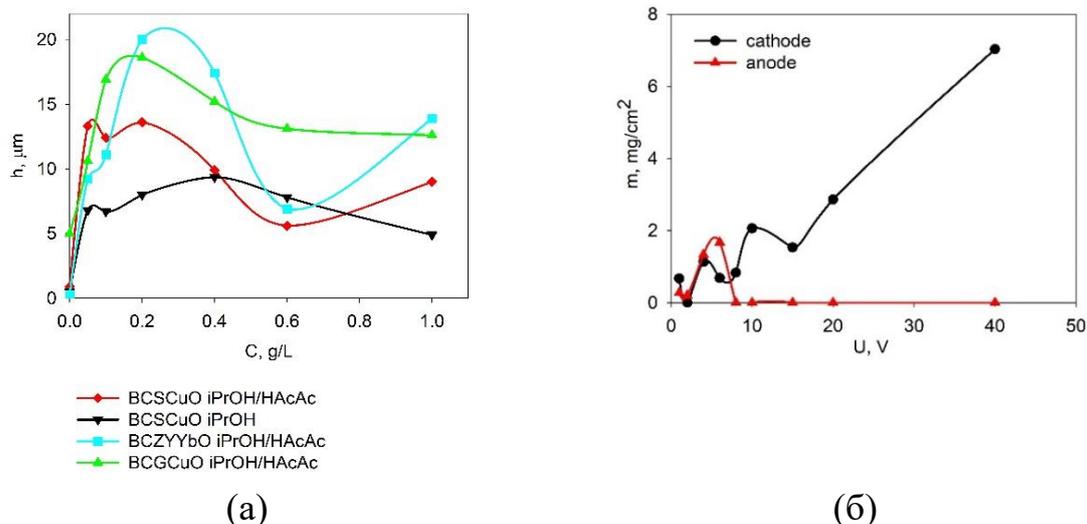


Рисунок 7 – (а) Зависимости толщины покрытий BCSCuO, BCZY₂YbO, BCGCuO от концентрации йода в суспензии; (б) Зависимости осажденной массы на катоде и на аноде от напряжения (время осаждения 1 мин) в суспензии BCZY₂YbO с содержанием йода 1 г/л

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.

В пятой главе “**Формирование спеченных тонкопленочных слоев твердого CeO_2 электролита на несущих электродных подложках. Электрические характеристики пленочных мембран**” приведены результаты исследований по решению проблем формирования плотных тонкопленочных покрытий твердого электролита при высокотемпературном спекании на несущих электродных подложках. Было установлено, что применение наночастиц многодопированного электролита $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ позволяет проводить формирование и спекание покрытия CSSBO толщиной ~ 2 мкм на модельной плотной подложке LNO. 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 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 ~5 мкм (рисунок 8). Показана сохраняемость пористой структуры коллектора LNFO после спекания при температуре 1400 °С. По результатам измерений проводимости образца 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). Сниженные значения проводимости пленки CSSBO могут быть вызваны её остаточной пористостью.

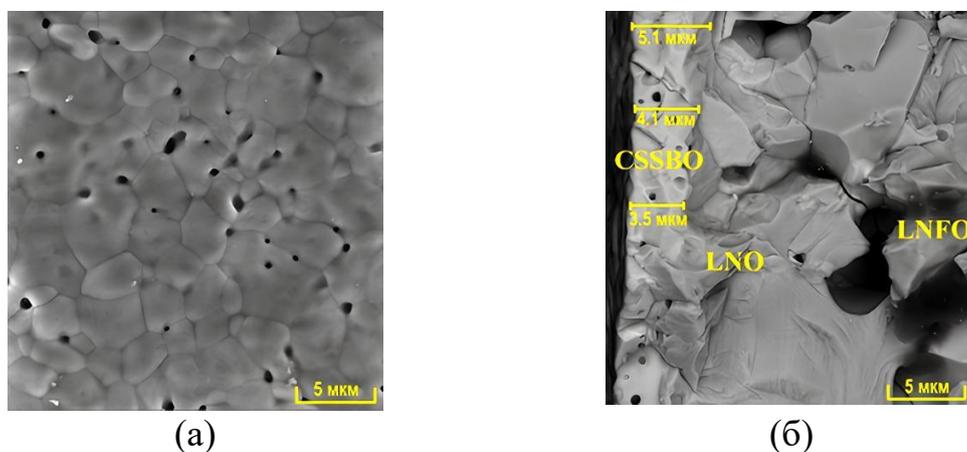


Рисунок 8 – СЭМ изображение пленочного электролита CSSBO на пористой подложке LNFO/LNO после финального спекания при температуре 1400 °С, 4 ч: (а) поверхность; (б) поперечный срез

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 ~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 образца 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.

Установлены закономерности формирования однослойной электролитной мембраны на основе CeO_2 на несущем пористом аноде NiO-BCS с применением прямого ЭФО из модифицированных суспензий микроразмерных частиц SDC добавками оксидов Co_3O_4 , TiO_2 и Al_2O_3 .

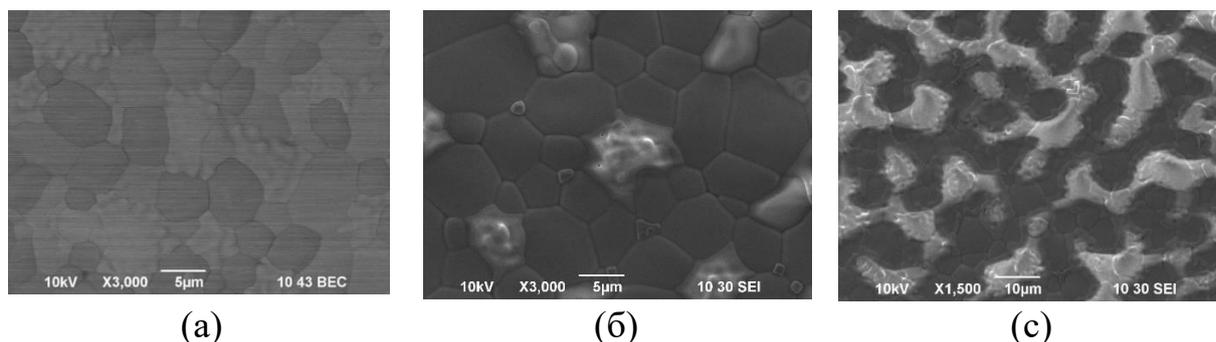


Рисунок 9 – СЭМ изображение поверхности электролитных мембран SDC с добавками оксидов кобальта, титана и алюминия после спекания при температуре 1450 °С, 5 ч на анодной подложке NiO-BCS: (а) – SDC-Co, (б) – SDC-Ti, (с) – SDC-Al

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 (рисунок 9).

Полученная пленка электролита SDC-Co (толщина 16 мкм) 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. Присутствовали вторичные фазы: Sm_2O_3 (30.2 %); Co_3O_4 (25.2 %); Ba_2CoO_4 (11.2 %). Электролитная мембрана SDC-Ti (толщина 28 мкм) содержала основную фазу BaCeO_3 (71.1 %), фазу на основе CeO_2 (24.5 %) и оксид титана (4.3 %). За счет диффузии бария из подложки NiO-BCS при проведении спекания произошло преимущественное образование фазы на основе BaCeO_3 , чему способствовала добавка оксида титана. Электролитная мембрана SDC-Al (толщина 27 мкм) содержала фазы: основная фаза на основе CeO_2 (56 %), BaCeO_3 (10.7 %), оксид алюминия Al_2O_3 (8.5 %) и вторичная фаза $\text{Al}_{4.6}\text{Ni}_{1.4}\text{O}_6$ (24.8 %). Диффузия бария из подложки способствовала образованию небольшой доли церата бария в составе покрытия, однако, присутствие оксида алюминия ограничивало её образование.

Для решения проблемы образования вторичных фаз в покрытии SDC-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_3 (61.8 %), фаза на основе CeO_2 (33.6 %), вторичные фазы BaO , Sm_2O_3 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-Co на анодной подложке NiO-SDC. Толщина покрытия составила 16 мкм. После спекания при температуре 1450 °С, 5 ч образования плотного спеченного покрытия не произошло. Полученный результат показывает, что основную роль при образовании сплошного спеченного покрытия SDC-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. Процесс диффузии бария играет решающую роль в образовании газоплотных электролитных мембран.

Исследования электропроводности методом импедансной спектроскопии проведены в ИВТЭ УрО РАН. 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_2 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 10).

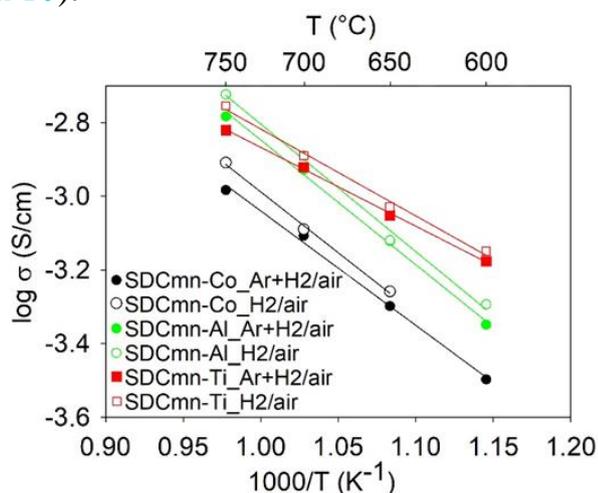


Рисунок 10 – Аррениусовские зависимости проводимости электролитных мембран от обратной температуры в различных газовых средах со стороны анода: закрашенные маркеры - ($Ar + 5$ об. % H_2) + 3 об. % H_2O ; незакрашенные маркеры - $H_2 + 3$ об. % H_2O ; со стороны катода - воздух

Показано, что значения энергии активации проводимости пленок электролита SDC-Co, SDC-Ti, SDC-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_2 в интервале температур 600-750 °C на воздухе (0.60-0.65) эВ [6].

Для модифицированной Ti электролитной мембраны энергия активации проводимости (0.42 эВ) оказалась близка к значениям, характерным для протонпроводящих электролитов на основе допированного $BaCeO_3$ (0.42-0.47 эВ) [7], что соответствует преимущественному содержанию фазы $BaCeO_3$ в составе композитного электролита BCS-SDC-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_2 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) [8]. Снижение проводимости полученной мембраны BCS-SDC-Ti может быть обусловлено полученным составом покрытия. Многофазный состав спеченных электролитных мембран (температура спекания 1450°C) зависит от вносимых добавок оксидов кобальта, титана и алюминия в условиях диффузии бария из анодной подложки NiO-BCS.

Для подтверждения газоплотности изготовленных электролитных мембран BCS-SDC-Co, BCS-SDC-Ti и BCS-SDC-Al на несущих анодах NiO-BCS были выполнены СЭМ исследования сколов (рисунок 11). Как видно из рисунка 11, электролитные мембраны являются плотными и имеют хорошую адгезию с анодной подложкой.

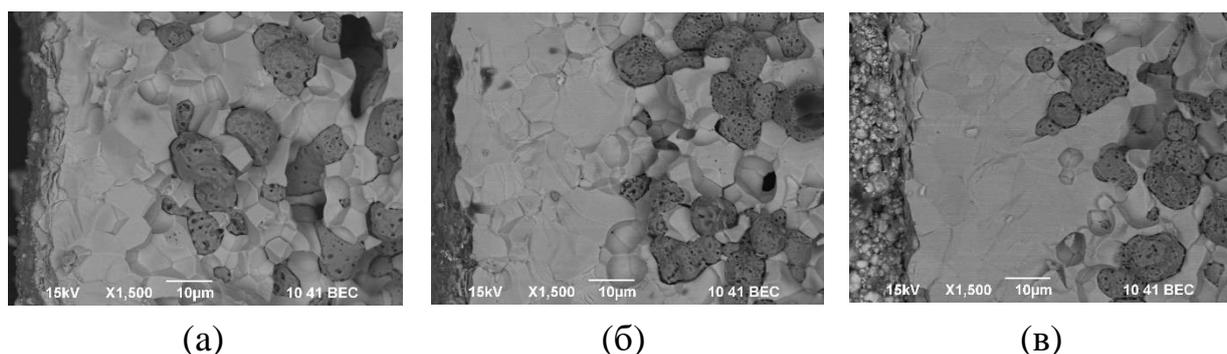


Рисунок 11 – СЭМ изображения сколов электролитных мембран на анодных подложках NiO-BCS: (а) – BCS-SDC-Co; (б) – BCS-SDC-Ti; (в) – BCS-SDC-Al

В главе 6 “Закономерности формирования барьерных электролитных покрытий на несущем плотном электролите SDC” приведены результаты экспериментов по формированию барьерных электролитных слоев YSZ, BCSCuO и EDB на плотных несущих подложках 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 [9, 10]. 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 CeO_2 [11]. В литературе представлено ограниченное число работ по

электрофоретическому осаждению слоев YSZ на поверхности электролитов на основе CeO_2 , например, в работе [12] рассматривается слой допированного гадолинием диоксида церия GDC (~1 мкм) как буферный слой между YSZ и перовскитным катодом, и формируется двухслойный электролит YSZ/GDC.

Для осуществления ЭФО 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 пара-толуолсульфо кислоты и мономера пиррола. Был приготовлен водный раствор, который содержал персульфат аммония (0.03 М) и натриевую соль пара-толуолсульфо кислоты (0.03 М). В полученный раствор при постоянном перемешивании при температуре 0 °С добавляли мономер пиррола (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 12](#) приведено СЭМ изображение поверхности пленки полипиррола на подложке SDC. Как видно из [рисунка 12](#), покрытие PPy на поверхности подложки SDC представляет собой цепочки субмикронных частиц (~ 0.5 мкм) сферической формы, формирующие достаточно рыхлое проводящее покрытие.

Предложен альтернативный вариант создания проводящего подслоя нанесением мелкодисперсной платины на поверхности непроводящих плотных подложек SDC. При формировании барьерных покрытий YSZ на подложке SDC использовали два вида порошков YSZ: полученного химическим осаждением из раствора прекурсора (YSZ-disp) [13], а также полученного методом ЛИК (YSZ-L) ([рисунк 1](#)).

Нами были выявлены проблемы формирования барьерных покрытий YSZ на несущих плотных подложках твердого электролита 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 °С), типа применяемого порошка и морфологии наночастиц YSZ ([рисунк 13](#)).

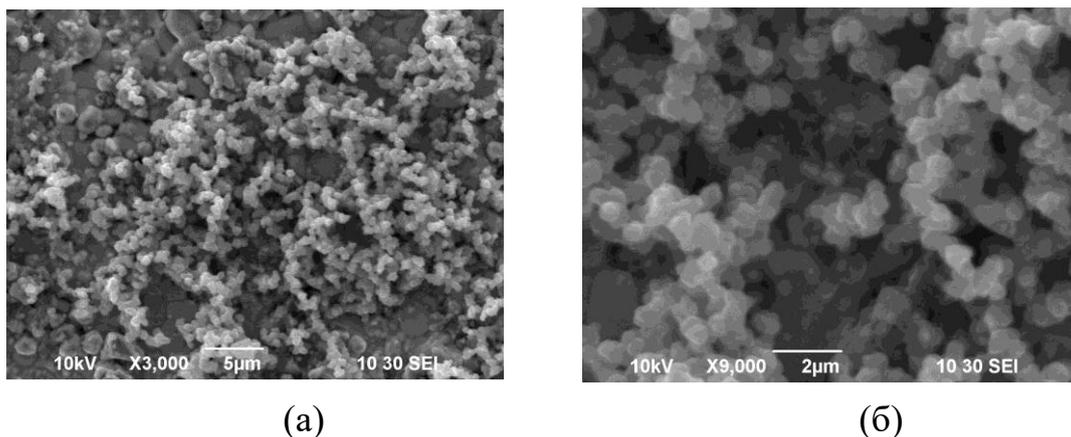


Рисунок 12 – СЭМ изображение поверхности покрытия полипиррола на непроводящей поверхности плотной подложки SDC: (а) $\times 3000$; (б) $\times 9000$

Показана несовместимость нанесенного пленочного покрытия YSZ с объемной подложкой SDC при проведении спекания. 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, за счет взаимодействия материалов YSZ и SDC и образования твердого раствора $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ при температуре $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ и более, данный факт отмечен в литературе [14].



Рисунок 13 – Оптические фотографии: (а) - слой YSZ-disp на поверхности подложки SDC после спекания при температуре $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 ч; (б) - слой YSZ-L на поверхности подложки SDC после спекания при температуре $1300 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 ч

Установлено, что применение переходного слоя пористой платины ($\sim 20 \text{ мкм}$), 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 толщиной 30 мкм 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 °С (рисунок 14).

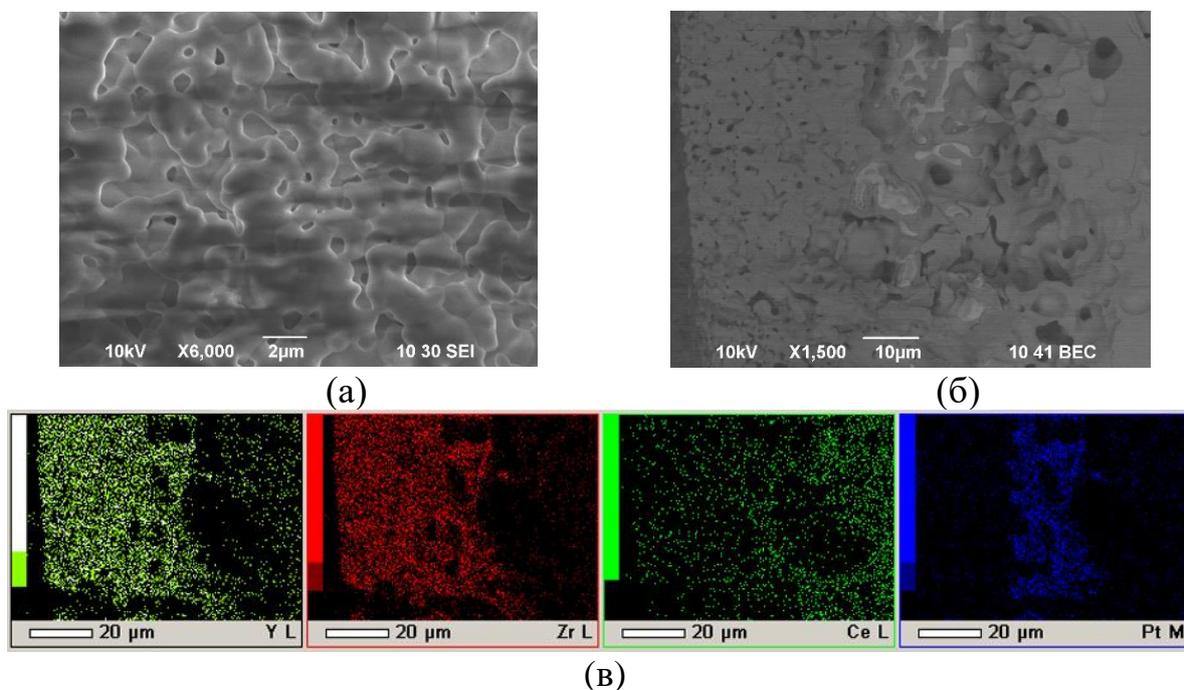


Рисунок 14 – СЭМ изображение поверхности (а), поперечного сечения (б), карты распределения элементов в поперечном сечении (в) структуры YSZ-disp/Pt/SDC, спеченной при температуре 1500 °С, 5 ч

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. Установлено, что электропроводность электролитной мембраны YSZ/Pt/SDC оказалась существенно ниже, чем электропроводность базового электролита SDC (рисунок 15).

Возможно, что пористый Pt подслоя в электролитной мембране YSZ-disp/Pt/SDC оказывает дополнительное сопротивление ионному переносу для ионов O^{2-} , что и привело к росту омического сопротивления двухслойного электролита YSZ-disp/Pt/SDC.

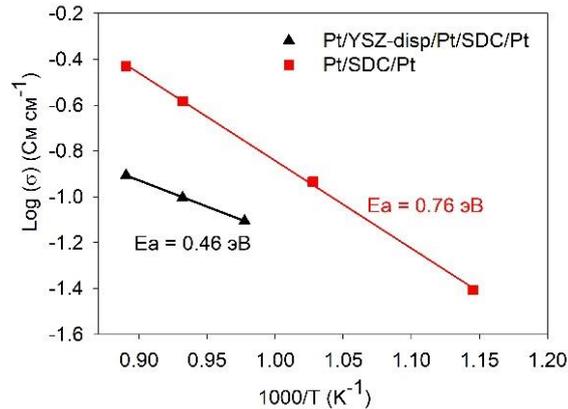


Рисунок 15 – Результаты измерения электропроводности электролитных мембран YSZ-disp/Pt/SDC и SDC методом импедансной спектроскопии (анод-водород, катод-воздух)

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 CeO_2 электролите при его восстановлении характерны значения от 0.40 до 0.52 эВ [15]. Сообщается также о более низких значениях энергии активации для полностью восстановленного образца компакта допированного самарием CeO_2 электролита при измерениях в среде увлажненного водорода, для которого значение E_a достигает 0.29 эВ [16].

Допированный самарием церат бария имеет хорошую совместимость с электролитным материалом SDC [17] 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. Был получен образец SDC/Pt/BCSCuO, для которого формирование покрытия BCSCuO проводили методом циклического ЭФО на полученный подслой Pt. В результате общая толщина покрытия BCSCuO на подложке SDC с подслоем Pt составила 17.6 мкм (спекание 1500 °С, 3 ч), образовалось сплошное спеченное покрытие, [рисунок 16](#).

Нами были изготовлены образцы электролитных мембран с барьерными слоями BCSCuO (спекены 1530 °С, 5ч) с применением синтеза проводящего подслоя PPy на подложках SDC, и исследовано два варианта их расположения:

- SDC-PPy/BCSCuO-1 со слоем BCSCuO (18 мкм) с анодной стороны подложки SDC на PPy подслой;
- BCSCuO/SDC-PPy/BCSCuO-2 со слоем BCSCuO с анодной (14 мкм) и катодной (8 мкм) стороны подложки SDC на PPy подслой.

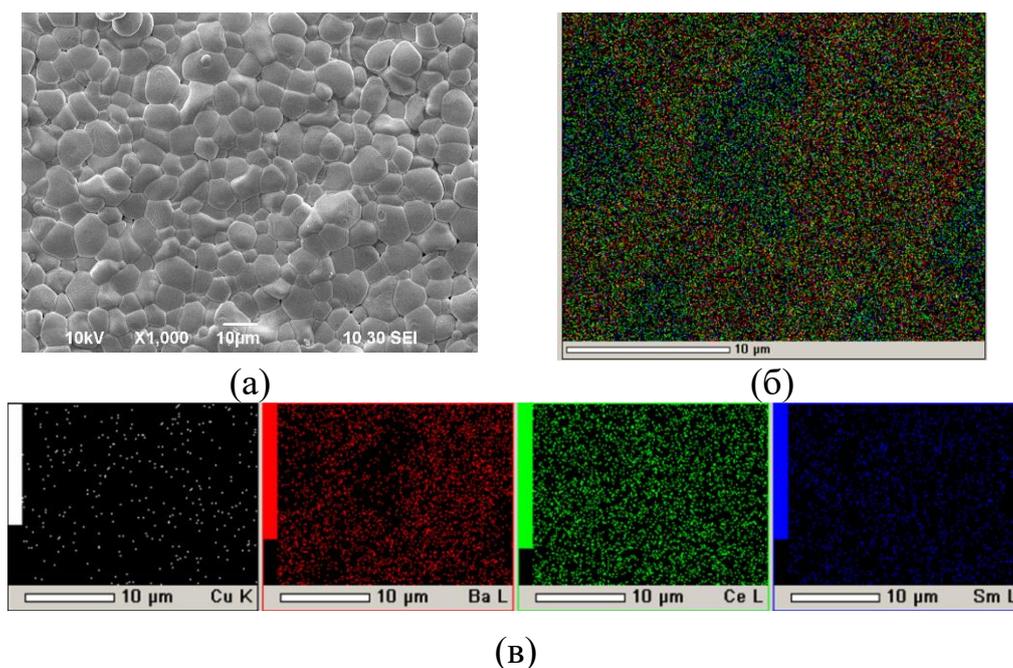


Рисунок 16 – Поверхность электролитного покрытия BCSCuO после финального спекания при температуре 1500 °С, 3 ч на плотной подложке SDC с Pt подслоем (образец SDC/Pt/BCSCuO): (а) – СЭМ изображение, x1000; (б) – интегральная карта распределения элементов; (в) – индивидуальные карта распределения элементов

На образцах электролитных мембран SDC, SDC/Pt/BCSCuO, SDC-PPy/BCSCuO-1 и BCSCuO/SDC-PPy/BCSCuO-2 были нанесены Pt электроды с катодной и анодной стороны электролитной мембраны и припечены при температуре 900 °С, 2 ч. Измерения электропроводности методом импедансной спектроскопии были проведены в ИВТЭ УрО РАН м.н.с. Шубиным К.С., которые были выполнены на воздухе.

Для измерений, выполненных на воздухе, зависимости проводимости от обратной температуры представлены на [рисунке 17](#). Как видно из [рисунка 17](#), для образца BCSCuO/SDC-PPy/BCSCuO-2 характерны наибольшие значения проводимости, что может быть связано с вкладом электронной проводимости р-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 ($E_a = 0.40$ эВ). Доля электронного переноса в образце SDC/Pt/BCSCuO могла быть усилена за счет присутствия Pt подслоя между слоем BCSCuO и основным электролитом SDC.

В области среднетемпературных ТОТЭ является перспективным применение электролитных материалов, обладающих ионной

проводимостью, превышающей проводимость допированного CeO_2 . В качестве такого материала может быть применен оксид висмута Bi_2O_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 [18, 19].

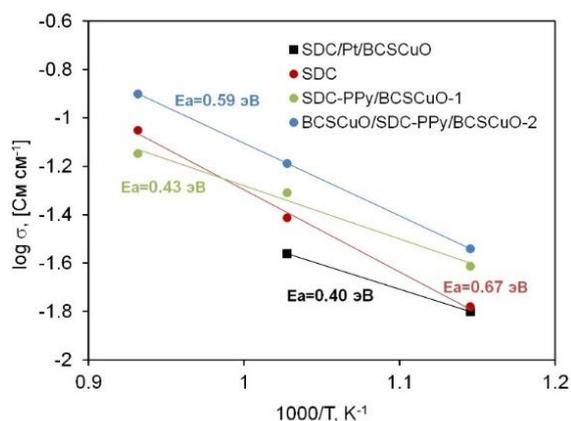


Рисунок 17 – Зависимости проводимости электролитных мембран SDC, SDC/Pt/BCSCuO, SDC-PPy/BCSCuO-1 и BCSCuO/SDC-PPy/BCSCuO-2 от обратной температуры методом импедансной спектроскопии при измерениях на воздухе

Были исследованы закономерности ЭФО слоев EDB на поверхности несущих подложек SDC для формирования тонкопленочных слоев с катодной стороны электролитной мембраны SDC/EDB. Предложено проведение дополнительного отжига исходного порошка EDB при температуре 650 °С для снижения последующего испарения материала покрытия при спекании. Для приготовления суспензии EDB и проведения ЭФО был предложен состав дисперсионной среды, включающий изопропанол с добавкой полиэтиленимина (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 °С. Показано, что полученный слой EDB (~5-7 мкм) имел плотную спеченную структуру и был сцеплен с основным электролитом SDC (**рисунок 18а**).

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 проводимость по сравнению с базовым электролитом SDC (**рисунок 18б**).

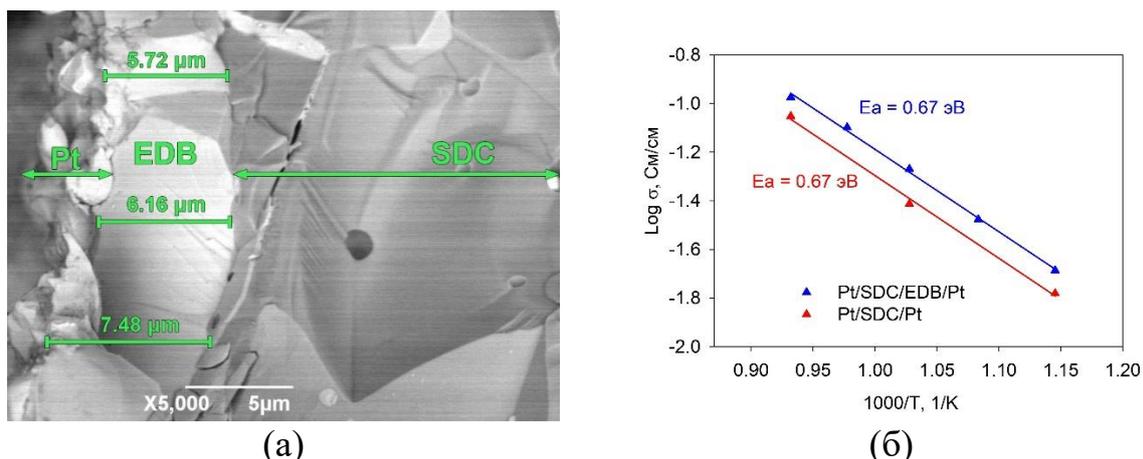


Рисунок 18 – (а) СЭМ изображение скола электролитной мембраны SDC/EDB. Слева показан Pt электрод, который являлся катодом при измерениях электропроводности; (б) Аррениусовские зависимости проводимости электролитной мембраны SDC/EDB и базового электролита SDC в воздушной атмосфере

В главе 7 «Формирование спеченных тонкопленочных слоев твердого протонпроводящего электролита на несущих электродных подложках. Особенности спекания покрытий и перераспределения катионного состава подложки и покрытия» рассмотрены варианты электролитных мембран BCGCuO на несущих катодных подложках, а также электролита BCSCuO/SDC на несущей анодной подложке NiO-BCSCuO.

Одна из сложностей получения тонких пленок допированного гадолинием BaCeO₃ связана с потерей бария в пленке при высокотемпературном спекании покрытия за счет его частичного испарения или диффузии в подложку. Дефицитность бария в покрытии, в свою очередь, имеет важное значение, поскольку концентрация бария определяет проводимость пленки. Электролитные покрытия BCGCuO нами были получены на несущих пористых катодных подложках LNFO, а также двуслойных катодах - с коллектором LNFO и функциональным слоем LBNO (получен методом ЭФО) (LNFO/LBNO) и однослойных LBNO подложках. Пористый характер подложки усложняет формирование сплошного слоя электролита методом ЭФО, а также влияет на спекаемость покрытия. Было проведено ЭФО с применением суспензии микроразмерных частиц BCGCuO, в которую был введен молекулярный йод (0.4 г/л). Были изготовлены образцы BCGCuO/LBNO(10 мкм)/LNFO с финальным спеканием при температуре 1450 °С, 2 ч. Толщина BCGCuO составляла 7, 12 и 21 мкм. Было установлено, что при толщине слоя BCGCuO 7 и 12 мкм барий в составе покрытия отсутствует, а при толщине BCGCuO, равной 21 мкм, содержание бария составляло 17.1 ат. %, что близко к номинальному (20.5 ат. %). Для оценки влияния подслоя LBNO на сохранение бария в

электролитном покрытии BCGCuO было выполнено ЭФО слоя электролита BCGCuO непосредственно на подложке LNFO . Полученное покрытие BCGCuO (спекание $1450\text{ }^\circ\text{C}$, 2 ч) толщиной 10 мкм, по данным EDX-анализа, не содержало бария в своем составе, тем самым, мы повторили результаты, которые были получены для полуячейки $\text{BCG}\text{CuO}/\text{LBNO}/\text{LNFO}$ с функциональным подслоем LBNO .

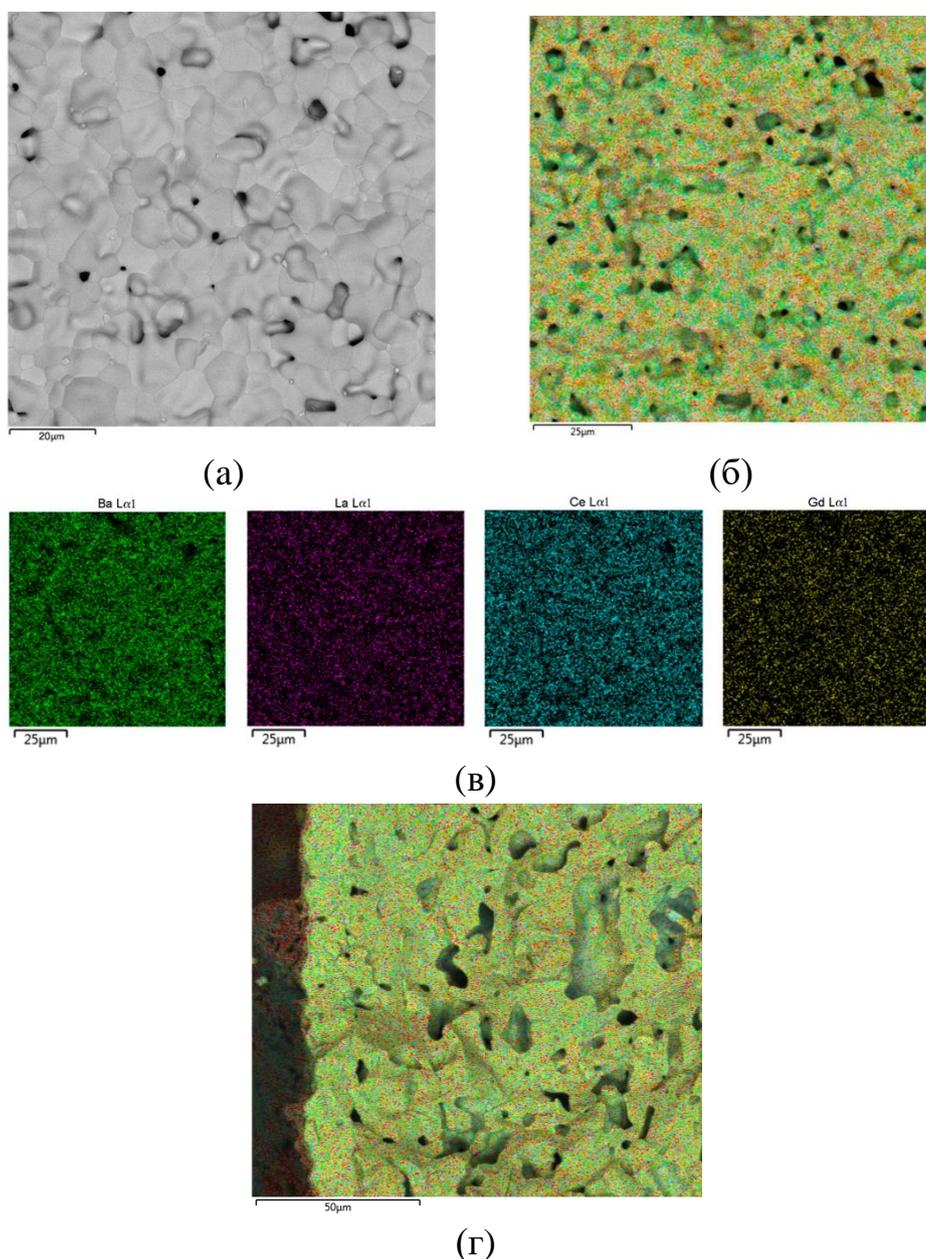


Рисунок 19 – СЭМ изображения электролита BCGCuO на подложке LBNO : (а) – поверхность электролита (после трех циклов ЭФО-спекание); (б) – интегральная карта элементов; (в) – индивидуальные карты элементов; (г) – интегральная карта в поперечном сечении

Таким образом, можно сделать вывод, что сравнительно тонкий слой LBNO толщиной ~ 10 мкм не позволил сохранить барий в составе слоя

электролита BCGCuO при спекании. Дополнительно были проведены циклы ЭФО слоя BCGCuO с финальным спеканием при температуре $1450\text{ }^\circ\text{C}$, 2 ч. Суммарная толщина слоя электролита составила 28 мкм. В результате, 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 было проведено за три цикла осаждение-спекание с промежуточным спеканием при температурах $1200\text{ }^\circ\text{C}$, 2 ч, $1350\text{ }^\circ\text{C}$, 2 ч и финальным спеканием при $1450\text{ }^\circ\text{C}$, 2 ч. Суммарная толщина покрытия составила 10 мкм. Покрытие имело зеренную структуру с закрытыми порами (рисунок 19), в покрытии присутствовал барий, в количестве близком к номинальному (~ 20.7 ат. %), содержание Gd (~ 0.8 ат. %) оказалось ниже номинального, а также присутствовал La (~ 1.4 ат. %).

Показано, что применение объемной подложки LBNO и одновременное использование BaCO_3 в качестве защитной насыпки является эффективным способом сохранения содержания Ba в электролите BCGCuO при высокотемпературном спекании. Установлено, что тонкий подслой LBNO (приблизительно 10 мкм) менее эффективен в этом отношении, и при использовании подложки 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 BCGCuO , полученная на пористом катоде LBNO имеет наибольшее значение электропроводности (1.6 мСм/см при $600\text{ }^\circ\text{C}$) среди пленочных образцов электролита BCGCuO , которая, однако, была ниже электропроводности объемного образца электролита BCGCuO (6.2 мСм/см при $600\text{ }^\circ\text{C}$).

Проведено исследование процесса формирования двухслойного электролитного покрытия BCSCuO/SDC методом прямого ЭФО на пористых несущих анодных подложках NiO- BCSCuO . Показано, что применение прямого ЭФО слоев BCSCuO и SDC на предварительно спеченной пористой анодной подложке NiO- BCSCuO с температурой предспекания $1200\text{ }^\circ\text{C}$ и пористостью 41 % позволило получить двухслойное покрытие при напряжении осаждения 200 В. Установлено, что спекание двухслойного тонкопленочного покрытия BCSCuO/SDC на несущей пористой анодной подложке NiO- BCSCuO при температуре $1450\text{ }^\circ\text{C}$ привело к формированию плотной композитной электролитной мембраны $\text{BCS}-\text{SDC}$ на основе фаз церата бария и диоксида церия (рисунок 20). Показана совместимость усадки анодной подложки NiO- BCSCuO и электролитных порошковых материалов BCSCuO и SDC. Подтверждена газоплотность электролитных мембран после спекания. Показано, что при спекании при температуре $1450\text{ }^\circ\text{C}$ соотношение между содержанием фаз BCS и SDC соответствовало соотношению между толщинами нанесенных

слоев BCSCuO и SDC при ЭФО. По данным РФА, весовое соотношение фаз на основе CeO_2 (44.1 %) и BaCeO_3 (30.9 %) было близко к соотношению толщин нанесенных пленок BCSCuO и SDC. Зафиксировано присутствие вторичных фаз с основным содержанием BaO (19.2 %).

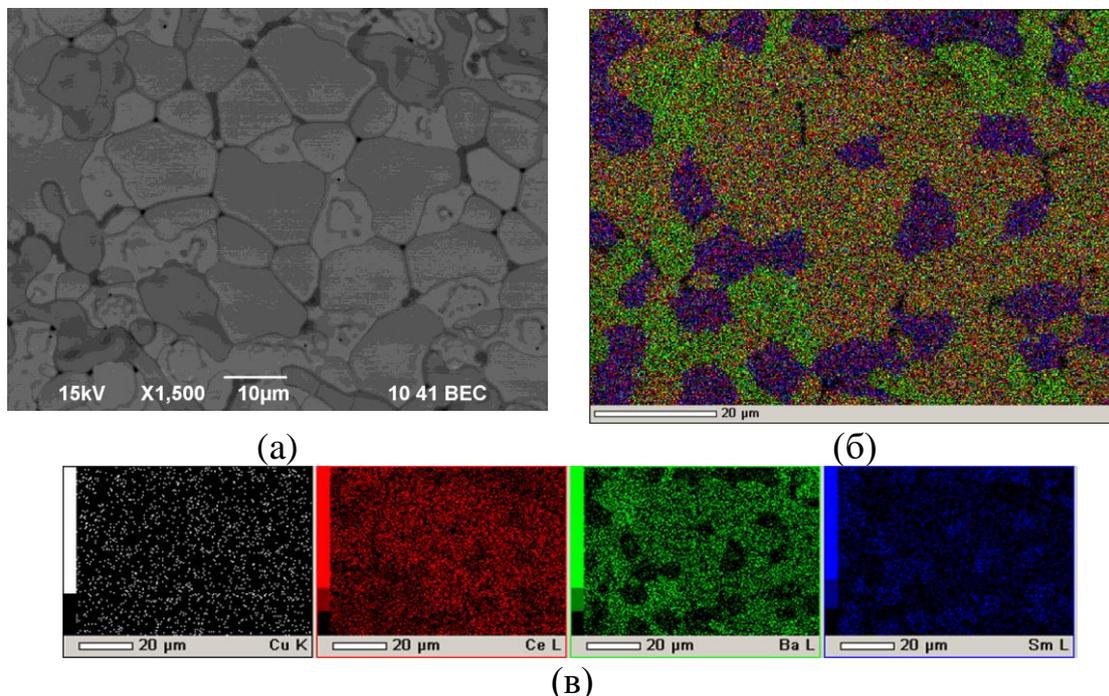


Рисунок 20 – Изображение поверхности композитной электролитной мембраны BCSCuO/SDC после спекания при температуре 1450 °С, 5 ч на анодной подложке NiO-BCSCuO: (а) – СЭМ изображение, x1500; (б) – интегральная карта распределения элементов; (в) – индивидуальные карты элементов

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.

В **заключении** приведены основные результаты диссертационной работы.

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 CeO_2 и 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 , BCZYYbO 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 $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$ и 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 , BCZYYbO 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 BCZYYbO с концентрацией йода 1 г/л при ЭФО с увеличением внешнего электрического поля.

Впервые установлены особенности механизма электрохимической коагуляции наночастиц допированного 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 бария 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 Co_3O_4 , TiO_2 и Al_2O_3 при спекании на пористых анодных подложках NiO-BCS. Установлены закономерности спекания и влияние добавок в слое SDC, определена роль бария 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 батареи при создании электрохимических генераторов.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ivanov, M. Highly transparent Yb-doped $(\text{La}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{O}_3$ 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.
2. Puzyrev, I. S. Physicochemical properties of Al_2O_3 and Y_2O_3 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.

7. Gorbova, E. Investigation of the protonic conduction in Sm doped BaCeO₃ / E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Journal of Power Sources*. – 2008. – V. 181. – № 2. – P. 207-213.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. Tijlter, H. L. Small Polaron Electron Transport In Reduced CeO₂ Single Crystals / H. L. Tijlter, A. S. Nowick // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1977. – V. 38. – P. 859-867.
16. Pikalova, E. Yu. The effect of co-dopant addition on the properties of Ln_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-δ} (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.
17. 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.
18. 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.

19. Concha-Balderrama, A. Enhanced Ionic Transport and Compressive Residual Stress in Er-Doped Bi_2O_3 with Lower Er^{3+} Concentrations / A. Concha-Balderrama, H. A. Martinez-Rodriguez, G. Rojas-George, H. E. Esparza-Ponce, V. Orozco-Carmona, P. Pizá-Ruiz, M. H. Vocanegra-Bernal, A. Reyes-Rojas // *Journal of Electronic Materials*. – 2018. – V. 47. – № 9. – P. 5422-5432.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. Калинина, Е.Г. Особенности формирования тонких пленок электролита YSZ методом электрофоретического осаждения на пористых катодах / Е.Г. Калинина, А.П. Сафронов, Ю.А. Котов // *Электрохимия*. – 2011. – Т. 47. – № 6. – С. 717-722. 0,44 п.л./0,15 п.л.; на англ. яз. **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. 0,43 п.л./0,14 п.л. (Scopus, Web of Science).
2. Калинина, Е.Г. Влияние степени деагрегирования нанопорошков YSZ в суспензии на процесс электрофоретического осаждения / Е.Г. Калинина, Н.А. Лютягина, Д.В. Лейман, А.П. Сафронов // *Российские нанотехнологии*. – 2014. – Т. 9. – № 5. – С. 42–46. 0,53 п.л./0,13 п.л.; на англ. яз. **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. – P. 274–279. 0,57 п.л./0,14 п.л. (Scopus, Web of Science).
3. Калинина, Е.Г. Электрофоретическое осаждение наночастиц ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 , на поверхность плотных катодов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, полученных методами пиролиза и твердофазного синтеза / Е.Г. Калинина, Н.А. Лютягина, А.П. Сафронов, Е.С. Буянова // *Неорганические материалы*. – 2014. – Т. 50. – № 2. – С. 202–208. 0,59 п.л./0,15 п.л.; на англ. яз. **Kalinina, E.G.** Electrophoretic Deposition of Y_2O_3 Stabilized ZrO_2 Nanoparticles on the Surface of Dense $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ Cathodes Produced by Pyrolysis and Solid State Reaction / **E.G. Kalinina**, N.A. Lyutyagina, A.P. Safronov, E.S. Buyanova // *Inorganic Materials*. – 2014. – V. 50. – № 2. – P. 184–190. 0,62 п.л./0,16 п.л. (Scopus, Web of Science).
4. Калинина, Е.Г. Формирование композитного покрытия $\text{YSZ}-\text{Al}_2\text{O}_3$ электрофоретическим осаждением нанопорошков. / Е.Г. Калинина, А.А. Ефимов, А.П. Сафронов. // *Неорганические материалы*. – 2016. – Т. 52. – № 12. – С. 1379–1384. 0,47 п.л./0,16 п.л.; на англ. яз. **Kalinina, E.G.** Preparation of YSZ/ Al_2O_3 composite coatings via electrophoretic deposition of nanopowders / **E.G. Kalinina**, A.P. Safronov, A.A. Efimov // *Inorganic materials*. – 2016. – V. 52. – № 12. – P. 1301–1306. 0,50 п.л./0,17 п.л. (Scopus, Web of Science).

5. **Kalinina, E.G.** The influence of nanoparticle aggregation on formation of ZrO_2 electrolyte thin films by electrophoretic deposition / **E.G. Kalinina**, A.A. Efimov, A.P. Safronov // *Thin Solid Films*. – 2016. – V. 612. – P. 66–71. 0,79 п.л./0,26 п.л. (Scopus, Web of Science).
6. **Калинина, Е.Г.** Устойчивые суспензии нанопорошков легированных оксидов церия для электрофоретического осаждения покрытий ТОТЭ / **Е.Г. Калинина**, О.М. Саматов, А.П. Сафронов // *Неорганические материалы*. – 2016. – Т. 52. – № 8. – С. 922–928. 0,59 п.л./0,20 п.л.; на англ. яз. **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. 0,62 п.л./0,21 п.л. (Scopus, Web of Science).
7. **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. 0,72 п.л./0,18 п.л. (Scopus, Web of Science).
8. **Калинина, Е.Г.** Исследование электрофоретического осаждения двухслойных тонкопленочных покрытий на основе сложных оксидов лантана, никеля и церия / **Е.Г. Калинина**, Е.Ю. Пикалова, А.П. Сафронов. // *Неорганические материалы*. – 2017. – Т. 53. – № 9. – С. 1008–1015. 0,68 п.л./0,23 п.л.; на англ. яз. **Kalinina, E.G.** Preparation of thin bilayer coatings based on lanthanum, nickel, and cerium mixed oxides by electrophoretic deposition / **E.G. Kalinina**, A.P. Safronov, E.Y. Pikalova // *Inorganic Materials*. – 2017. – V. 53. – № 9. – P. 987–993. 0,71 п.л./0,24 п.л. (Scopus, Web of Science).
9. **Калинина, Е.Г.** Агрегативно устойчивые суспензии микрометровых порошков допированного церата бария для целей электрофоретического осаждения тонкопленочных покрытий твердооксидных топливных элементов / **Е.Г. Калинина**, Е.Ю. Пикалова, В.Д. Журавлев, С.В. Щербинин, А.П. Сафронов. // *Журнал прикладной химии*. – 2017. – Т. 90. – № 6. – С. 705–712. 0,68 п.л./0,14 п.л.; на англ. яз. **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**, S.V. Scherbinin, A.P. Safronov, E.Y. Pikalova, V.D. Zhuravlev // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2017. – V. 90. – № 6. – P. 862–869. 0,70 п.л./0,14 п.л. (Scopus, Web of Science).
10. **Kalinina, E.G.** Cyclic electrophoretic deposition of electrolyte thin-films on the porous cathode substrate utilizing stable suspensions of nanopowder / **E.G. Kalinina**, E.Yu. Pikalova, A.A. Kolchugin, S.M. Pikalov, A.S. Kaigorodov. // *Solid State Ionics*. – 2017. – V. 302. – P. 126–132. 0,81 п.л./0,16 п.л. (Scopus, Web of Science).

11. **Калинина, Е.Г.** Исследование электрофоретического осаждения тонкопленочных покрытий на основе нанопорошка церата бария, полученного методом лазерного испарения / **Е.Г. Калинина, Е.Ю. Пикалова, А.П. Сафронов** // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. – № 5. – С. 564–570. 0,56 п.л./0,19 п.л.; на англ. яз. **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. 0,58 п.л./0,19 п.л. (Scopus, Web of Science).
12. **Калинина, Е.Г.** Электрические и механические свойства тонкопленочных покрытий на основе CeO_2 , полученных методом электрофоретического осаждения / **Е.Г. Калинина, Е.Ю. Пикалова, С.В. Щербинин** // Журнал технической физики. – 2018. – Т. 88. – № 11. – С. 1689–1694. 0,63 п.л./0,21 п.л.; на англ. яз. **Kalinina, E.G.** Electrical and Mechanical Properties of CeO_2 -Based Thin-Film Coatings Obtained by Electrophoretic Deposition / **E.G. Kalinina, E.Y. Pikalova, S.V. Scherbinin** // Technical Physics. – 2018. – V. 63. – № 11. – P. 1636–1641. 0,60 п.л./0,20 п.л. (Scopus, Web of Science).
13. **Калинина, Е.Г.** Формирование двуслойного тонкопленочного электролита на катодной подложке методом электрофоретического осаждения / **Е.Г. Калинина, Е.Ю. Пикалова, А.А. Кольчугин** // Электрохимия. – 2018. – Т. 54. – № 9. – С. 828–837. 1,08 п.л./0,36 п.л.; на англ. яз. **Kalinina, E.G.** Formation of Bilayer Thin-Film Electrolyte on Cathode Substrate by Electrophoretic Deposition / **E.G. Kalinina, E.Y. Pikalova, A.A. Kolchugin** // Russian Journal of Electrochemistry. – 2018. – V. 54. – № 9. – P. 723–732. 1,06 п.л./0,35 п.л. (Scopus, Web of Science).
14. **Калинина, Е.Г.** Электрофоретическое осаждение тонкопленочных покрытий твердого электролита на основе микроразмерных порошков BaCeO_3 / **Е.Г. Калинина, Е.Ю. Пикалова, А.С. Фарленков** // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91. – № 6. – С. 806–814. 0,71 п.л./0,24 п.л.; на англ. яз. **Kalinina, E.G.** Electrophoretic Deposition of Thin-Film Coatings of Solid Electrolyte Based on Microsize BaCeO_3 Powders / **E.G. Kalinina, E.Y. Pikalova, A.S. Farlenkov** // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2018. – V. 91. – № 6. – P. 934–941. 0,73 п.л./0,24 п.л. (Scopus, Web of Science).
15. **Kalinina, E.** Comparative study of electrophoretic deposition of doped 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. – 2545. 1,60 п.л./0,32 п.л. (Scopus, Web of Science).
16. **Калинина, Е.Г.** Новые тенденции в развитии метода электрофоретического осаждения в технологии твердооксидных топливных элементов: теоретические подходы, экспериментальные решения и перспективы развития / **Е.Г. Калинина, Е.Ю. Пикалова** // Успехи химии. – 2019. – Т. 88. – № 12. – С. 1179–1219. 4,65 п.л./2,33 п.л.; на англ. яз. **Kalinina,**

E.G. New trends in the development of electrophoretic deposition method in the solid oxide fuel cell technology: Theoretical approaches, experimental solutions and development prospects / **E.G. Kalinina**, E.Y. Pikalova // *Russian Chemical Reviews*. – 2019. – V. 88. – № 12. – P. 1179–1219. 4,63 п.л./2,32 п.л. (Scopus, Web of Science).

17. **Калинина, Е.Г.** Формирование тонкопленочного электролита методом электрофоретического осаждения на модифицированном многослойном катоде / **Е. Г. Калинина**, Н. М. Богданович, Д. И. Бронин, Е.Ю. Пикалова, А.А. Панкратов // *Журнал прикладной химии*. – 2019. – Т. 92. – № 2. – С. 159–167. 0,77 п.л./0,15 п.л.; на англ. яз. **Kalinina, E.G.** Formation of Thin-Film Electrolyte by Electrophoretic Deposition onto Modified Multilayer Cathode / **E.G. Kalinina**, D.I. Bronin, E.Y. Pikalova, Bogdanovich N.M., Pankratov A.A. // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2019. – V. 92. – № 2. – P. 191–198. 0,76 п.л./0,15 п.л. (Scopus, Web of Science).

18. **Калинина, Е.Г.** Получение и исследование свойств устойчивых суспензий порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ различной дисперсности для электрофореза / **Е.Г. Калинина**, Е.Ю. Пикалова // *Неорганические материалы*. – 2020. – Т. 56. – № 9. – С. 993–1000. 0,72 п.л./0,36 п.л.; на англ. яз. **Kalinina, E.G.** Preparation and Properties of Stable Suspensions of $ZrO_2-Y_2O_3$ Powders with Different Particle Sizes for Electrophoretic Deposition / **E.G. Kalinina**, E.Y. Pikalova // *Inorganic Materials*. – 2020. – V. 56. – № 9. – P. 941–948. 0,75 п.л./0,38 п.л. (Scopus, Web of Science).

19. **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. – 6535. 1,54 п.л./0,31 п.л. (Scopus, Web of Science).

20. **Калинина, Е.Г.** Особенности электрофоретического формирования объемных компактов на основе нанопорошка оксида циркония / **Е.Г. Калинина** // *Журнал физической химии*. – 2020. – Т. 94. – № 10. – С. 1525–1532. 0,74 п.л./0,74 п.л.; на англ. яз. **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. 0,73 п.л./0,73 п.л. (Scopus, Web of Science).

21. **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. – 20218206. 0,68 п.л./0,23 п.л. (Scopus).

22. **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. – 805. 1,67 п.л./0,42 п.л. (Scopus, Web of Science).

23. **Калинина, Е.Г.** Модифицирование суспензий для электрофоретического осаждения твердого электролита $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ / **Е.Г. Калинина, Е.Ю. Пикалова** // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95. – № 9. – С. 1426–1432. 0,66 п.л./0,33 п.л.; на англ. яз. **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.Y. Pikalova** // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2021. – V. 95. – № 9. – P. 1942–1947. 0,65 п.л./0,33 п.л. (Scopus, Web of Science).
24. **Kalinina, E.** Opportunities, Challenges and Prospects for Electrodeposition of Thin–Film Functional Layers in Solid Oxide Fuel Cell Technology / **E. Kalinina, E. Pikalova** // Materials. – 2021. – V. 14. – № 19. – 5584. 3,57 п.л./1,79 п.л. (Scopus, Web of Science).
25. **Kalinina, E.** Electrophoretic Deposition and Characterization of the Doped 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. – 308. 1,68 п.л./0,56 п.л. (Scopus, Web of Science).
26. **Kalinina, E.G.** Peculiarities of electrophoretic deposition and morphology of deposited films in non–aqueous suspensions of Al_2O_3 –Al nanopowder / **E.G. Kalinina, D.S. Rusakova, E.Yu. Pikalova** // Chimica Techno Acta. – 2022. – V. 9. – № 2. – 20229207. 0,87 п.л./0,29 п.л. (Scopus).
27. **Калинина, Е.Г.** Особенности электрокинетических свойств суспензий нанопорошка на основе оксида алюминия, полученного электрическим взрывом проволоки / **Е.Г. Калинина** // Журнал физической химии. – 2022. – Т. 96. – № 9. – С. 1347–1353. 0,64 п.л./0,64 п.л.; на англ. яз. **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. 0,64 п.л./0,64 п.л. (Scopus).
28. **Калинина, Е.Г.** Формирование одно– и двухслойного твердого электролита методом электрофореза на металлизированных серебром или платиной анодных подложках / **Е. Г. Калинина, Е. Ю. Пикалова** // Журнал физической химии. – 2022. – Т. 96. – № 12. – С. 1821–1832. 1,10 п.л./0,55 п.л.; на англ. яз. **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. 1,06 п.л./0,53 п.л. (Scopus, Web of Science).
29. **Kalinina, E.G.** Electrophoretic deposition of dense anode barrier layers of doped ZrO_2 and BaCeO_3 on a supporting $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ solid electrolyte: Problems and search for solutions in SOFC technology / **E.G. Kalinina, E.Yu. Pikalova** // International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. – V. 48. – № 59. – P. 22610–22623. 1,61 п.л./0,81 п.л. (Scopus, Web of Science).

30. **Kalinina, E.G.** CeO₂-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. 1,54 п.л./0,31 п.л. (Scopus, Web of Science).

31. **Kalinina, E.** Electrophoretic Deposition and Characterization of Er-Doped Bi₂O₃ Cathode Barrier Coatings on Non-Conductive Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9} Electrolyte Substrates / **E. Kalinina**, L. Ermakova, E. Pikalova // Coatings. – 2023. – V. 13. – № 6. – 1053. 1,35 п.л./0,45 п.л. (Scopus, Web of Science).

Патенты:

32. Патент № 2782433 Российская Федерация, МПК C25D 13/20 (2006.01), H01M 8/1069 (2016.01). Способ электрофоретического осаждения слоя твердого электролита на непроводящих подложках : № 2021139411 : заявл. 28.12.2021 : опубл. 26.10.2022 / **Калинина Е.Г.**, Пикалова Е.Ю. ; заявитель Частное учреждение по обеспечению научного развития атомной отрасли "Наука и инновации" (Частное учреждение "Наука и инновации"). – 9 с.

33. Патент № 2778334 Российская Федерация, МПК C25D 13/20 (2006.01), H01M 8/10 (2006.01). Способ электрофоретического осаждения слоя твердого электролита на непроводящих подложках : № : 2021135506 : заявл. 03.12.2021 : опубл. 17.08.2022 / **Калинина Е.Г.**, Пикалова Е.Ю. ; заявитель ИЭФ УрО РАН, ИВТЭ УрО РАН. – 6 с.

34. Патент № 2786776 Российская Федерация, МПК C25D 13/02 (2006.01). Способ изготовления композитного материала твердоэлектролитной мембраны ячейки среднетемпературного топливного элемента : № 2022123757 : заявл. 07.09.2022 : опубл. 26.12.2022 / **Калинина Е.Г.**, Пикалова Е.Ю. ; заявитель ИЭФ УрО РАН, ИВТЭ УрО РАН. – 9 с.

35. Патент № 2812487 Российская Федерация, МПК C25D 13/20 (2006.01), H01M 8/10 (2006.01). Способ электрофоретического осаждения слоя допированного оксида висмута на несущем электролите ТОТЭ со стороны катода : № 2023127964 : заявл. 31.10.2023 : опубл. 30.01.2024 / Пикалова Е.Ю., **Калинина Е.Г.**, Ермакова Л.В. ; заявитель ИВТЭ УрО РАН, ИЭФ УрО РАН, ИХТТ УрО РАН – 7 с.

Другие публикации:

36. Pikalova, E.Y. Recent Advances in Electrophoretic Deposition of Thin-Film Electrolytes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells / E.Y. Pikalova, **E.G. Kalinina**, N.S. Pikalova // Electrochemical Materials and Technologies. – 2023. – V. 2. – № 1. – 20232011. 2,80 п.л./0,93 п.л.