

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН**

На правах рукописи

Куимов Владимир Михайлович

**ГЕТЕРОСИСТЕМА «ПЛЁНОЧНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ /
КОМПОЗИТНЫЙ ЭЛЕКТРОД»: ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И СВОЙСТВА**

Специальность 02.00.05 – Электрохимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук

Дунюшкина Лилия Адиевна

Екатеринбург – 2018

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Современное состояние в области получения и исследования электролитов на основе цирконатов ЩЗЭ и разработки ТОТЭ с пленочным электролитом	12
1.1 ТОТЭ с протонным пленочным электролитом	12
1.2 Структура и свойства цирконата кальция	14
1.3 Механизм образования кислородно-ионных и электронных дефектов	16
1.4 Механизм образования протонных дефектов	18
1.5 Факторы, влияющие на электропроводность CaZrO_3	21
1.5.1. Состав атмосферы и температура	21
1.5.2. Природа и концентрация допанта	23
1.5.3. Сопrotивление межзёренных границ	24
1.5.4. Микроструктура	26
1.6. Получение и свойства плёнок на основе цирконатов ЩЗЭ	27
1.6.1. Методы получения плёнок	27
1.6.2. Микроструктура и свойства плёнок на основе AZrO_3	29
1.7. Электроды для ТОТЭ с протонным электролитом	38
1.8. Взаимодействие в системе электрод/пленочный электролит	40
1.9. Характеристики топливных ячеек с протонным пленочным электролитом	43
1.10. Постановка цели и задач исследования	50
Глава 2. Методы эксперимента	51
2.1. Методы синтеза материалов	51
2.1.1. Твёрдофазный синтез	51
2.1.2. Метод совместного спекания порошков	51
2.1.3. Метод сжигания	51
2.1.4. Химическое осаждение из растворов солей	51
2.2. Гранулометрический анализ	52
2.3. Термический анализ	52
2.4. Рентгенофазовый анализ	53
2.5. Сканирующая электронная микроскопия	53
2.6. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия	54
2.7. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия	54
2.8. Гидростатическое взвешивание в керосине	55
2.9. Метод измерения газопроницаемости	55
2.10. Дилатометрия	56
2.11. Методы измерения электропроводности	57
2.11.1. Четырёхзондовый метод	57
2.11.2. Метод импеданс-спектроскопии	57
2.12. Метод измерения электрохимических характеристик топливной ячейки	58
Глава 3. Исследование физико-химических свойств несущих электродов	59
3.1. Изготовление подложек – несущих электродов	59
3.1.1. STF	59
3.1.2. Композиты CuO-CZS , $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CZS}$ и NiO-CZS	59
3.1.3. Композит Pd-CZY	60
3.2. Фазовый состав, микроструктура и химическая стабильность материалов несущих электродов с электролитом на основе CaZrO_3	62
3.2.1. STF	62
3.2.2. Cu-CZS	65

3.2.3. Fe-CZS	67
3.2.4. Ni-CZS	70
3.2.5. Pd-CZY	71
3.3. Термическая совместимость материалов несущих электродов с электролитом на основе CaZrO ₃	73
3.4. Электропроводность материалов несущих электродов.....	79
3.5. Выводы по главе 3.....	82
Глава 4. Микроструктура и состав плёнок CZY, полученных на разных подложках.....	83
4.1. Приготовление растворов прекурсоров и суспензий.....	83
4.2. Нанесение и синтез плёнок CZY	84
4.2.1. Режим синтеза плёнок.....	84
4.2.2. Плёнка на монокристалле YSZ	86
4.2.3. Плёнка на STF	88
4.2.4. Плёнка на композите CuO-CZS	91
4.2.5. Плёнка на композите Fe ₂ O ₃ -CZS	93
4.2.6. Плёнка на композите NiO-CZS	95
4.2.7. Плёнка на композите Pd-CZY	99
4.3. Выводы по главе 4.....	101
Глава 5. Электропроводность плёнок CZY, полученных на разных подложках.....	103
5.1. Плёнка на монокристалле YSZ	103
5.2. Плёнка на несущем электроде STF	106
5.3. Плёнка на композите Ni-CZS	111
5.4. Выводы по главе 5.....	114
Глава 6. Электрохимические характеристики топливных ячеек с плёночным электролитом CZY на несущем аноде Ni-CZS	115
6.1. Изготовление топливных ячеек.....	115
6.2. Числа переноса ионов в плёночном электролите CZY на несущем аноде Ni-CZS	116
6.3. Вольтамперные и мощностные характеристики единичных топливных ячеек. Анализ потерь мощности	123
6.4. Выводы по главе 6.....	128
Выводы	129
Список условных обозначений.....	131
Список литературы	133

Введение

Актуальность работы

В связи с непрерывным ростом потребления электроэнергии в мире актуальной задачей является разработка эффективных и экологически чистых способов ее производства. Одним из таких способов является получение энергии с помощью твёрдооксидных топливных элементов (ТОТЭ) – устройств прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую. ТОТЭ обладают множеством достоинств: высокий КПД (до 50–70%), отсутствие вредных выбросов, бесшумность, толерантность к топливу [1-4]. Однако массовое производство и применение ТОТЭ сдерживает недостаточный ресурс их работы и высокая стоимость получаемой электроэнергии. В значительной степени это связано с высокой рабочей температурой ТОТЭ (800–1000°C), при которой проводимость основного компонента – кислородно-ионного электролита – достигает достаточного уровня. При этих температурах ускоряются процессы взаимодействия и деградации свойств компонентов ТОТЭ. Поэтому актуальной задачей является разработка среднетемпературных ТОТЭ, работающих при 500–600°C.

Снижение рабочей температуры ТОТЭ до 500–600°C возможно при уменьшении толщины электролита до нескольких микрон. При этом снижается внутреннее сопротивление элемента и увеличивается его мощность. Поэтому разработка ТОТЭ на основе пленочного электролита является актуальной задачей. На основе плёнок твёрдых оксидных электролитов разрабатываются и другие электрохимические устройства: электролизёры, датчики активности кислорода, электрохимические насосы (ТОТЭ) [2, 5–8].

При разработке ТОТЭ особое внимание уделяется материалу электролита. Твёрдый электролит должен обладать высокой ионной проводимостью, механической и химической стабильностью в рабочих условиях ТОТЭ. В настоящее время в качестве электролита в ТОТЭ наиболее часто используется допированный иттрием диоксид циркония (YSZ), обладающий кислородно-ионной проводимостью [9]. Протонные электролиты обладают меньшей энергией активации проводимости по сравнению с кислородно-ионными электролитами, что обеспечивает приемлемый уровень проводимости при меньших температурах, поэтому их применение в ТОТЭ является более привлекательным. Кроме того, в ТОТЭ на протонном электролите возможна более полная утилизация топлива, если в качестве такового используется водород [10]. Среди протонных твёрдооксидных электролитов наибольшей проводимостью обладают допированные цераты стронция и бария [11], однако их недостатком является низкая химическая устойчивость в атмосфере, содержащей даже небольшие примеси CO₂ [12] и H₂S [13], что делает проблематичным их применение в качестве электролитов ТОТЭ.

Перспективными протонными электролитами являются оксиды на основе цирконата кальция. Эти материалы могут применяться в качестве электрохимических мембран в различных электрохимических устройствах – в водородных датчиках, электролизёрах, ТОТЭ [11, 14, 15]. По величине проводимости цирконаты кальция несколько уступают материалам на основе BaCeO_3 и SrCeO_3 , но в отличие от цератов обладают высокой химической и термической стабильностью [16], что является важным условием при их использовании в виде пленки. В окислительных условиях при температурах до 500°C в присутствии паров воды в акцепторно-допированных цирконатах кальция доминирует протонная проводимость [17]. В восстановительных условиях при температурах ниже 600°C доминирующей является ионная – суммарная протонная и кислородионная – проводимость, при $600\text{-}800^\circ\text{C}$ – ионно-дырочная проводимость, а при температурах выше 800°C – дырочная проводимость [18].

Плѐнки цирконатов кальция, а также других щелочноземельных элементов (ЩЗЭ) получают в основном с помощью вакуумных методов, таких как, импульсное лазерное и магнетронное напыление, требующих дорогостоящего оборудования [19, 20]. Для уменьшения себестоимости топливных элементов на основе пленочных электролитов важным является разработка технологичных и экономичных методов осаждения пленок.

Для применения в ТОТЭ пленочный электролит, как правило, осаждают на несущем пористом электроде, материал которого является сравнительно лѐгкоплавким. Температуры синтеза и спекания цирконатов кальция, как и других твердооксидных электролитов, очень высоки (до $1700\text{-}1800^\circ\text{C}$ [21]), поэтому получение газоплотных плѐнок электролита на пористом электроде представляет непростую задачу.

Проблема взаимодействия материалов в процессе получения пленочных электролитов и эксплуатации устройств на их основе является более острой, чем в случае массивных электролитов. Свойства материалов в пленочном состоянии в значительной степени зависят от материала и морфологии подложки. Диффузия ионов подложки в пленку электролита влечет изменение состава и свойств пленки, что может привести к деградации электрохимического устройства. В связи с этим, метод осаждения электролита на несущем электроде должен обеспечивать возможность получения плотной пленки при сравнительно низких температурах.

Из вышесказанного следует, что поиск подходящих материалов несущих электродов, изучение взаимодействия материала несущего электрода с плѐнкой и его влияния на свойства пленочного электролита и характеристик топливных ячеек с пленочным электролитом являются актуальными.

Целью диссертационной работы является изучение взаимодействия пленочного электролита $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (CZY), полученного химическим раствором методом, с

материалами несущих электродов, и влияния этого взаимодействия на электропроводность пленочного электролита и свойства электрохимической системы.

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

- проведён поиск материалов несущих электродов ($\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (STF), $\text{CuO-CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (CuO-CZS), $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CZS}$, NiO-CZS и Pd-CZY) для пленочного электролита на основе цирконата кальция, обладающих химической устойчивостью в контакте с электролитом, согласованным термическим поведением, достаточной электропроводностью;
- изучен фазовый, элементный состав и микроструктура плёнок CZY, полученных химическим раствором методом на подложках разного состава;
- исследовано влияние взаимодействия в системах пленка CZY/несущий электрод на электропроводность и природу переноса заряда в пленочном электролите;
- исследованы электрохимические характеристики топливных ячеек с пленочным электролитом CZY на несущем электроде.

Научная новизна:

Впервые исследована возможность использования композитов электролита с металлами (Cu, Fe, Ni и Pd) в качестве несущих электродов для пленочного электролита на основе цирконата кальция, осажденного химическим раствором методом; показано, что использование композитов, содержащих Cu, Fe и Pd, нецелесообразно из-за высокой диффузионной подвижности металлических компонентов, приводящей к деградации пленочного электролита.

Показано влияние взаимодействия между плёночным электролитом CZY и несущим анодом Ni-CZS на электропроводность и природу переноса заряда в электролите и на электрохимические характеристики топливной ячейки с платиновым катодом.

Практическая значимость работы:

На основе полученных данных о химических, термических и электрических свойствах показано, что STF и композит из цирконата кальция с никелем могут применяться в качестве материалов несущих электродов для плёночных электролитов на основе CaZrO_3 .

Разработана и протестирована топливная ячейка $\text{pO}_2(2), \text{Pt}|\text{Ni-CZS}|\text{CZY}|\text{Pt}, \text{pO}_2(1)$ с плёночным электролитом CZY. Впервые определены числа переноса ионов в пленочном электролите на несущем аноде Ni-CZS. Сформулированы рекомендации относительно оптимальной толщины электролита для разработки электрохимических устройств с пленочным электролитом. На основе анализа мощностных потерь в топливных ячейках выявлено, что доминирующими являются поляризационные потери на несущем аноде.

Новизна и практическая значимость работы подтверждены патентом.

Методология и методы исследования:

Для получения плёнок CZY на несущих пористых электродах и изучения влияния материала подложки, условий синтеза пленки на состав, микроструктуру и свойства пленок использовали комплекс современных и высокоточных методов исследования.

Перед проведением синтеза материалов проводили гранулометрический анализ порошков методом лазерного светорассеяния. Твёрдофазный метод, метод совместного спекания и метод сжигания использовали для получения пористых подложек – несущих электродов. Открытую пористость подложек определили методом гидростатического взвешивания в керосине (ГОСТ 2409 – 95 ИСО 5017–88).

Плёночные электролиты получали методом химического растворного осаждения. Режим термообработки и синтеза плёнки определяли на основе данных термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для определения элементного состава порошка цирконата кальция, полученного химическим раствором методом, проводили рентгенофлуоресцентный спектральный анализ (РФСА). Газопроницаемость плёночных электролитов определяли методом пропускания воздуха через образец под давлением (ГОСТ 11573-98).

Рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия были использованы для аттестации фазового, элементного состава, микроструктуры подложек и плёночных электролитов, а так же для изучения химической стабильности материалов несущих электродов в контакте с электролитом. Для изучения термической совместимости материалов несущих электродов с электролитом использовали метод дилатометрии.

Для измерения электропроводности композиционных несущих электродов использовали классический четырёхзондовый метод. Электропроводность плёнок измеряли на переменном токе методом электрохимического импеданса. Электрохимические характеристики топливных ячеек изучали с применением двух методик: метода импеданса и измерения вольтамперных зависимостей.

Положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования электропроводности, химического и термического расширения, химической устойчивости в контакте с цирконатом кальция потенциальных материалов несущих электродов – оксида $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (STF) и композитов цирконата кальция с металлами (Cu, Fe, Ni и Pd).

2. Результаты исследования фазового и элементного состава и микроструктуры плёнок CZY, полученных методом химического растворного осаждения на несущих электродах.
3. Данные по электропроводности пленок CZY на подложках STF и Ni-CZS.
4. Результаты исследования электрохимических характеристик топливных ячеек с плёночным и массивным электролитом на основе цирконата кальция.

Степень достоверности:

Достоверность полученных результатов обеспечена применением вышеуказанного комплекса хорошо апробированных, высокоточных современных методик исследования и обработки результатов, а также хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных.

Личный вклад:

Личный вклад автора заключается в написании литературного обзора, подготовке образцов для проведения экспериментов, проведении экспериментов и обработке экспериментальных данных. Постановку цели и задач, а также обсуждение экспериментальных данных, проводили совместно с научным руководителем ведущим научным сотрудником, доктором химических наук Дунюшкиной Л.А. и ведущим научным сотрудником, кандидатом химических наук Гореловым В.П. Аттестация образцов проводилась на оборудовании центра коллективного пользования "Состав вещества": рентгенограммы образцов получены старшим научным сотрудником кандидатом химических наук Плаксиным С.В. и старшим научным сотрудником, кандидатом химических наук Антоновым Б.Д., микрофотографии образцов получены научным сотрудником Панкратовым А.А. и аспирантом Фарленковым А.С., гранулометрический анализ порошков проводился научным сотрудником, кандидатом химических наук Поротниковой Н.М., шлифы поперечного сечения образцов для элементного анализа и рентгенофлуоресцентный спектральный анализ образцов были сделаны младшим научным сотрудником Ерёминым В.А., данные ТГ и ДСК получены научным сотрудником, кандидатом химических наук Резницких О.Г. Данные по термическому расширению и электропроводности подложек композитов четырёхзондовым методом получены старшим научным сотрудником, кандидатом химических наук Кузьминым А.В. и аспирантом Беляковым С.А. Данные по измерению газопроницаемости образцов получены старшим лаборантом Терёхиным А.А. Анализ данных импеданса методом DRT проводил старший научный сотрудник, кандидат химических наук Осинкин Д.А.

Апробация работы:

Результаты работы доложены и обсуждены на 18-ти Российских и международных конференциях, семинарах и симпозиумах:

20-я Российская молодёжная научная конференция, посвященная 90-летию Уральского государственного университета им. А.М. Горького «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 20-24 апреля 2010 г;

10-й Международный симпозиум по системам с быстрым ионным переносом, Черноголовка (Москва), 1-4 июля 2012 г (2 работы);

22-я Российская молодёжная научная конференция, посвящённая 100-летию со дня рождения А.А. Тагер «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 24-28 апреля 2012 г;

19-я Международная конференция по ионике твёрдого тела, Киото (Япония), 2-7 июня 2013;

26-я Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных твёрдых электролитов (с международным участием), Екатеринбург, 16-20 сентября 2013 г;

11-й Симпозиум по системам с быстрым ионным переносом, Гданьск (Польша), 25-29 июня 2014 г;

12-е Совещание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела», Черноголовка (Москва), 3-5 июля 2014 г;

15-я Всероссийская молодёжная научная конференция с элементами научной школы «Функциональные материалы: Синтез, свойства, применение», Санкт-Петербург, 10-12 декабря 2014 г;

15-я Международная научно-техническая школа-семинар металлосведов-молодых учёных, Екатеринбург, 8-12 декабря 2014 г;

17-я Международная конференция по твёрдофазным протонным проводникам, Сеул (Корея), 14-19 сентября 2014 г;

3-я Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Черноголовка (Москва), 29 июня-3 июля 2015г;

3-й Международный конгресс по энергоэффективности и материалам для энергетики Олюдениз (Турция), 19-23 октября 2015 г;

6-я Европейская конференция по топливным элементами, Неаполь (Италия), 16-18 декабря 2015 г;

18-я Международная конференция по твёрдофазным протонным проводникам, Осло (Норвегия), 18-23 сентября 2016 г;

26-я Российская молодёжная научная конференция, посвящённая 120-летию со дня рождения академика Н.Н. Семёнова «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 19-27 апреля 2016 г;

22-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 26-30 сентября 2016 г (2 работы);

1-я Международная конференция по интеллектоёмким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твёрдых электролитов), Екатеринбург, 18-22 сентября 2017 г (3 работы).

14-я Конференция с международным участием «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», Черногоровка, 13-16 сентября 2018 г.

Публикации:

Основное содержание диссертационной работы отражено в 31 научной публикации, в том числе в 9 статьях в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, рекомендованных ВАК, и 22 тезисах докладов российских и международных конференций, симпозиумов и семинаров.

Список публикаций:

Статьи

1. Dunyushkina L.A. Influence of modification of chemical solution deposition on morphology and conductivity of $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ films / L.A. Dunyushkina, A.Sh. Khaliullina, **V.M. Kuimov**, D.A. Osinkin, B.D. Antonov, A.A. Pankratov // *Solid State Ionics*. – 2019. V. 329. – P. 1-7.
2. **Куимов В.М.** Синтез и электропроводность плёнок электролита $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ на несущих композиционных электродах / В.М. Куимов, А.Ш. Халиуллина, А.А. Панкратов, Б.Д. Антонов, Л.А. Дунюшкина // *Электрохимия*. – 2018. – Т. 154. – С. 195-203.
3. Дунюшкина Л.А. Электродные материалы для твёрдооксидных топливных элементов с протонпроводящим электролитом на основе CaZrO_3 / Л.А. Дунюшкина, А.В. Кузьмин, **В.М. Куимов**, А.Ш. Халиуллина, М.С. Плеханов, Н.М. Богданович // *Электрохимия*. – 2017. – Т. 53. – С. 217-226.
4. Халиуллина А.Ш. Химический синтез и гранулометрический состав порошков / А.Ш. Халиуллина, **В.М. Куимов**, С.А. Беляков, Л.А. Дунюшкина // *Журнал прикладной химии*. – 2017. – Т. 90. – С. 279-285.
5. Дунюшкина Л.А. Синтез, микроструктура и электрические свойства плёнок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, полученных на пористых подложках $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. / Л.А. Дунюшкина, **В.М. Куимов**, А.А.

- Панкратов, О.Г. Резницких, А.Ш. Халиуллина // Электрохимия. – 2016. – Т. 52. – С. 1186-1192.
6. Dunyushkina L.A. Electrical conductivity of $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ films deposited from liquid solutions / L.A. Dunyushkina, S.V. Smirnov, **V.M. Kuimov**, V.P. Gorelov // International journal of Hydrogen Energy. – 2014. – V. 39. – P. 18385-18391.
 7. Dunyushkina L.A. The across-plane conductivity and microstructure of $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ thin films / L.A. Dunyushkina, S.V. Smirnov, S.V. Plaksin, **V.M. Kuimov**, V.P. Gorelov // Ionics. – 2013. – V. 19 – P. 1715-1722.
 8. Dunyushkina L.A. Microstructure, hardness and electrical behavior of Y-doped CaZrO_3 films prepared by chemical solution deposition / L.A. Dunyushkina, E.O. Smirnova, S.V. Smirnov, **V.M. Kuimov**, S.V. Plaksin // Ionics. – 2013. – V. 19. – P.511-515.
 9. Дунюшкина Л.А. Синтез и электрические свойства плёнок CaZrO_3 на поверхности YSZ-электролита / Л.А. Дунюшкина, С.В. Плаксин, А.А. Панкратов, Л.А. Кузьмина, **В.М. Куимов**, В.П. Горелов // Электрохимия. – 2011. – Т.47. – С. 1361-1368.

Патент

Дунюшкина Л.А. Патент РФ «Способ получения плёночного твёрдого электролита» / Л.А. Дунюшкина, А.Ш. Халиуллина, **В.М. Куимов**. № 2643152. ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург. Приоритет 4.05.17.

Структура и объем работы:

Работа изложена на 146 страницах текста, содержит 98 рисунков и 10 таблиц. Диссертация состоит из оглавления, введения, основной части, состоящей из шести глав, выводов, списка условных обозначений и списка литературы, содержащего 172 ссылки.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты 11-08-00401, 14-29-04013, 17-08-01227А) и научного проекта молодых учёных и аспирантов РАН (14-3-ИП-40).

Глава 1. Современное состояние в области получения и исследования электролитов на основе цирконатов ЩЗЭ и разработки ТОТЭ с пленочным электролитом

1.1. ТОТЭ с протонным плёночным электролитом

Потребности человечества в электроэнергии ежегодно возрастают, в то время как запасы ископаемого топлива (нефти, угля, газа) и ядерного топлива (урана, тория) конечны. Строительство электростанций, использующих возобновляемые источники энергии (энергию потока воды, ветра, солнца) не всегда возможно и целесообразно. Гидроэлектростанции требовательны к месту возведения, а атомные электростанции требуют повышенного внимания к проблеме безопасности. Широко используются теплоэлектростанции, однако их КПД составляет около 34 % [22].

Одним из перспективных решений проблемы обеспечения электрической энергией потребителей является использование топливных элементов (ТЭ), реализующих прямое преобразование химической энергии топлива в электрическую энергию. В зависимости от рабочей температуры различают высоко-, средне- и низкотемпературные ТЭ. Кроме того, ТЭ классифицируют по природе используемого электролита на твёрдополимерные, щелочные, фосфорно-кислотные, карбонатно-расплавные и твёрдооксидные топливные элементы (ТОТЭ). ТОТЭ имеют ряд преимуществ перед другими видами ТЭ: они являются полностью твердофазными, что повышает безопасность, толерантны к выбору топлива, не нуждаются в дорогом платиновом катализаторе [23], а КПД может достигать 50-70 % [1].

ТОТЭ имеют довольно широкую область применения: могут заменить традиционный двигатель внутреннего сгорания в автомобилях [24], использоваться в установках для обеспечения энергией и теплом жилых домов [25] и для питания систем катодной защиты трубопроводов [26].

Различают ТОТЭ с кислородно-ионным и протонным электролитом. В качестве кислородно-ионного электролита наиболее часто используют хорошо исследованный материал YSZ (ZrO_2 , допированный Y_2O_3) [27], оксиды на основе галлата лантана [28], оксида церия [29] и др. В последние десятилетия в качестве альтернативы кислородно-ионным электролитам рассматриваются протонные электролиты. Протонная проводимость обнаружена в оксидах на основе цератов и цирконатов кальция, стронция и бария [11, 30], церато-цирконатов бария [31, 32] скандатов лантана [33]. Использование электролитов с протонной проводимостью обеспечивает увеличение эффективности ТОТЭ, а также позволяет уменьшить рабочую температуру устройств, так как благодаря сравнительно низкой энергии активации протонная проводимость достигает приемлемых значений при меньших температурах [34].

Схема работы ТОТЭ с протонным электролитом приведена на рисунке 1.1.1. Принцип работы ТОТЭ заключается в следующем: на анод топливного элемента поступает водород, который на трёхфазной границе анод/электролит/газ ионизируется с образованием протонов и электронов (1.1.1). Электронный ток течет по внешней цепи (нагрузке), а протоны движутся через протонный электролит к катоду, где соединяются с кислородом, образуя воду (1.1.2):



Электрохимические реакции в ТОТЭ протекают на трехфазных границах электрод/электролит/газ, поэтому электроды должны быть достаточно пористыми, чтобы обеспечить подвод газообразного топлива и окислителя к электролиту [35]. Мембрана должна быть газоплотной, для того чтобы предотвратить смешение топлива и окислителя.

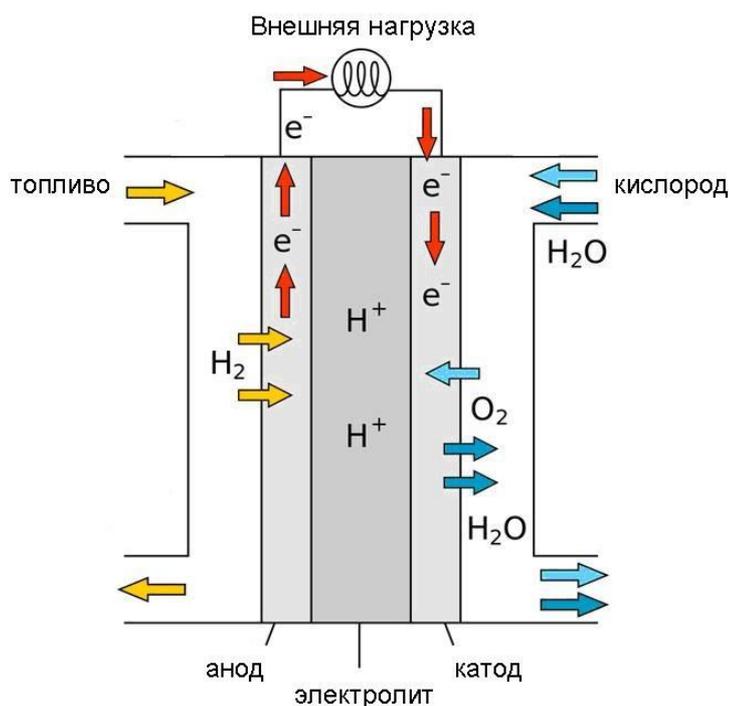


Рисунок 1.1.1. Принцип работы ТОТЭ на протонном электролите [36].

Основным преимуществом ТОТЭ перед другими устройствами для преобразования энергии является высокая эффективность, отсутствие движущихся, а значит и трущихся частей, в связи с чем ТОТЭ являются практически бесшумными, при их работе отсутствуют вредные выбросы в окружающую среду [2-4]. Однако из-за высоких рабочих температур, ТОТЭ имеют высокую стоимость и ограниченный ресурс.

Применение плёночного электролита является эффективным способом снижения рабочей температуры ТОТЭ, так как при уменьшении толщины электролита снижается его сопротивление. Из-за малой толщины плёночный электролит не может обеспечивать механическую прочность топливной ячейки, как в ТОТЭ с несущим электролитом. В случае плёночного электролита несущим элементом является электрод. Как отмечалось выше, для эффективной работы ТОТЭ несущий электрод должен обладать достаточной пористостью, а плёночный электролит высокой газоплотностью. Получение плотных газонепроницаемых мембран на пористых подложках, с размером дефектов (открытых пор, шероховатости), сравнимых с толщиной мембраны, представляет непростую задачу.

Как правило, для получения плотных плёночных электролитов требуется высокотемпературная обработка пленки непосредственно на подложке – несущем электроде [37], а это может привести к взаимодействию материалов электрода и электролита и к деградации, в первую очередь, свойств электролита и характеристик ТОТЭ в целом. Поэтому при разработке ТОТЭ с плёночным электролитом одним из наиболее важных требований при выборе материалов является химическая устойчивость электролита в контакте с электродом в рабочих условиях (сильно восстановительная или окислительная атмосфера, высокие температуры). Известно, что оксиды на основе цирконата кальция обладают высокой химической устойчивостью в окислительных и восстановительных атмосферах и высокой прочностью [16], при этом они имеют достаточно высокую протонную проводимость во влажных окислительных и восстановительных атмосферах [17, 18]. Допирование цирконата кальция акцепторными примесями позволяет значительно увеличить ионную проводимость [38]. Поэтому допированные цирконаты кальция являются перспективными материалами для использования в качестве пленочных мембран ТОТЭ, и были выбраны нами для исследования и поиска для них материала электрода.

1.2. Структура и свойства цирконата кальция

Цирконат кальция относится к соединениям со структурой перовскита ABO_3 и обладает ромбической кристаллической решёткой с пространственной группой $Rcmn$ до 1900°C (рисунок 1.2.1) [39-41]. Кристаллическая решётка ромбического $CaZrO_3$ состоит из деформированных октаэдров ZrO_6 , в центре которых располагаются атомы циркония, в вершинах октаэдров – атомы кислорода, а в пространстве между октаэдрами – атомы кальция. При температурах выше 1900°C (до температуры плавления 2345°C) цирконат кальция обладает кубической кристаллической решёткой с пространственной группой $Rm\bar{3}m$ [42, 43]. Параметры кристаллической решётки $CaZrO_3$ приведены в таблице 1.2.1 [39, 42].

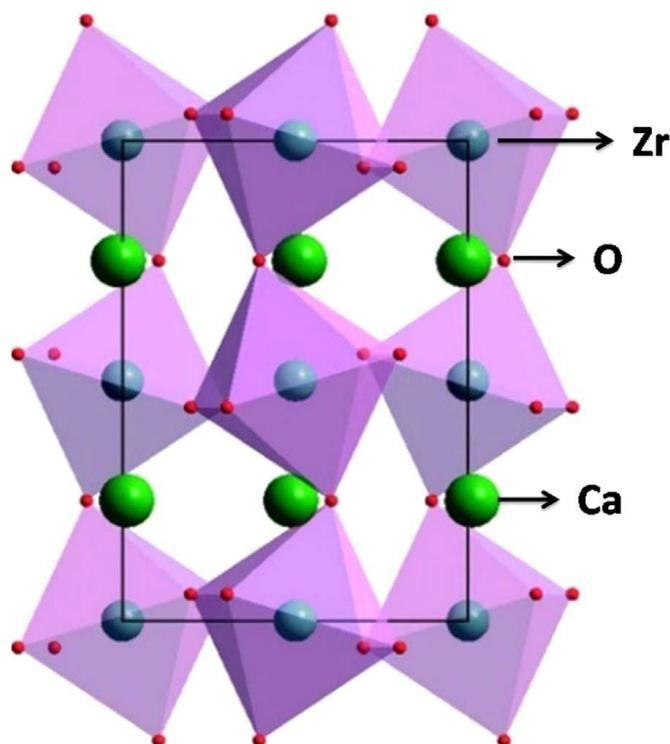


Рисунок 1.2.1. Кристаллическая структура ромбического CaZrO_3 [44].

Недопированный CaZrO_3 является смешанным кислородно-ионным и дырочным проводником при высоких парциальных давлениях кислорода (p_{O_2}) и практически чисто кислородно-ионным проводником при низких p_{O_2} [45]. Проводимость CaZrO_3 невысока – около $1.1 \cdot 10^{-6}$ См/см при 950°C – в связи с высоким сопротивлением границ зёрен [45, 46]. Нестехиометрический цирконат кальция (с избытком и недостатком кальция) обладает чисто ионной проводимостью и имеет высокую химическую и термическую стабильность в широком интервале парциальных давлений кислорода при температуре 1000°C [47].

Таблица 1.2.1. Параметры кристаллической решётки CaZrO_3 .

Тип кристаллической решётки	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки, Å	Температура, °C	Источник
ромбическая	Rcmn	a 5.592 b 8.018 c 5.754	20-1900	[39]
кубическая	Pm3m	a 4.020	1900-2345	[42]

Цирконат кальция обладает высокой диэлектрической проницаемостью и может использоваться в многослойных керамических конденсаторах и диэлектрических резонаторах, в устройствах, использующих СВЧ излучение [48]. CaZrO_3 обладает высокой температурой

плавления, низким коэффициентом термического расширения, высокой механической прочностью и отличной коррозионной устойчивостью к щелочным оксидам и шлакам [49-52].

Для повышения электропроводности цирконата кальция используют метод акцепторного допирования. Ионы циркония замещают ионами металлов, близких по ионному радиусу к Zr^{4+} , такими как In^{3+} , Sc^{3+} и Ga^{3+} [53] и иттрий [54]. Акцепторное допирование приводит к увеличению концентрации кислородных вакансий, что способствует росту кислородно-ионной проводимости.

1.3 Механизм образования кислородно-ионных и электронных дефектов

В работе [55] рассмотрен механизм образования заряженных дефектов в цирконате кальция при замещении циркония акцепторной примесью – индием. Кислородные вакансии образуются согласно уравнению:



где In'_{Zr} – катионы индия в позициях циркония с эффективным зарядом -1, O^x_O – ионы кислорода в позициях кислорода, $V^{\bullet\bullet}_O$ – кислородные вакансии с эффективным зарядом +2.

В окислительных атмосферах кислородные вакансии взаимодействуют с кислородом газовой фазы, что приводит к образованию электронных дырок h^\bullet :



В восстановительной атмосфере возможно частичное удаление кислорода из кристаллической решётки и появление электронных носителей заряда e' :



Константы равновесия реакций (1.3.2) и (1.3.3) можно записать следующим образом:

$$K_h = [V^{\bullet\bullet}_O]^{-1} \cdot C_h^2 \cdot pO_2^{-\frac{1}{2}}, \quad (1.3.4)$$

$$K_e = [V^{\bullet\bullet}_O] \cdot C_e^2 \cdot pO_2^{\frac{1}{2}}, \quad (1.3.5)$$

где $[V^{\bullet\bullet}_O]$ – концентрация вакансий, C_h – концентрация дырок, а C_e – концентрация электронов.

Условие электронейтральности в окислительной атмосфере выглядит следующим образом:

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] + C_h = [In'_{Zr}] \quad (1.3.6)$$

Если предполагать, что $2[V_O^{\bullet\bullet}] \approx [In'_{Zr}] \geq C_h$, то $[V_O^{\bullet\bullet}] = \frac{[In'_{Zr}]}{2}$. Следовательно, при подстановке в уравнение 1.3.4 величины $[V_O^{\bullet\bullet}]$, можно записать зависимость концентрации дырок от парциального давления кислорода:

$$C_h = \left(\frac{K_h \cdot [In'_{Zr}]}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot pO_2^{\frac{1}{4}} \quad (1.3.7)$$

Значение общей проводимости σ может быть выражено через парциальные проводимости следующими уравнениями, если полагать, что подвижности вакансий ионов кислорода $\mu_{V_O^{\bullet\bullet}}$, дырок μ_h и электронов μ_e не зависят от концентрации носителей:

$$\sigma = \sigma_o + \sigma_h + \sigma_e \quad (1.3.8)$$

где

$$\sigma_o = 2e \cdot \mu_{V_O^{\bullet\bullet}} \cdot [V_O^{\bullet\bullet}] \quad (1.3.9)$$

$$\sigma_h = e \cdot \mu_h \cdot C_h, \quad (1.3.10)$$

$$\sigma_e = e \cdot \mu_e \cdot C_e, \quad (1.3.11)$$

Подставляя уравнения 1.3.9-1.3.11 в (1.3.8), получаем:

$$\sigma = 2e \cdot \mu_{V_O^{\bullet\bullet}} \cdot [V_O^{\bullet\bullet}] + e \cdot \mu_h \cdot \left(\frac{K_h \cdot [In'_{Zr}]}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot pO_2^{\frac{1}{4}} + e \cdot \mu_e \cdot \left(\frac{K_e \cdot 2}{[In'_{Zr}]} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot pO_2^{\frac{1}{4}} \quad (1.3.12)$$

или

$$\sigma = \sigma_o + \sigma_h^\circ \cdot pO_2^{\frac{1}{4}} + \sigma_e^\circ \cdot pO_2^{\frac{1}{4}}, \quad (1.3.13)$$

где $\sigma_h^\circ = e \cdot \mu_h \cdot \left(\frac{K_h \cdot [In'_{Zr}]}{2} \right)^{\frac{1}{2}}$ и $\sigma_e^\circ = e \cdot \mu_e \cdot \left(\frac{K_e \cdot 2}{[In'_{Zr}]} \right)^{\frac{1}{2}}$.

Анализ уравнения 1.3.13 показывает, что в допированном цирконате кальция кислородно-ионная проводимость не зависит от pO_2 , дырочная проводимость пропорциональна

$pO_2^{\frac{1}{4}}$ и будет проявляться в окислительных условиях, электронная проводимость пропорциональна $pO_2^{\frac{1}{4}}$ и будет проявляться в восстановительных условиях.

1.4. Механизм образования протонных дефектов

В 1980 году Takahashi и Iwahara обнаружили, что в допированных оксидах со структурой перовскита ($SrZrO_3$, $SrCeO_3$, $BaCeO_3$) в водородсодержащих атмосферах появляется протонная проводимость [56]. Открытие протонной проводимости дало толчок к изучению механизмов её возникновения, которые подробно изложены в обзоре [57].

Рассмотрим механизм образования протонных дефектов на примере цирконата кальция, допированного индием. В соответствии с уравнением 1.3.1 в допированном индием цирконате кальция образуются кислородные вакансии. Взаимодействие кислородных вакансий с водяным паром приводит к появлению в оксиде протонов, локализованных на ионах кислорода – OH_o^\bullet :



и, как следствие, к возникновению протонной проводимости. Из реакции (1.4.1) следует, что концентрация протонов в оксиде описывается уравнением:

$$[OH_o^\bullet] = (K \cdot [V_o^{\bullet\bullet}] \cdot pH_2O)^{\frac{1}{2}}, \quad (1.4.2)$$

где K – константа равновесия реакции (1.4.1).

С другой стороны, взаимодействие кислорода газовой фазы с кислородными вакансиями приводит к появлению в оксиде электронных дырок h^\bullet (уравнение 1.3.2). Концентрация дырок (C_h) в оксиде будет равна:

$$C_h = (K_h \cdot [V_o^{\bullet\bullet}])^{\frac{1}{2}} \cdot pO_2^{\frac{1}{4}}, \quad (1.4.3)$$

Условие электронейтральности для цирконата кальция во влажном воздухе выглядит следующим образом:

$$[OH_o^\bullet] + 2[V_o^{\bullet\bullet}] + C_h = [In'_{Zr}] \quad (1.4.4)$$

Подстановка в уравнение (1.4.4) выражений (1.4.2) и (1.4.3) приводит к уравнению относительно $[V_o^{\bullet\bullet}]^{\frac{1}{2}}$:

$$(K \cdot [V_o^{\bullet\bullet}] \cdot pH_2O)^{\frac{1}{2}} + 2[V_o^{\bullet\bullet}] + (K_h \cdot [V_o^{\bullet\bullet}])^{\frac{1}{2}} \cdot pO_2^{\frac{1}{4}} = [In'_{Zr}] \quad (1.4.5)$$

Согласно работе [58], решением уравнения является:

$$[V_o^{\bullet\bullet}]^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{4} \left(-B + (B^2 + 8[In'_{Zr}]^2)^{\frac{1}{2}} \right), \quad (1.4.6)$$

где $B = K^{1/2} \cdot pH_2O^{1/2} + K_h^{1/2} \cdot pO_2^{1/4}$.

Подстановка (1.4.6) в (1.4.2) и (1.4.3) позволяет получить зависимости концентраций протонов и дырок от pH_2O и pO_2 :

$$[OH_o^{\bullet}] = \frac{K^{\frac{1}{2}} \cdot \left(-\beta + (\beta^2 + 8[In'_{Zr}]^2)^{\frac{1}{2}} \right) \cdot pH_2O^{\frac{1}{2}}}{4} \quad (1.4.7)$$

$$C_h = \frac{K_h^{\frac{1}{2}} \cdot \left(-\beta + (\beta^2 + 8[In'_{Zr}]^2)^{\frac{1}{2}} \right) \cdot pO_2^{\frac{1}{4}}}{4} \quad (1.4.8)$$

Как видно, в общем случае зависимости описываются сложными функциями, но в двух предельных случаях они становятся простыми.

Первый случай: высокие pH_2O и пониженные температуры. В этом варианте почти все вакансии кислорода заняты растворенной водой, и условие электронейтральности 1.4.4 принимает вид:

$$[OH_o^{\bullet}] \approx [In'_{Zr}] \quad (1.4.9)$$

Тогда из (1.4.2) после подстановки в него (1.4.9) получаем:

$$[V_o^{\bullet\bullet}]^{\frac{1}{2}} = K^{-\frac{1}{2}} \cdot [In'_{Zr}] \cdot pH_2O^{-\frac{1}{2}} \quad (1.4.10)$$

Из уравнения 1.4.10 следует, что концентрация кислородных вакансий будет пропорциональна $pH_2O^{-\frac{1}{4}}$.

Уравнение (1.4.3) после подстановки в него уравнения (1.4.10) преобразуется в простое уравнение (1.4.11), которое показывает, что в этих условиях концентрация дырок с ростом влажности уменьшается пропорционально $pH_2O^{-\frac{1}{2}}$:

$$C_h = \left(\frac{K_h}{K}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot [In'_{Zr}] \cdot pO_2^{\frac{1}{4}} \cdot pH_2O^{-\frac{1}{2}} \quad (1.4.11)$$

Второй случай: низкие pH_2O и высокие температуры. В этом варианте растворимость водяного пара мала, следовательно, условие электронейтральности упрощается:

$$2[V_{O}^{\bullet\bullet}] + C_h \approx [In'_{Zr}] \quad (1.4.12)$$

Подстановка в уравнение (1.4.12) равенства (1.4.3), приводит к квадратному уравнению относительно $[V_{O}^{\bullet\bullet}]^{\frac{1}{2}}$:

$$2[V_{O}^{\bullet\bullet}] + (K_h \cdot [V_{O}^{\bullet\bullet}]^{\frac{1}{2}})^2 \cdot pO_2^{\frac{1}{4}} - [In'_{Zr}] = 0 \quad (1.4.13)$$

Решением уравнения (1.4.13) является уравнение (1.4.14), которое демонстрирует, что концентрация кислородных вакансий в данных условиях не зависит от pH_2O [58]:

$$[V_{O}^{\bullet\bullet}]^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{4} \left(-K_h \cdot pO_2^{\frac{1}{4}} + \left(K_h^2 \cdot pO_2^{\frac{1}{2}} + 8[In'_{Zr}] \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (1.4.14)$$

При высоких температурах и низких pH_2O концентрация дырок не зависит от влажности воздуха в соответствии с выражением (1.4.3). Концентрация же протонов будет пропорциональна $pH_2O^{\frac{1}{2}}$ в соответствии с уравнением (1.4.2).

Несмотря на представленную модель образования протонных дефектов, вопрос о механизме переноса протонов в протонпроводящих оксидах остается спорным. Распространенной является точка зрения о том, что диффузия OH_{O}^{\bullet} обусловлена переносом протона между ионами кислорода по механизму Гротгуса, а не миграцией гидроксид-иона как целого [59]. Существует мнение, что в протонную проводимость могут вносить вклад и другие водородные дефекты – междуузельные гидроксид-ионы и гидрид-ионы, OH'_i и H'_i , а также гидроксид-ионы и гидрид-ионы в позициях ионов кислорода, OH_{O}^{\bullet} и H_{O}^{\bullet} [60]. В работе [61]

предполагается одновременное существование двух типов заряженных водородных дефектов – гидрид ионов H_i' и гидроксид-ионов OH_O^\bullet .

На основе приведенных в разделах 1.3 и 1.4 данных можно заключить, что цирконаты кальция, допированные акцепторной примесью, обладают кислородно-ионной, протонной и электронно-дырочной проводимостью, вклады которых зависят от температуры и состава газовой фазы. Кроме того, на транспортные свойства цирконата кальция оказывают влияние природа и концентрация допанта, сопротивление границ зёрен, микроструктура материала. Влияние этих факторов на электропроводность цирконата кальция рассмотрено в следующем разделе.

1.5. Факторы, влияющие на электропроводность CaZrO_3

1.5.1. Состав атмосферы и температура

Известно, что при низких температурах и высоких $p\text{O}_2$ допированные цирконаты кальция являются протонными проводниками [17]. Дырочная проводимость в цирконатах кальция возникает при высоких температурах и $p\text{O}_2$ [62]. В атмосферах с высоким парциальным давлением водорода ($p\text{H}_2$) при температурах до 1600°C в $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ преобладает протонная проводимость, что позволяет применять данную систему в качестве водородного датчика [63, 64].

В [17, 65] изучена проводимость $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от температуры и влажности воздуха и установлено, что в «сухом» воздухе ($p\text{H}_2\text{O} = 40 \text{ Па}$) при температурах $650\text{--}850^\circ\text{C}$ доля ионной проводимости составляет лишь несколько процентов (рисунок 1.5.1), но и она является протонной.

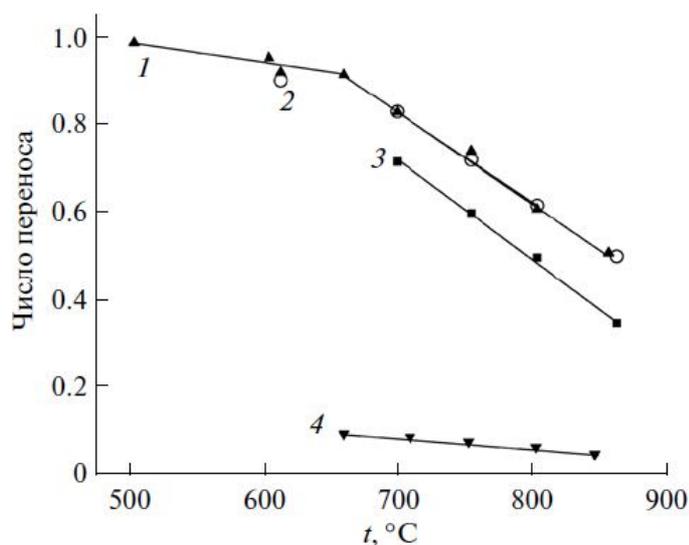


Рисунок 1.5.1. Общие числа переноса ионов (1, 4) и протонов (2,3) образца $\text{CaZr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от температуры при различных влажностях воздуха: 1, 2 – 2500, 3 – 610, 4 – 40 Па [17].

С повышением влажности воздуха и понижением температуры число переноса ионов возрастает до 0.98 при 500°C и $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2500$ Па. Во влажном воздухе практически весь ионный перенос осуществляется протонами (рисунок 1.5.1). Во влажных восстановительных атмосферах при температурах 700-800°C перенос заряда в $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.03-0.2$) осуществляется протонами (рисунок 1.5.2); при более высоких температурах возрастает вклад кислородно-ионной проводимости, достигающей 16-21% при 900°C [65] ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2500$ Па).

Влияние состава атмосферы и температуры на электропроводность цирконата кальция, допированного иттрием, исследовали в работе [62]. В восстановительных атмосферах при температурах 1300-1600°C $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ обладает высокой кислородно-ионной и очень низкой электронной проводимостью, что позволяет использовать его в качестве электролита в высокотемпературной области при низких p_{O_2} вместо электролитов на основе радиоактивного ThO_2 [62]. Во влажном воздухе и при низких температурах допированный иттрием цирконат кальция обладает высокой протонной проводимостью [53, 66, 54].

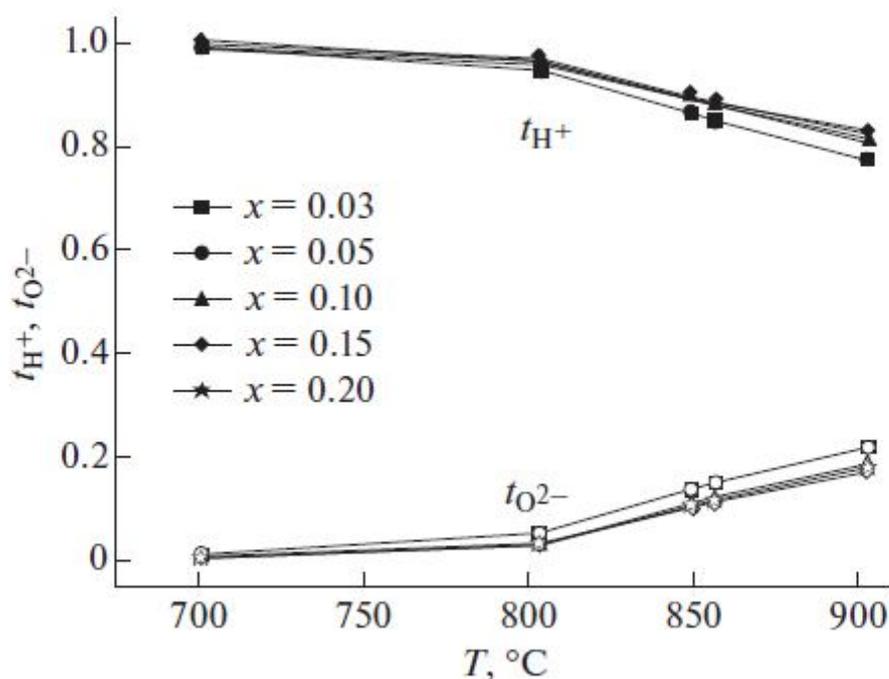


Рисунок 1.5.2. Температурные зависимости чисел переноса протонов (закрытые символы) и ионов кислорода (открытые символы) $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.03-0.2$) в восстановительной атмосфере при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2500$ Па [65].

В работе [67] были рассчитаны парциальные проводимости протонов, дырок и ионов кислорода в $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ в температурном интервале 500-950°C в зависимости от p_{O_2} и $p_{\text{H}_2\text{O}}$. Показано, что в интервале температур 500-950°C во влажном воздухе $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ является

смешанным проводником с протонной, дырочной и кислородно-ионной проводимостью (рисунок 1.5.3).

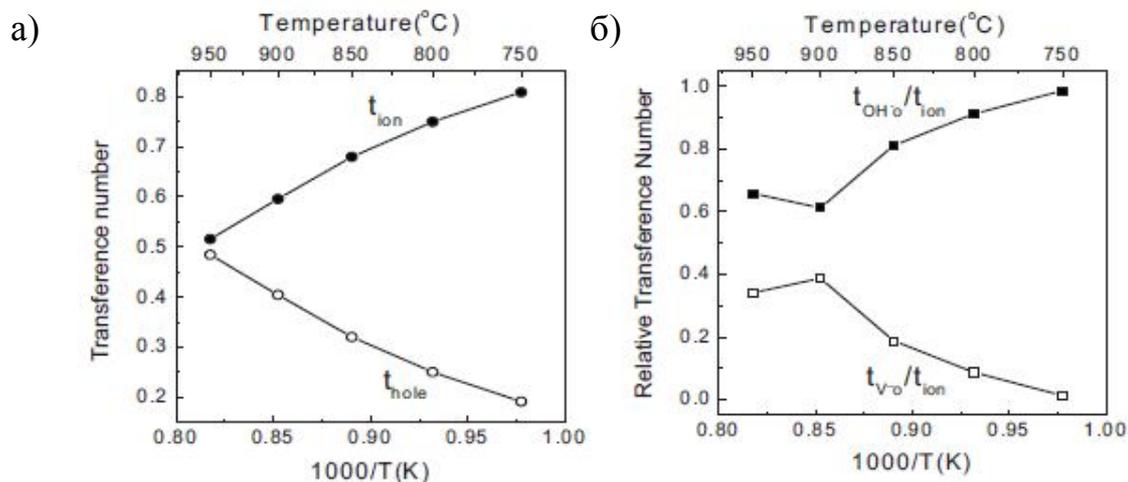


Рисунок 1.5.3. Температурная зависимость чисел переноса в $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$: а) числа переноса ионов и дырок (t_{ion} и t_{hole}), б) числа переноса протонов и ионов кислорода ($t_{OH^{\bullet}}/t_{ion}$ и $t_{V_o^{\bullet\bullet}}/t_{ion}$) [67].

1.5.2. Природа и концентрация допанта

Немалое количество работ посвящено изучению влияния природы и концентрации допанта на проводимость цирконатов кальция. В работах [19, 68-72, 53, 73] показано, что в водороде для цирконата кальция, допированного Ga, Sc, In, наибольшая проводимость наблюдается в системах, допированных индием [53] и скандием [73], а состав с содержанием скандия 10 % обладает наибольшей проводимостью (рисунок 1.5.4).

Имеются данные о допированных алюминием цирконатах кальция [14]. Было показано, что предел растворимости алюминия в CaZrO_3 лежит между 0.3-0.5 мол. %, а наиболее проводящий состав – $\text{CaZr}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_{3-\delta}$, уступает по величине электропроводности $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [14].

В работе [74] сообщается о влиянии допирования родием на проводимость цирконата кальция. Авторы показали, что однофазные оксиды состава $\text{CaZr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_{3-\delta}$ могут быть получены при $x = 0.025-0.1$. В водородсодержащей атмосфере $\text{CaZr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_{3-\delta}$ проявляет протонную проводимость, однако она на порядок ниже проводимости цирконата кальция, допированного индием.

Перспективным электролитом для ТОТЭ является цирконат кальция, допированный иттрием [75]; отмечается что состав $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ имеет проводимость, сравнимую с $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ [58, 66, 67, 76]. В восстановительных атмосферах, допированный иттрием

цирконат кальция является стабильным, в отличие от систем с индием, в которых индий восстанавливается [76].

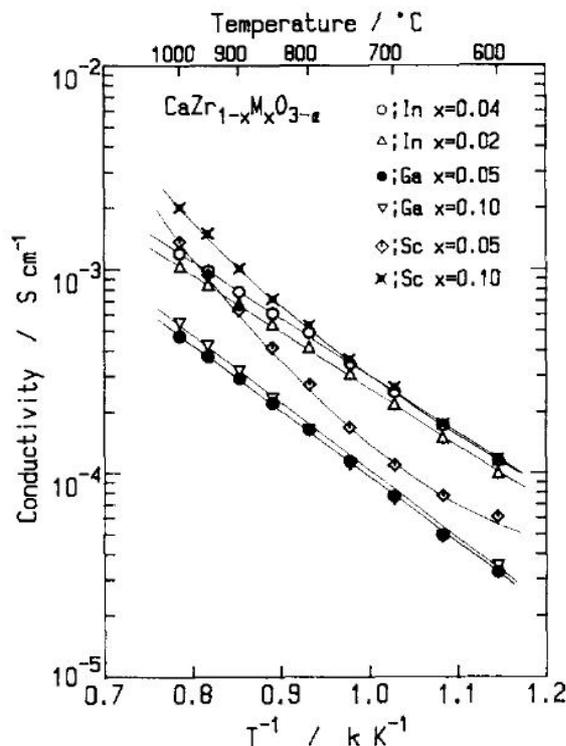


Рисунок 1.5.4. Температурная зависимость общей проводимости $\text{CaZr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}$) в атмосфере водорода [53].

1.5.3. Сопротивление межзёренных границ

Ещё одним фактором, влияющим на проводимость керамических твердооксидных электролитов, является сопротивление межзёренных границ. Известно, что его вклад доминирует в низкотемпературной области [77]. Поскольку протонная проводимость в цирконатах ЦЗЭ возникает при температурах ниже 600°C , высокое сопротивление межзёренных границ может сильно ухудшать транспортные свойства протонного электролита.

Известно, что сопротивление межзёренных границ может быть чувствительно к введению акцепторных примесей [52]. К примеру, при замещении циркония в CaZrO_3 ионами Mg^{2+} и In^{3+} с концентрацией 1 мол. %, наблюдается снижение зернограничного сопротивления (полуокружность большого радиуса на спектре импеданса CaZrO_3), причем более значительное, чем уменьшение сопротивления объема зерен (рисунок 1.5.5).

В свою очередь, сопротивление межзеренных границ в цирконате кальция зависит от стехиометрии по кальцию. При малом недостатке кальция ($x < 0.025$) в $\text{Ca}_{1-x}\text{Zr}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_3$ зернограничное сопротивление несколько возрастает при практически неизменном

сопротивлении объема, а при $x > 0.025$ происходит многократное увеличение как объемного, так и зернограничного сопротивления (рисунок 1.5.6) [52].

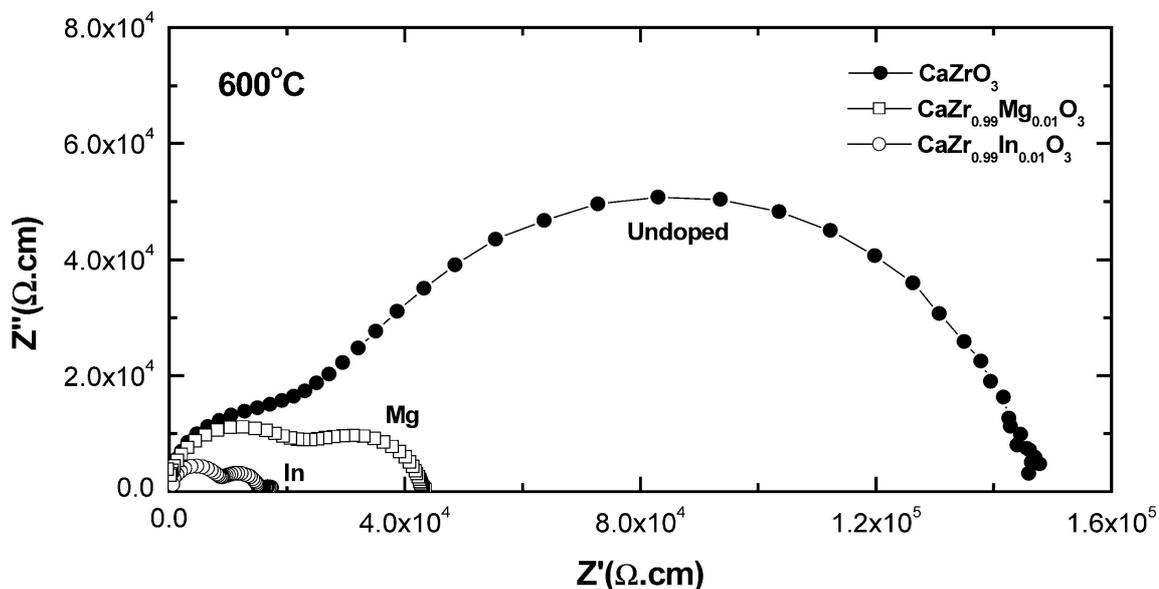


Рисунок 1.5.5. Спектры импеданса недопированного CaZrO_3 и акцепторно-допированного $\text{CaZr}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{In}^{3+}$), измеренные при 600°C в атмосфере сухого воздуха [52].

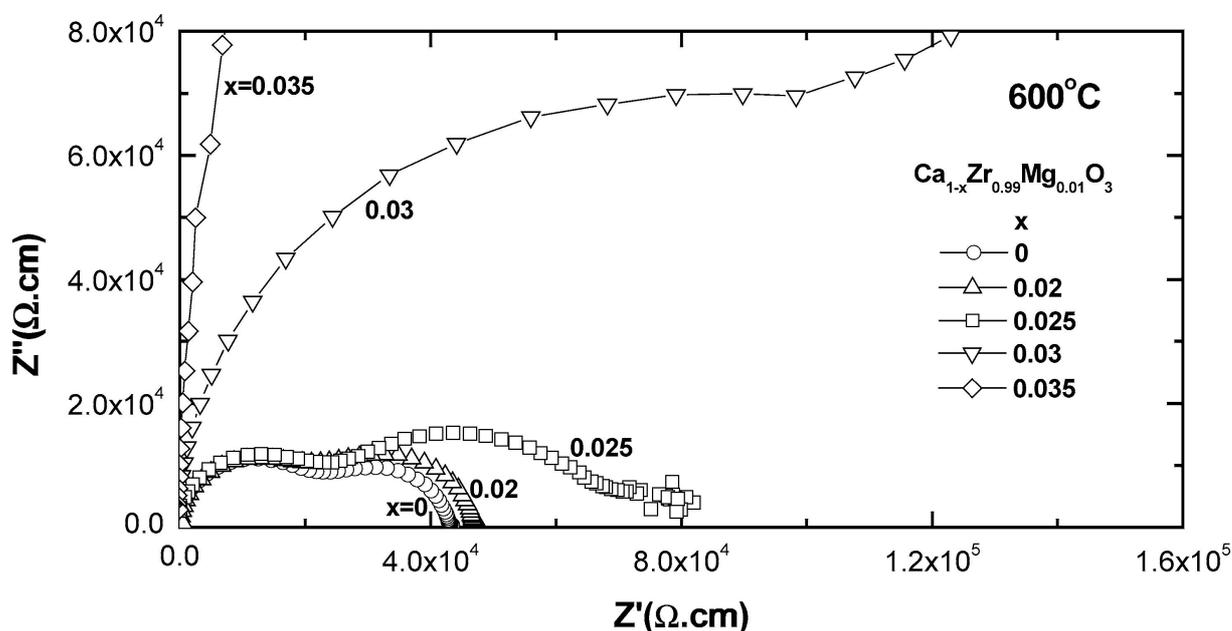


Рисунок 1.5.6. Спектры импеданса нестехиометрического $\text{Ca}_{1-x}\text{Zr}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$, измеренные при 600°C в атмосфере сухого воздуха [52].

Введение спекающих добавок способствует уплотнению керамики и снижению сопротивления межзёрнных границ. Авторы работы [78] исследовали влияние добавки оксида меди при 0, 0.25, 0.5 и 1 масс. % CuO на транспортные свойства керамики $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

Было показано, что оптимальное содержание оксида меди составляет 0.5 масс. %, что позволяет получать керамику с плотностью свыше 94 %, которая обладает высокой ионной проводимостью.

1.5.4. Микроструктура

Известно, что размер зерна и пористость оказывают существенное влияние на проводимость цирконата кальция. Крупнозернистая керамика демонстрирует более высокую проводимость благодаря меньшему сопротивлению межзёрнных границ. Увеличивая температуру синтеза, можно влиять на размер зерна и пористость (рисунок 1.5.7) [79, 80].

Микроструктура материала зависит от метода синтеза. Керамика $\text{CaZ}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, полученная с помощью метода сжигания, является однородной; преобладают зёрна одинаковых размеров (рисунок 1.5.7 d), что не характерно для твёрдофазного метода синтеза. Метод сжигания позволяет получать керамику с более высокой проводимостью; равномерное распределение зерна по размеру позволяет минимизировать пористость, что способствует увеличению зернограницной проводимости (рисунок 1.5.8).

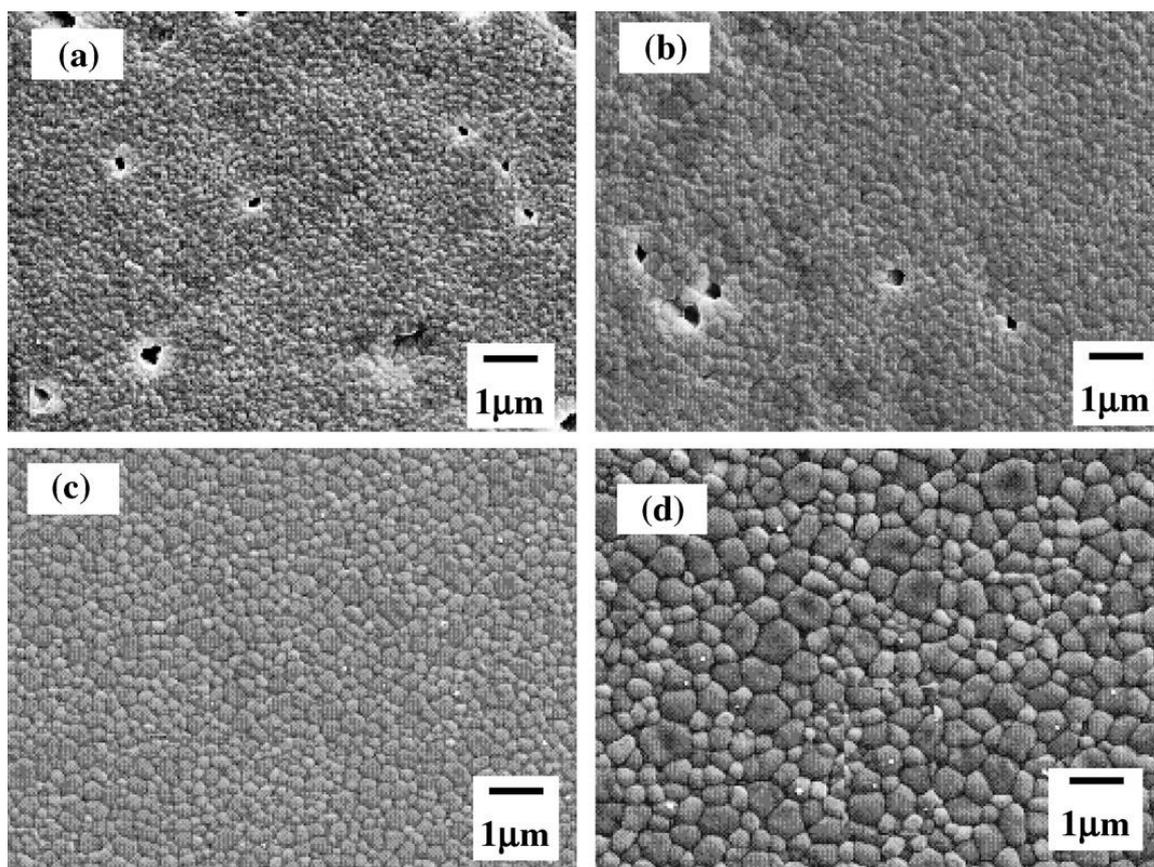


Рисунок 1.5.7. Микроструктура керамики $\text{CaZ}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ при 1200 – (a) и 1300°C – (b), 1400 – (c) и 1500°C – (d) [79].

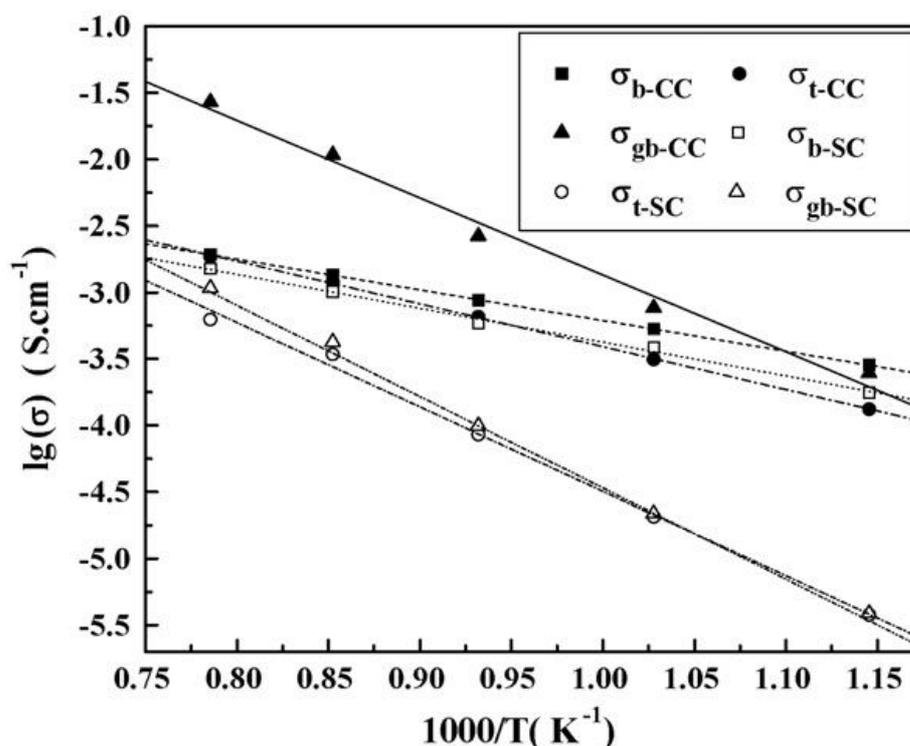


Рисунок 1.5.8. Общая (σ_t), зернограничная (σ_{gb}) и объёмная проводимость (σ_b) керамики $\text{CaZ}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, полученной твёрдофазным методом синтеза (SC) и методом сжигания (CC) [79].

Данные по электропроводности допированных цирконатов кальция позволяют заключить, что цирконат кальция, допированный иттрием, является перспективным материалом для применения в качестве пленочного электролита ТОТЭ. В $\text{CaZ}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ионная проводимость сочетается с высокой химической и термической устойчивостью. По величине ионной проводимости $\text{CaZ}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ уступает оксидам на основе цератов бария (проводимость $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ при 500°C в атмосфере сухого воздуха составляет $3 \cdot 10^{-5}$ См/см [81], а $\text{CaZ}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ в этих же условиях – $3 \cdot 10^{-6}$ См/см [76]), но применение его в пленочном виде позволит сократить омические потери в ТОТЭ. В связи с этим представляет интерес получение и изучение свойств пленочных мембран $\text{CaZ}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ на несущих электродах.

1.6. Получение и свойства плёнок на основе цирконатов ЦЗЭ

1.6.1. Методы получения пленок

Плёночные технологии играют важную роль в разработке электрохимических устройств с твёрдым электролитом. В связи с этим получение и изучение пленок твердооксидных электролитов привлекает активное внимание исследователей. Однако наряду с очевидными достоинствами применения плёнок появляются и проблемы. Микроструктура и свойства материалов в плёночном и в керамическом состоянии могут существенно отличаться. Для поликристаллических пленок характерна более мелкозернистая структура, большая

дефектность по сравнению с массивными образцами. А самое главное – взаимодействие плёнок с материалом электродов может приводить к гораздо более серьёзному влиянию на состав и свойств пленки, чем в случае несущего массивного электролита. Это взаимодействие будет зависеть и от метода получения плёночного электролита.

Методы получения плёнок можно разделить на следующие основные группы [82-84]:

- физические,
- химические,
- электрохимические.

Физические методы основаны на термическом испарении или абляции заданного материала с последующим осаждением его на поверхности подложки в виде плёнки. Необходимым условием для физического осаждения плёнок является создание в рабочей камере высокого вакуума для обеспечения транспорта атомов материала плёнки к подложке.

Химические методы, в отличие от физических, не требуют вакуума и сложного оборудования, что позволяет упростить технологический процесс и уменьшить себестоимость получения плёнок. С помощью химических методов можно получать плёнки сложного состава с высокой степенью гомогенности, контролировать их состав и морфологию [84].

В зависимости от типа прекурсоров химические методы получения плёнок классифицируют на две группы:

- осаждение газообразных прекурсоров,
- осаждение жидких растворов прекурсоров.

Метод осаждения из газообразных прекурсоров позволяет получать однородные плёнки с высокой адгезией на подложках сложной формы, моно-, поликристаллические, аморфные и эпитаксиальные плёнки [83]. При осаждении плёнок из газообразных прекурсоров может варьироваться скорость осаждения: от очень низкой (доли нанометров в час), до высокой (десятки микрометров в час). Этот метод позволяет получать плёнки разной природы – металлические, карбидные, нитридные, оксидные, сульфидные [84]. Однако получение плёнок сложного состава является проблемой этого метода, как и физических методов. Поэтому в последние годы широкое распространение получил метод осаждения плёнок из жидких растворов прекурсоров, большим достоинством которого является возможность осаждения плёнок многокомпонентных материалов, а также простота и дешевизна технологии.

Технология нанесения плёнок из растворов достаточно проста и включает две основные стадии:

- 1) нанесение растворов-прекурсоров на подложку,
- 2) термическая обработка (синтез плёнки).

Для осаждения плёнок из жидких растворов-прекурсоров необходима достаточная растворимость прекурсоров в растворителе, хорошая смачиваемость подложки раствором, раствор должен оставаться гомогенным в течение всех технологических стадий, обладать определённой вязкостью для обеспечения однородности покрытия по толщине. Кроме того, при высушивании и термообработке плёнка не должна растрескиваться, должны быть минимизированы деградационные процессы в подложке, а также взаимодействие материалов подложки и плёнки [84].

Существуют различные способы нанесения жидких прекурсоров на подложку – путём распыления растворов на поверхность подложки (spraying), центрифугированием подложки с нанесённым на её поверхность раствором (spin-coating), окунанием подложки в раствор (dip-coating).

Технология dip-coating включает следующие стадии: подготовка подложки, приготовление раствора-прекурсора, окунание и вытягивание подложки из раствора и термическая обработка (синтез плёнки). При получении плёнок окунанием подложки в раствор, важно учитывать шероховатость поверхности подложки, скорость вытягивания подложки из раствора, вязкость, состав и концентрацию раствора, температуру и влажность окружающей среды. Все эти факторы влияют на морфологию получаемых плёнок. Как правило, после одного нанесения раствора толщина плёнки очень мала (20-50 нм), для получения плёнок достаточной толщины цикл «вытягивание – сушка – высокотемпературная обработка» повторяют необходимое количество раз.

1.6.2. Микроструктура и свойства плёнок на основе $AZrO_3$

Ранее было показано, что плёнки тугоплавких электролитов, таких как YSZ [84] CeO_2 [85] других твёрдооксидных электролитов, осаждённые вакуумными методами, имеют столбчатую, пористую микроструктуру (рисунок 1.6.1). Детально эти проблемы обсуждались в монографии Л.А. Дунюшкиной. Было установлено, что применение таких мембран в ТОТЭ может приводить к взаимному разбавлению топлива и окислителя и, соответственно, к снижению эффективности топливного элемента [86].

Плёнки цирконатов ЩЗЭ исследуются сравнительно недавно. Среди методов получения наибольшей популярностью пользуются физические методы, поскольку позволяют получать исключительно чистые плёнки. В работе [87] с помощью метода импульсного лазерного напыления были получены плёнки $CaZrO_3$ толщиной 100 нм на кремниевой подложке с кристаллографической ориентацией поверхности (111). Показано, что морфология пленки зависит от плотности лазерного потока – при высокой плотности (16 Дж/см^2) покрытие содержит частицы порошка $CaZrO_3$ (рисунок 1.6.2), что подтверждается данными

энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. При низкой плотности потока (0.64 Дж/см^2) частицы порошка отсутствуют.

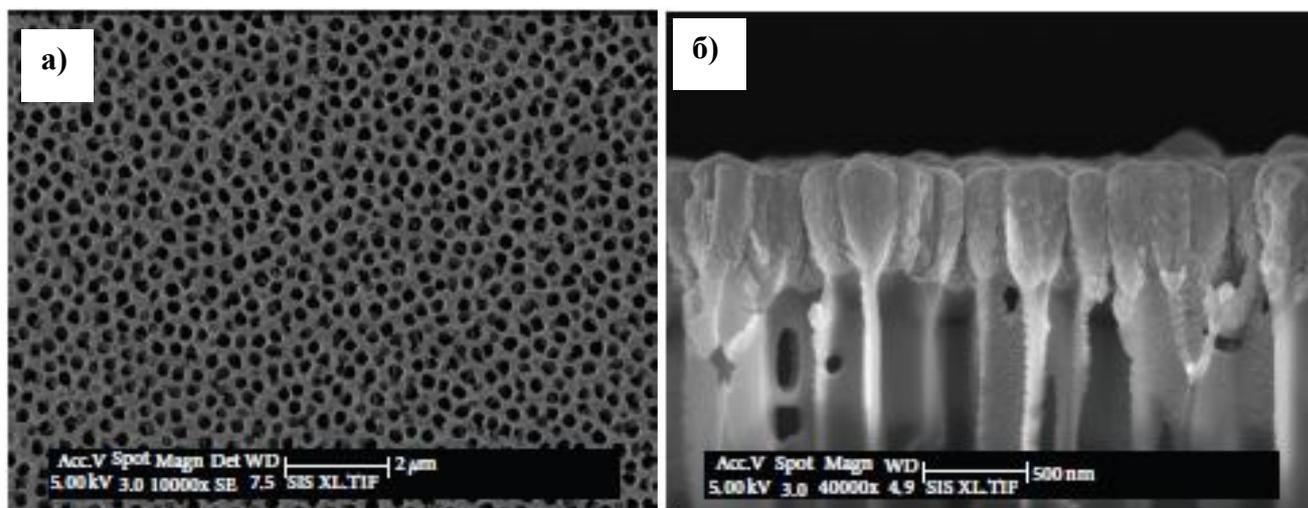


Рисунок 1.6.1. Микрофотография поверхности (а) и поперечного сечения (б) плёнки YSZ, полученной методом магнетронного распыления на пористой подложке из Al_2O_3 [84].

Авторы отмечают, что фазовый состав пленки чувствителен к атмосфере, в которой проводится термообработка. Плёнки, отожженные в вакууме, являются аморфными, а после отжига на воздухе при p_{O_2} , равном $150 \cdot 10^{-3} \text{ Тор}$, содержат небольшую примесь оксида $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$. Дальнейшее увеличение парциального давления кислорода приводит к появлению дополнительных примесных фаз, что во многом ограничивает область применения таких плёнок.

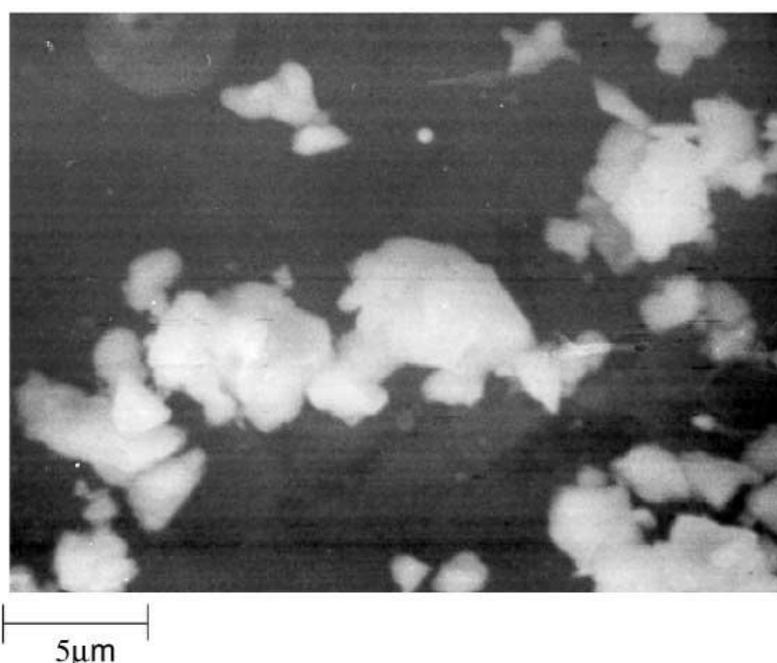


Рисунок 1.6.2. Микрофотография поверхности плёнки CaZrO_3 , осаждённой методом импульсного лазерного напыления на кремниевой подложке при плотности лазерного потока 16 Дж/см^2 . Съёмка во вторичных электронах [87].

Плѐнки допированного иттрием цирконата стронция исследовали в работе [88]. Авторы получали плѐночный электролит $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ толщиной 30-900 нм на монокристаллических подложках SrTiO_3 с кристаллографической ориентацией (100) методом магнетронного распыления. Были выявлены закономерности роста плѐнок $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ на подложках SrTiO_3 . Согласно данным РФА плѐнки, было обнаружено, что интенсивность дифракционного пика (200) возрастает с увеличением толщины плѐнки (рисунок 1.6.3), что указывает на преимущественное направление роста пленки.

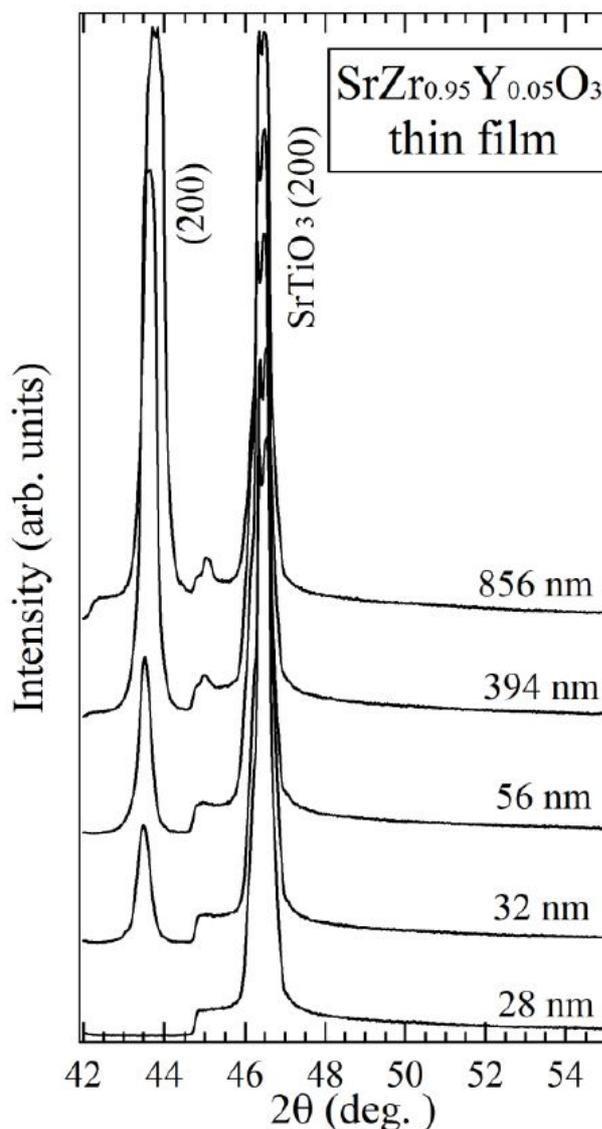


Рисунок 1.6.3. Рентгенограммы плѐнок $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ с толщиной (28-856 нм) на подложке SrTiO_3 (100) [88].

Авторы показывают, что при увеличении толщины плѐнки происходит заметный рост зерна. Достаточно толстые плѐнки (толщиной 856 нм) демонстрируют плотноупакованную зернистую структуру (рисунок 1.6.4 врезка).

При исследовании электропроводности плёнки $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ установлено, что в атмосфере влажного воздуха при температурах 200-400°C доминирует протонная проводимость, а при температурах выше 400°C – дырочная проводимость (рисунок 1.6.5).

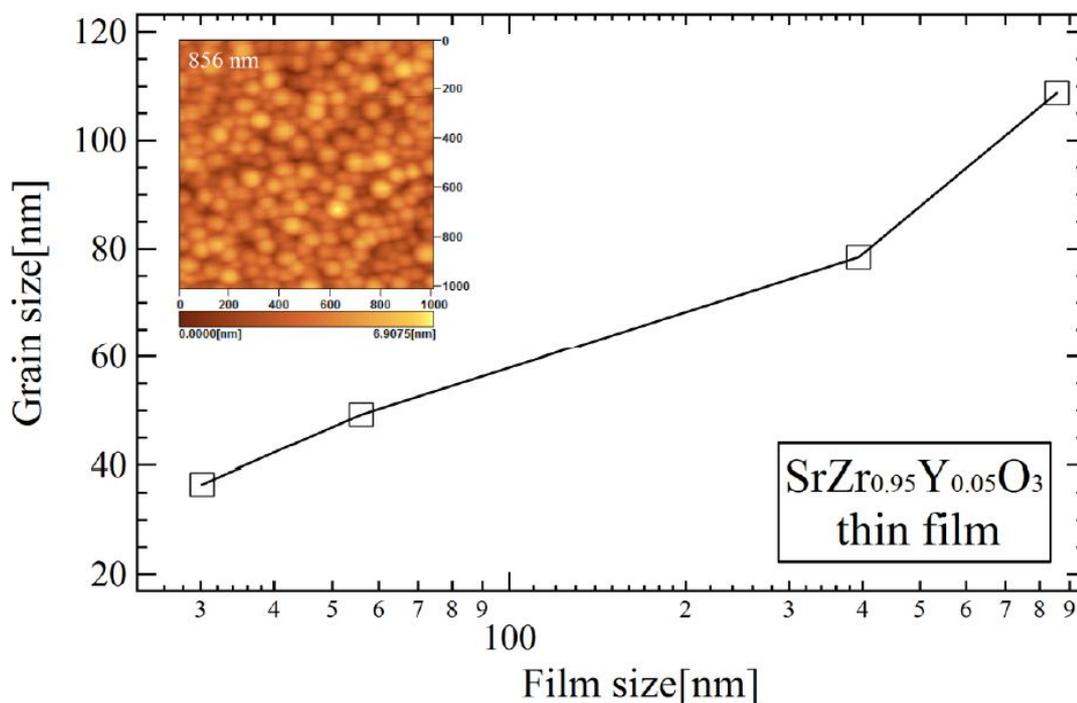


Рисунок 1.6.4. Зависимость размера зёрен плёнки $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ от толщины плёнки. На врезке приведена микрофотография поверхности плёнки $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ толщиной ≈ 856 нм [88].

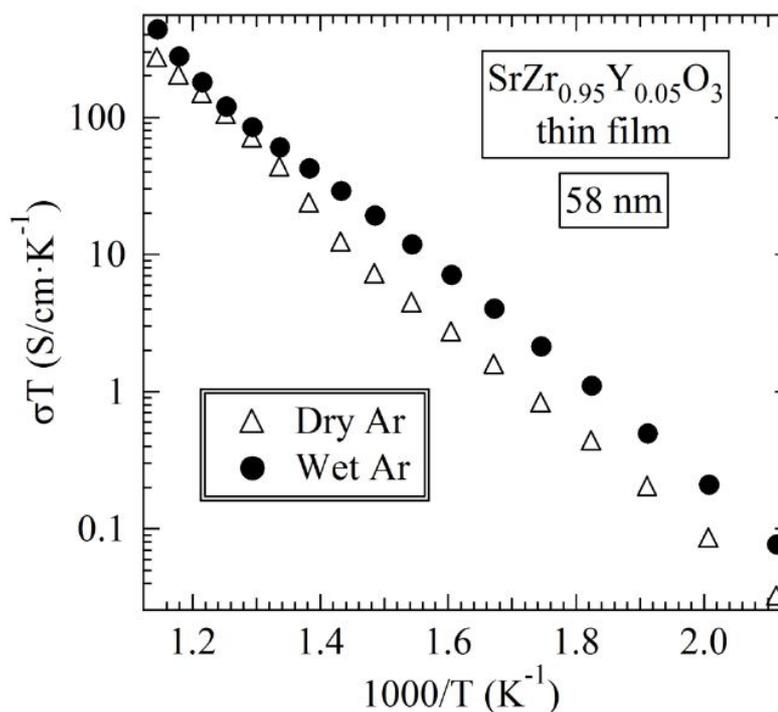


Рисунок 1.6.5. Температурная зависимость проводимости (σT) плёнки $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ толщиной 58 нм во влажном и сухом воздухе [88].

Плѐнки на основе цирконата бария изучали в работе [89]. Электролит $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ наносили на подложки Si/SiO₂ (кремний, покрытый оксидом SiO₂ толщиной 700 нм) методом магнетронного распыления в два этапа. Первый этап заключался в следующем: на мишени, изготовленной из BaZrO₃ и закрытой алюминиевой фольгой, оставляли открытый участок в виде окошка, на который наносили плѐнку иттрия путѐм распыления иттриевой мишени. Угол открытия окошка на мишени BaZrO₃ варьировали от 20 до 40 градусов. На втором этапе проводили распыление мишени BaZrO₃ с напыленным слоем оксида иттрия на подложки Si/SiO₂.

Авторы получили аморфные плѐнки $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$, которые в ходе термообработки на воздухе при 800°C в течение 3-х часов кристаллизуются в структуру перовскита BaZrO₃, но содержат в небольшом количестве фазу ZrO₂. После термообработки плѐнки $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ являются мелкозернистыми (рисунок 1.6.6. а); средний размер зерна составляет 100 нм. Микрофотография поперечного сечения плѐнки демонстрирует, что её толщина составляет 163 нм (рисунок 1.6.6. б).

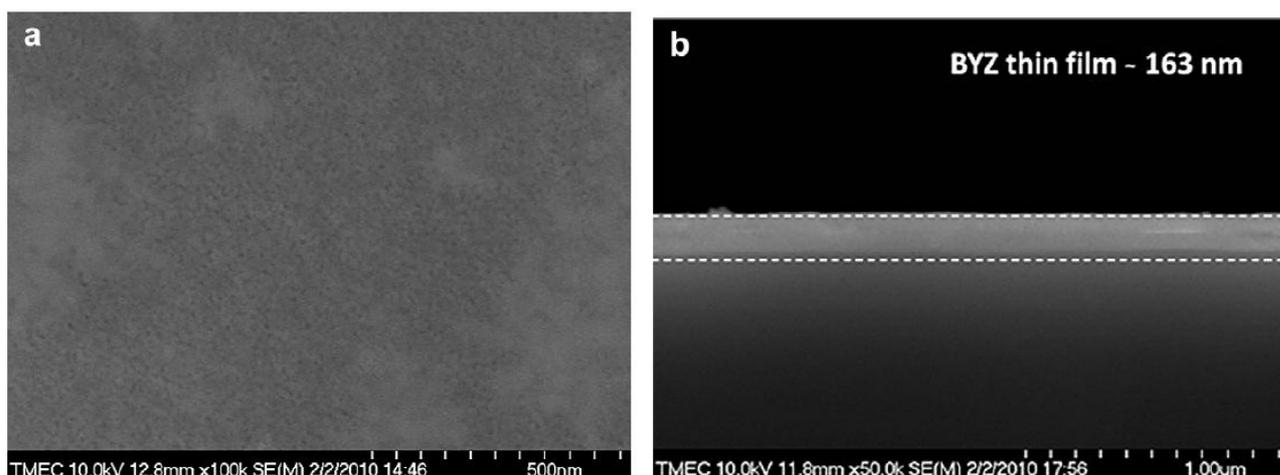


Рисунок 1.6.6. Микрофотографии поверхности (а) и поперечного сечения (б) плѐнки $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ на подложках Si/SiO₂ [89].

В работе была исследована электропроводность плѐнок $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ в продольном направлении методом импеданс-спектроскопии. Измерения проводили при температурах 350-550°C на воздухе с неконтролируемой влажностью, а также в восстановительной атмосфере (Ar + 7% H₂), в зависимости от угла открытия окошка иттриевой мишени. Температурные зависимости проводимости плѐнки $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ показали, что увеличение угла открытия окошка иттриевой мишени приводит к увеличению проводимости плѐнки (рисунок 1.6.7) из-за увеличения в ней концентрации иттрия.

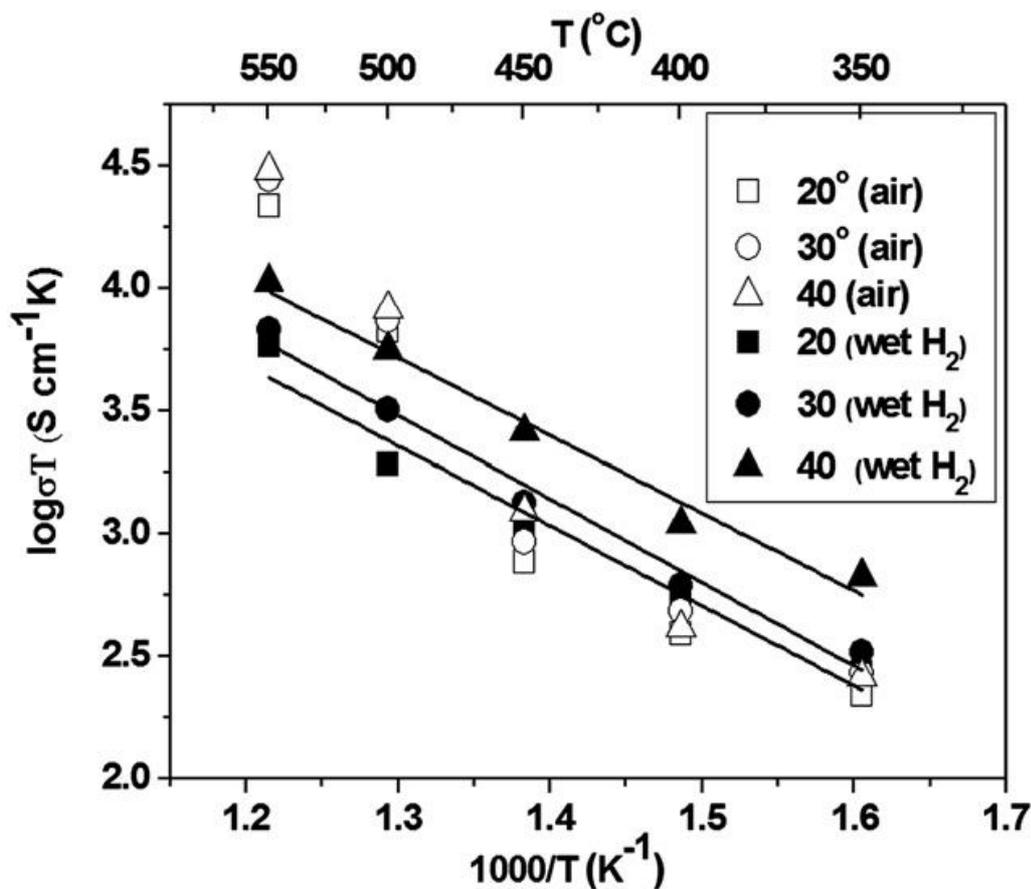


Рисунок 1.6.7. Температурные зависимости проводимости плёнки $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ на воздухе и во влажном водороде. Числа 20, 30, 40 обозначают угол открытия окошка, содержащего иттрий, на мишени BaZrO_3 в градусах [89].

Проводимость плёнки $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ на воздухе нелинейно зависит от температуры, как и в работе [88]. При $T \leq 450^\circ\text{C}$ в плёнках $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ доминирует протонная проводимость, энергия активации которой составляет 0.48-0.59 эВ, а при $T > 450^\circ\text{C}$ – кислородно-ионная проводимость ($E_a = 0.65\text{-}1.75$ эВ). Во влажном водороде при температурах 350-550°C доминирует протонная проводимость, а её энергия активации (0.63-0.68 эВ) близка к данным для керамики $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ [89].

Наиболее важным достижением работы [89] является то, что проводимость плёнки в продольном направлении на 2-3 порядка выше проводимости керамики $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$. Столь интересный факт авторы связывают с активным участием границ зерен в транспорте протонов.

Представленные работы показали, что микроструктура плёнок, полученных физическим методом, сильно зависит от таких факторов как морфология подложки, состав газовой фазы, температура и режим напыления. Плёнки цирконатов ЩЗЭ и других тугоплавких оксидов, полученные физическими методами, имеют ряд недостатков: пористость, столбчатая структура и аморфность. Для формирования плотных и крупнозернистых плёнок тугоплавких оксидов необходимы высокие температуры, поэтому авторы прибегают к высокотемпературному

обжигу плёнок, что может вызвать взаимодействие материалов подложки и пленки и привести к деградации пленки.

При использовании химических методов осаждения плотные пленки твердооксидных электролитов могут быть получены при значительно более низких температурах. К примеру, в работах [90-92] с помощью золь-гель метода были получены плёнки CaZrO_3 на подложке Pt/Ti/SiO₂/Si в атмосфере кислорода при 550-700°C.

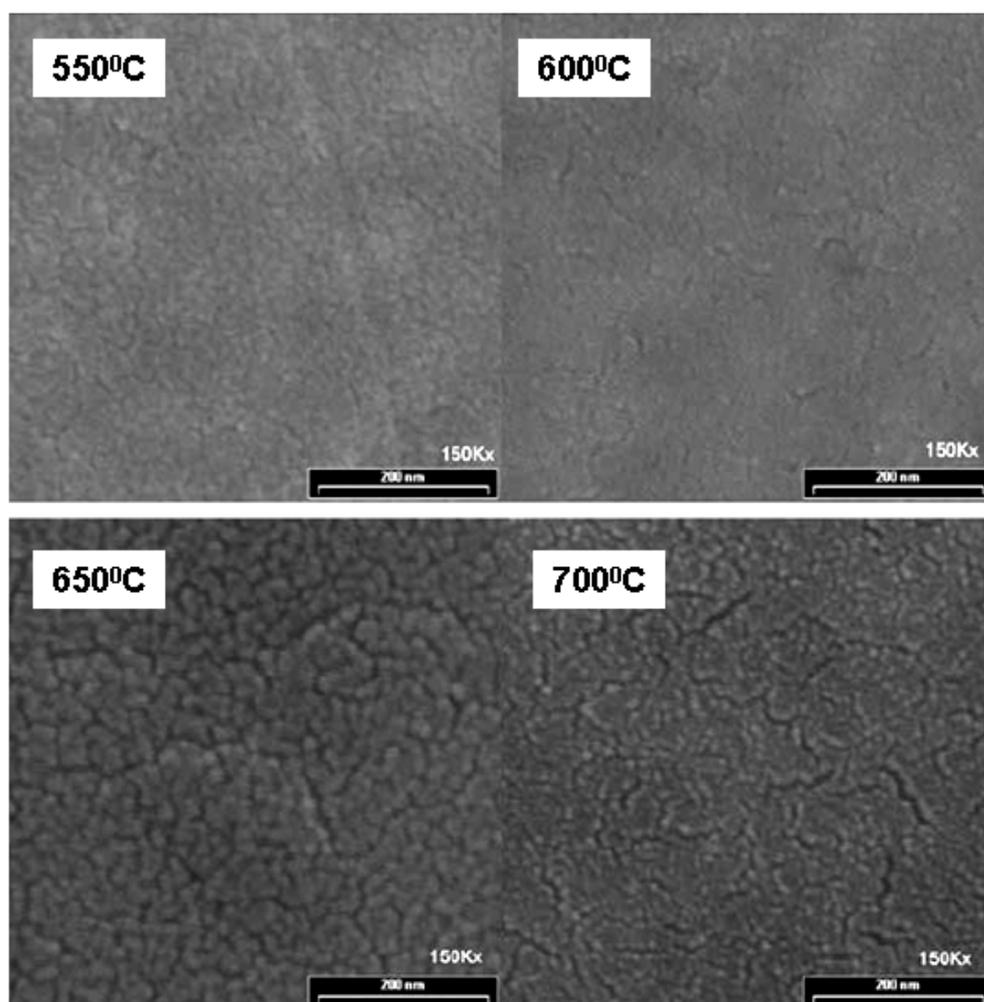


Рисунок 1.6.8. Микрофотографии поверхности плёнки CaZrO_3 после синтеза при разных температурах в атмосфере кислорода [90].

В качестве растворов-прекурсоров использовали ацетат кальция и буюксид циркония, растворённые в ледяной уксусной кислоте. Золь наносили на подложки с помощью центрифугирования. Авторы показали, что плёнки, синтезированные при 550°C, являются аморфными, содержат карбонаты металлов и органические примеси, а с увеличением температуры синтеза до 600°C и выше становятся однофазными. При исследовании микроструктуры плёнок установлено, что укрупнение зерна в плёнке начинает происходить при

650°C (рисунок 1.6.8), однако, ввиду невысоких температур синтеза полученные плёнки, имеющие толщину около 140 нм (рисунок 1.6.9), являются мелкозернистыми.

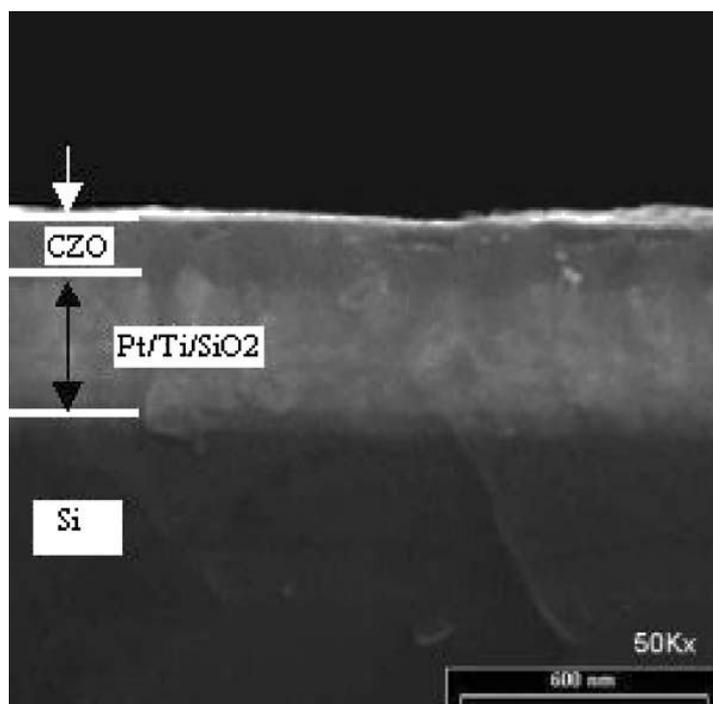


Рисунок 1.6.9. Микрофотография поперечного сечения плёнки CaZrO_3 на подложке Pt/Ti/SiO₂/Si при 600°C в атмосфере кислорода [90].

Для применения в ТОТЭ плёнка электролита должна быть нанесена на пористый несущий электрод. С этой целью авторы работы [93] получали плёнки $\text{SrZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ на пористой подложке из нержавеющей стали, покрытой тонким слоем палладия, с помощью золь-гель метода при 500-800°C (рисунок 1.6.10) [93]. При $T \geq 600^\circ\text{C}$ были получены сплошные, плотные плёнки толщиной 200 нм, которые могут быть использованы в качестве электролита в ТОТЭ.

Плёнки $\text{SrZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ были получены в работе [94] золь-гель методом на подложке Pt/Ti/SiO₂/Si при 500-800°C. Был исследован фазовый состав и проводимость плёнок в поперечном направлении методом электрохимического импеданса при температурах 500-800°C в сухом воздухе. С помощью метода РФА авторы показали, что кристаллизация плёнок начинается при $T \geq 600^\circ\text{C}$; при температурах ниже 600°C плёнки являются аморфными. Было исследовано влияние температуры синтеза плёнок на их проводимость (рисунок 1.6.11): наибольшей проводимостью обладают плёнки, синтезированные при 600°C; меньшей проводимостью обладают плёнки, полученные при $T < 600^\circ\text{C}$, так как являются аморфными.

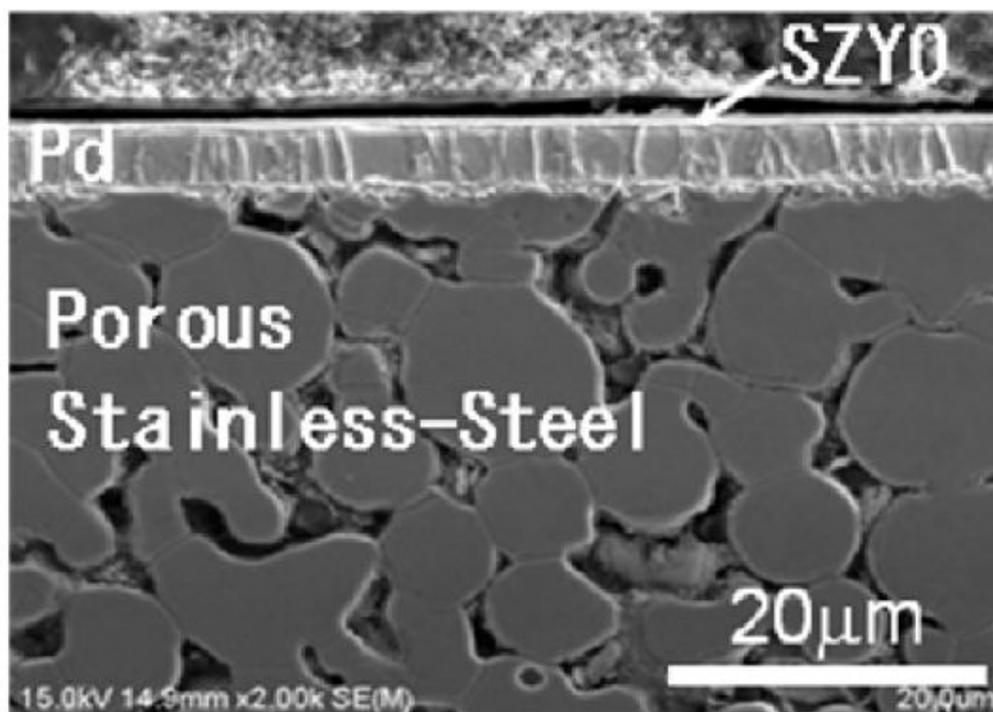


Рисунок 1.6.10. Микрофотография поперечного сечения плёнки $\text{SrZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, полученной золь-гель методом на подложке Pd/нержавеющая сталь [93].

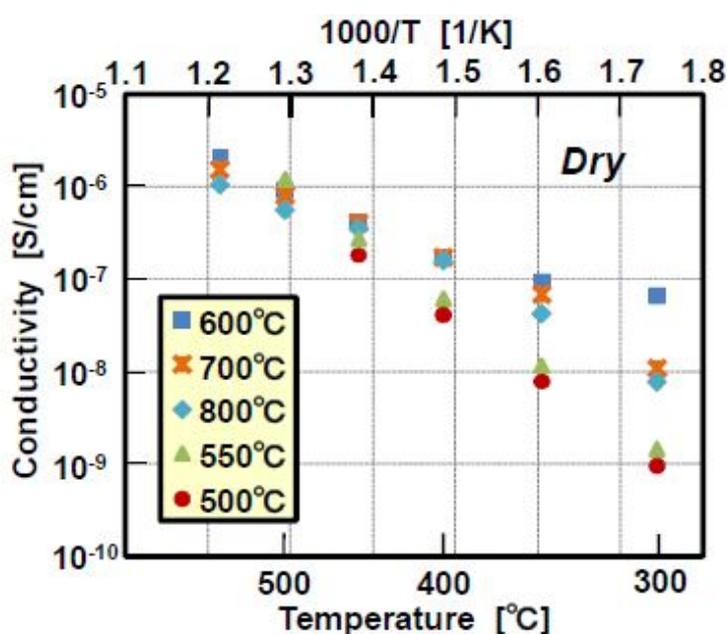


Рисунок 1.6.11. Температурные зависимости проводимости плёнок $\text{SrZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, синтезированных при 500-800°C в сухом воздухе [94].

Анализ литературных данных показал, что химические жидкофазные методы имеют ряд преимуществ по-сравнению с физическими методами: не требуют дорогого оборудования, позволяют получать плёнки сложного состава, к тому же плотные плёнки могут быть получены

при сравнительно низких температурах. В работе был сделан выбор в пользу жидкофазных методов, поскольку они являются предпочтительными для получения плотных плёнок твердооксидных электролитов на несущих электродах.

1.7. Электроды для ТОТЭ с протонным электролитом

Одну из ключевых функций в работе топливного элемента выполняют электроды. Они должны удовлетворять ряду требований: иметь химическую устойчивость и термическую совместимость с материалом электролита, высокую электропроводность, достаточную пористость для обеспечения подвода газообразного топлива и окислителя (воздуха) к электролиту и высокую каталитическую активность к восстановлению кислорода (для катода) и окислению топлива (для анода).

В настоящее время информации об электродах для цирконатов ШЗЭ достаточно мало, а наиболее изучаемыми являются материалы электродов для протонного электролита на основе церато-цирконата бария – $BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3-\delta}$. Авторы [95] рекомендуют $BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3-\delta}$ в качестве электролита ТОТЭ, поскольку он демонстрирует высокую химическую стабильность в атмосфере CO_2 и обладает наибольшей протонной проводимостью среди других протонных электролитов.

Ведутся эффективные поиски анодных и катодных материалов для протонпроводящих твёрдых электролитов. Известно, что платиновые электроды, успешно применяемые в случае кислородно-ионных электролитов, в контакте с протонными электролитами на основе цератов стронция и бария демонстрируют сравнительно высокое поляризационное сопротивление, являющееся основной причиной снижения эффективности топливных ячеек [96, 97]. Исследование электрохимического поведения ряда металлических анодов (Fe, Pd, Ni, Cu, Ru и Pt) в контакте с допированным иттрием цератом бария показало, что такие аноды являются неперспективными, за исключением металлического анода из железа, который обладает наименьшим поляризационным сопротивлением [98].

Применение композиционных анодных материалов, состоящих из керамической матрицы – материала электролита и металла, позволяет уменьшить рассогласование термического поведения электрода и электролита, увеличить механическую прочность, а также расширить зону электродной реакции [99]. В таких системах металлическая фаза в качестве компонента электрода обеспечивает высокую электронную проводимость. Однако было обнаружено, что композиты из никеля и протонных электролитов на основе цератов бария и стронция демонстрируют сравнительно высокие значения поляризационного сопротивления, что может приводить к снижению удельной мощности топливной ячейки [100–102].

Использование метода импрегнирования при получении композиционных анодов $M\text{-BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($M = \text{Pd}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{NiCu}$ - сплав) позволяет расширить зону электродной реакции и снизить поляризационное сопротивление [103]. Композиционные аноды Ni-YSZ с добавкой протонного электролита $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, полученные методом импрегнирования из порошков NiO, YSZ и растворов солей стронция, циркония и иттрия, обладают большей химической стабильностью в атмосфере сухого метана по сравнению с Ni-YSZ [104].

Среди перспективных катодных материалов для протон-проводящих электролитов выделяют материалы на основе кобальтитов лантана, стронция и бария, допированных по А- и В-подрешёткам, материалы на основе никелитов ($\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$) и никелатов лантана (LaNiO_3), допированных в В-подрешётку. Авторы работы [105] демонстрируют, что для церата бария ($\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) и цирконата бария ($\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) подходящими электродами являются $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, поскольку обладают химической устойчивостью и термической совместимостью с материалом электролита.

Активно исследуются композиционные катодные материалы. В работе [106] в качестве катодов для электролита $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ предложены композиты на основе протонно-электронных проводников $\text{SrCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (10YbSC) или $\text{BaCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ со смешанным кислородно-ионным и электронным проводником $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF). Отмечается, что химически стабильным материалом электрода в контакте с электролитом является композит LSCF/10YbBC (50:50% по массе), который обладает малым удельным сопротивлением – 0.15 Ом·см при 700°C.

В работе [107] предложены композиционные электроды из оксидов $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (LNO) и $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (LNF) (соотношение LNO/LNF = 1/0, 7/3, 5/5, 3/7, 0/1, масс. %) для протонного электролита $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Исследования электрохимических характеристик электродов показали, что материалы обладают высокой проводимостью (99 См/см при 650°C) и низким поляризационным сопротивлением (0.091 Ом/см² при 700°C).

Электродные материалы на основе MCoO_3 ($M=\text{La}, \text{Sr}, \text{Ba}$) и $\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ являются термически и химически совместимыми с цирконатом бария и могут быть использованы в контакте с протонным электролитом $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Однако в таких электродах методами РФА и СЭМ была обнаружена диффузия кобальта из кобальт-содержащего электрода в электролит, которая может привести к увеличению электронной проводимости в электролите [105].

Оксиды на основе титаната стронция рассматривают как перспективные катодные или анодные материалы, которые могут быть использованы в ТОТЭ [108]. Известно, что ферротитанат стронция является смешанным кислородно-ионным и электронным проводником:

в окислительных и восстановительных атмосферах наблюдается электронная проводимость р-типа и n-типа соответственно, которая возрастает с увеличением содержания железа, а ионная проводимость доминирует в промежуточной области pO_2 [109, 110]. Ферротитанат стронция показал хорошие электрохимические характеристики в контакте с электролитом YSZ [111]. Кроме того, титанаты ЩЗЭ обладают высокой химической устойчивостью [108], что особенно важно в контакте с пленочным электролитом.

Эффективные электродные материалы для протонных твердооксидных электролитов на основе цирконата кальция к настоящему времени неизвестны. В данном исследовании рассмотрена возможность использования металлокерамических композиций электролита на основе цирконата кальция с металлами (Fe, Ni, Cu, Pd), а также ферротитаната стронция в качестве электродов. Применение металлов в качестве компонента композиционных анодов обусловлено их высокой электронной проводимостью, а применение керамики позволяет снизить рассогласование в термическом поведении электрода и электролита [112]. Выбор дорогостоящего палладия объясняется тем, что через него хорошо диффундирует водород. К тому же композитный электрод с палладием может быть более плотным по сравнению с электродами, содержащими другие металлы, а на плотной подложке значительно проще получить газонепроницаемую пленку [112].

1.8. Взаимодействие в гетеросистеме электрод/плёночный электролит

При разработке ТОТЭ с плёночным электролитом особое внимание уделяется взаимодействию с электродами, в частности с несущим электродом. При синтезе плёнок возможна диффузия катионов подложки, что влечет изменение состава и свойств пленки и может привести к деградации электрохимического устройства. Проблема взаимодействия плёночного электролита с несущим электродом является более острой, чем в случае использования массивного электролита.

Взаимодействие между электролитом и электродом наиболее широко изучено на примере систем с кислородно-ионным электролитом. Авторы работы [113] сообщают о взаимодиффузии катионов электрода $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ и электролита $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ после совместного спекания при $1300^\circ C$ на воздухе в течение 300 часов. Было установлено, что кобальт и марганец диффундирует в электролит, а галлий и магний в электрод. Причём концентрация кобальта в электролите на расстоянии 50 мкм от межфазной границы достаточно высока и составляет около 10 ат. % (рисунок 1.8.1). Отмечается, что диффузия кобальта приводит к росту ионной, а также к небольшому увеличению электронной проводимости

электролита. По мнению авторов [114], это способствует снижению поляризационного сопротивления в топливных ячейках.

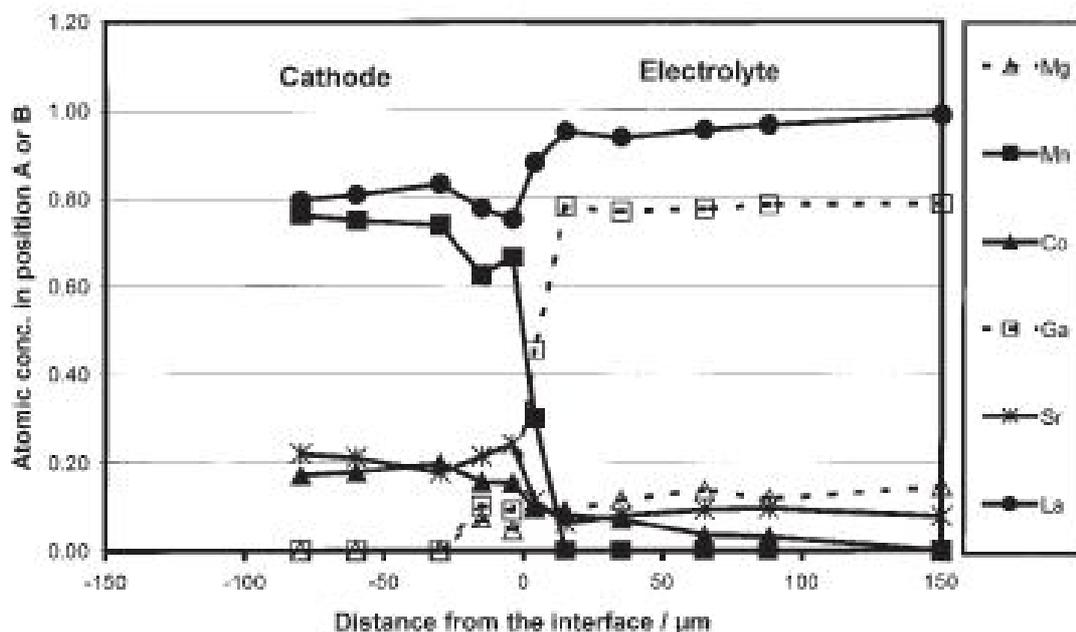


Рисунок 1.8.1. Атомные концентрации элементов в А и В подрешётках оксидов в зависимости от расстояния от межфазной границы катод/электролит [113].

В работе [115] было исследовано влияние атмосферы на взаимодействие несущего электролита YSZ с электродом $Y_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ (YCCC). Согласно данным РФА, СЭМ и данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (рисунок 1.8.2 а) было обнаружено, что при синтезе электрода на воздухе при $1200^{\circ}C$, на межфазной границе YSZ/YCCC происходит химическое взаимодействие ZrO_2 с кальцием с образованием фазы $CaZrO_3$ толщиной порядка 1.5 мкм (рисунок 1.8.2. а, точка 2). В тоже время в восстановительной атмосфере взаимодействия не происходит; по данным РФА и СЭМ электрод YCCC химически стабилен в контакте с YSZ (рисунок 1.8.2 б). Образование продукта взаимодействия после синтеза на воздухе приводит к сильному росту омического и поляризационного сопротивления электрохимической ячейки Pt/YSZ/YCCC/Pt, что видно из годографов импеданса при $900^{\circ}C$ (рисунок 1.8.3).

В работе [116] исследовали диффузию никеля в плёночный электролит CeO_2 . Плёнки CeO_2 были получены на монокристаллах MgO (100) при температуре $700^{\circ}C$ методом импульсного лазерного напыления при $700^{\circ}C$ (5 часов выдержки). Для исследования диффузии, на поверхность плёнки методом катодного реактивного распыления наносили слой NiO. Было установлено, что плёнки содержали магний и никель, диффундирующие на 300 и 900 нм

соответственно, причем при увеличении температуры до 800°C никель был обнаружен по всей толщине пленки.

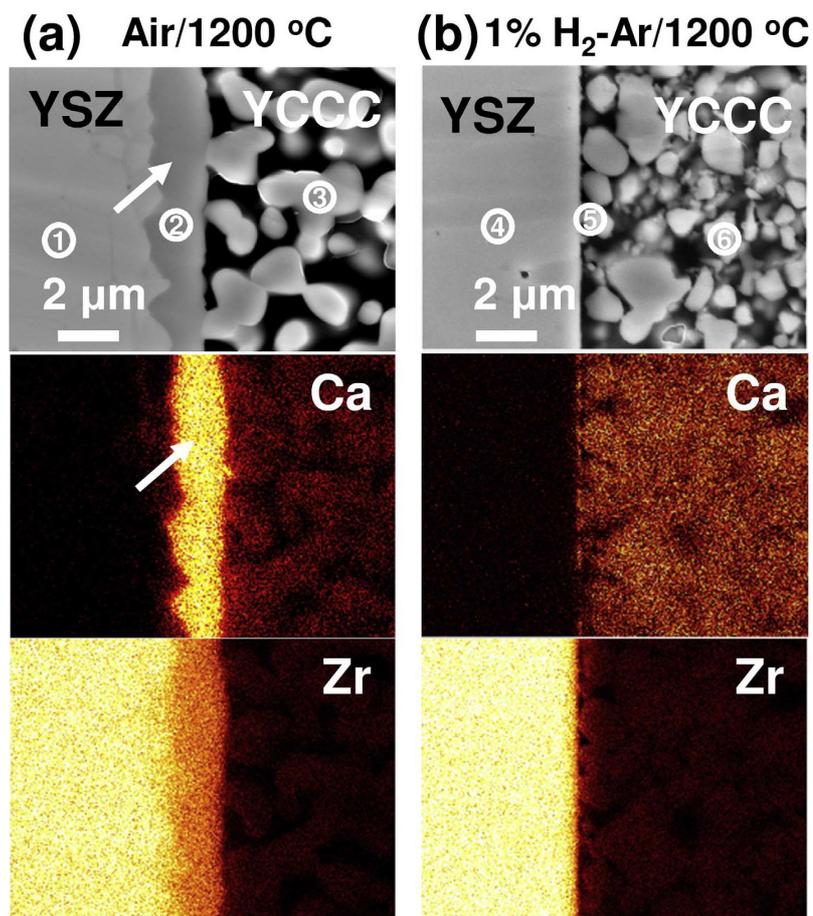


Рисунок 1.8.2. Микрофотографии поперечного сечения образца и карты распределения кальция и циркония на межфазной границе YSZ/YCCC: а) после синтеза YCCC на воздухе, б) после синтеза YCCC в восстановительной атмосфере [115].

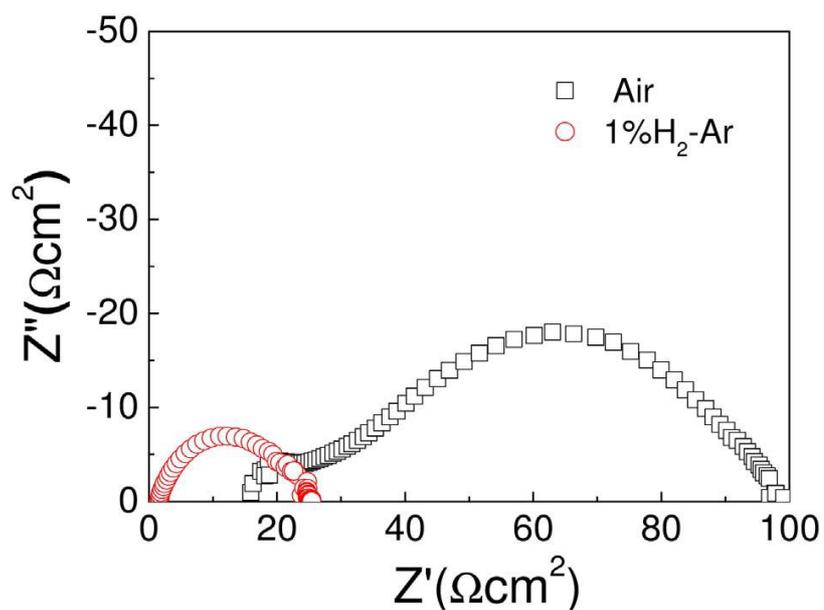


Рисунок 1.8.3. Нодографы импеданса ячейки Pt/YSZ/YCCC/Pt при 900°C [115].

Авторы работы [117] проводили исследования плёнок электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$ (GDC), полученных на несущем электроде Ni-GDC на воздухе при 1400°C (6 часов выдержки). Согласно данным трансмиссионной электронной микроскопии установлено, что никель диффундирует в плёнку и локализуется на границах зёрен вблизи межфазной границы, что может оказать влияние на электрические свойства электролита. Для протонных электролитов тоже наблюдается взаимодействие с никелем. В работах [187, 119] отмечается, что взаимодействие NiO с электролитом $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ в процессе синтеза при 1450°C приводит к появлению фазы $\text{BaY}_2\text{NiO}_{5-\delta}$, снижающей проводимость межзёренных границ.

В электролитах на основе цирконатов ЩЗЭ сопротивление межзёренных границ превосходит сопротивление объема зерен [120]. Поэтому для увеличения проводимости предпочтительной является плотная крупнозернистая микроструктура пленки, которую можно достичь, проводя отжиг плёнки при высокой температуре. Однако, как показано в данном разделе, длительные и высокотемпературные отжиги могут приводить к взаимодействию пленки с материалом подложки и к деградации топливной ячейки. Поэтому для получения плотных плёнок, и в то же время минимизации диффузии между электродом и электролитом, необходимо проводить поиск оптимального режима синтеза и спекания пленочного электролита для конкретных материалов.

1.9. Характеристики топливных ячеек с протонным плёночным электролитом

В настоящее время наблюдается высокая активность в области разработки ТОТЭ с протонным плёночным электролитом [121, 122]. Разрабатываются ячейки как с плёнкой на несущем электроде, так и с автономной плёнкой, которая может выполнять функцию несущего электролита [123]. Поскольку при уменьшении толщины электролита вклад омических потерь в общие потери мощности топливной ячейки снижается, основными, как правило, становятся поляризационные потери на электродах.

В работе [124] исследовали электрохимические характеристики топливной ячейки с плёночным электролитом $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ (BCSO) толщиной 50 мкм на несущем аноде Ni-BCSO. В качестве катода был использован композит $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF-BCSO) толщиной 35 мкм. Согласно данным авторов, мощность топливной ячейки при 700°C составляла 340 мВт/см^2 , а при снижении температур до 450°C сильно уменьшалась, что обусловлено, в основном, ростом поляризационного сопротивления электродов (рисунок 1.9.1 а, б). В работе не проводилось разделение вкладов катодных и анодных потерь, однако можно предположить, что основные потери мощности обусловлены большой толщиной несущего анода (рисунок 1.9.2).

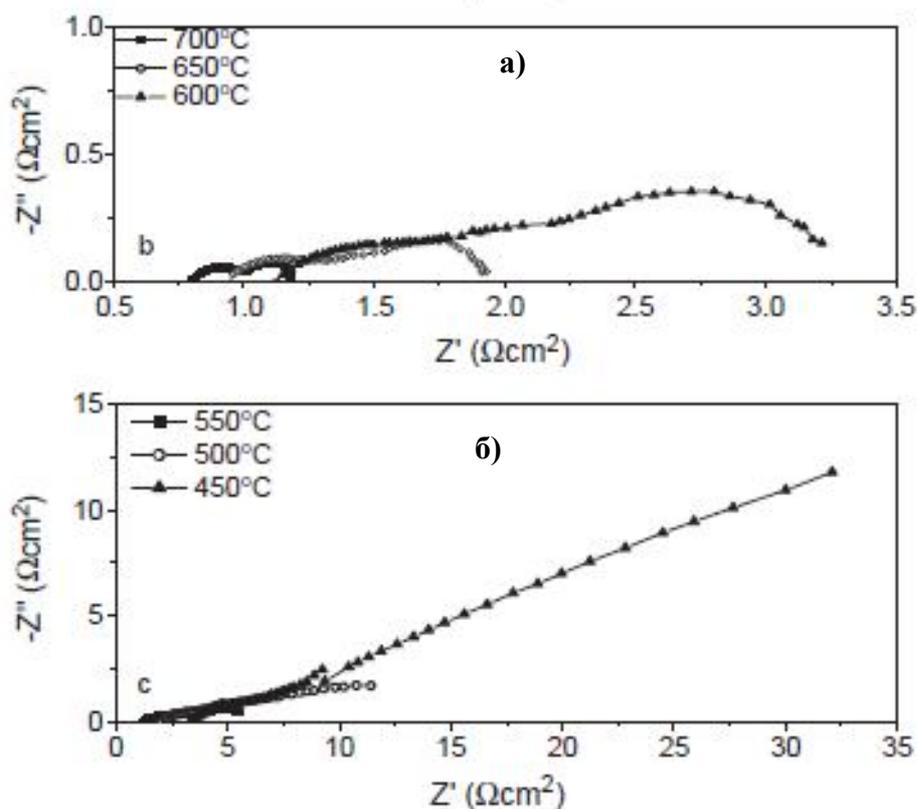


Рисунок 1.9.1. Нодографы импеданса топливной ячейки NiO-BCSO|BCSO|BSCF-BCSO при температурах: а) 600-700°C, б) 450-700°C [124].

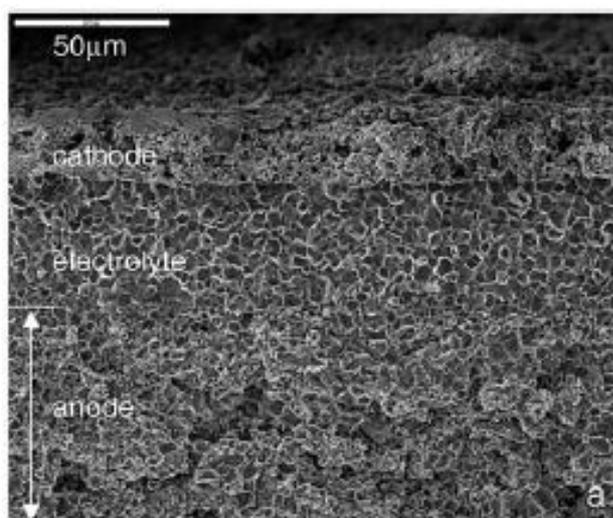


Рисунок 1.9.2. Микрофотография поперечного слага электрохимической ячейки Ni-BCSO|BCSO|BSCF-BCSO [124].

Авторы работы [125] столкнулись с аналогичной проблемой. Показано, что при снижении температуры в топливной ячейке Ni-BaCe_{0.8}Y_{0.1}O_{3-δ} (Ni-BCY)|BaCe_{0.8}Y_{0.1}O_{3-δ} (BCY)|Pt (пленочная мембрана BCY толщиной 9.2 мкм на несущем никель-керметном аноде Ni-BCY) возрастает поляризационное сопротивление (рисунок 1.9.3 а) электродов. Рост поляризационных потерь приводит к снижению мощности ячейки, которая при 600°C не

превышает 80 мВт/см^2 (рисунок 1.9.3 б). К сожалению, авторы не указали толщину электродных материалов, по их мнению, основной причиной снижения электрохимических характеристик топливной ячейки являлась низкая скорость протекания электродной реакции на Pt-катоде.

В работе [126] исследовали электрохимические характеристики топливной ячейки с плёнкой $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZY20) на двухслойном несущем аноде $\text{Ni-BaZr}_{0.76}\text{Ni}_{0.04}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ni-BZNY), имеющем более плотный функциональный слой такого же состава. Плёнки были получены из суспензии порошка BZY20 в терпинеоле и этил-целлюлозе с помощью центрифугирования и спечены на воздухе при 1400°C (6 часов выдержки) (рисунок 1.9.4). В качестве катодного материала использовали композит $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ -BZY20 (PBCO-BZY20).

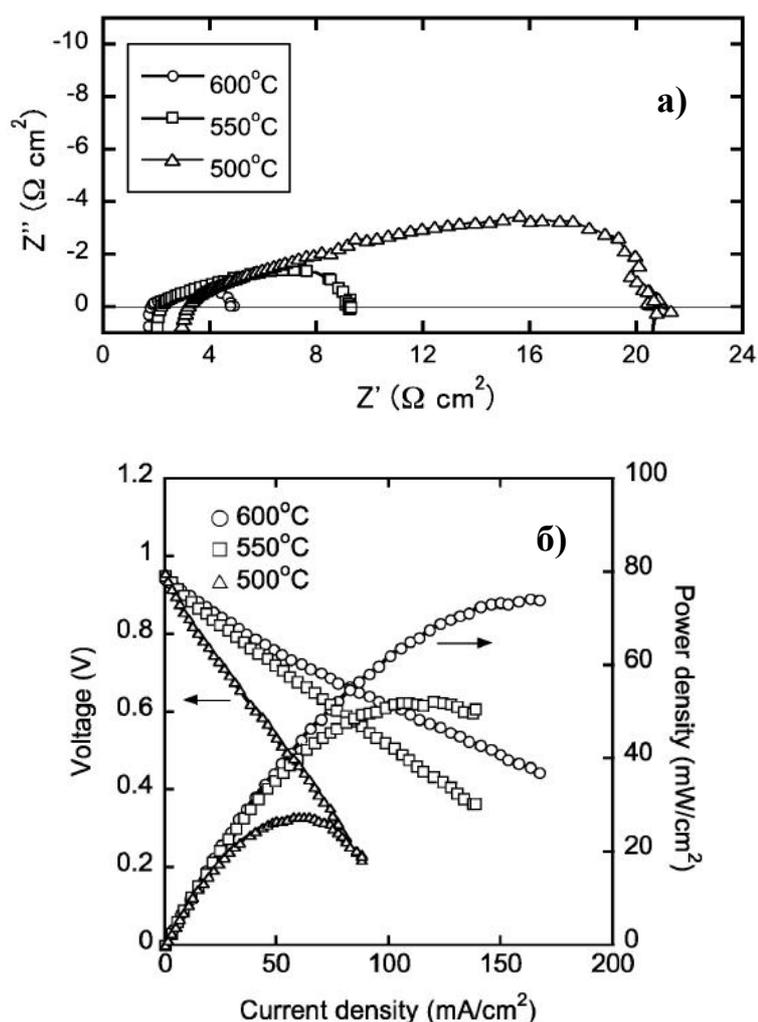


Рисунок 1.9.3. Годографы импеданса – (а), вольтамперные и мощностные характеристики – (б) топливной ячейки Pt|BCY|Ni-BZY при температурах $500\text{-}600^\circ\text{C}$; на катоде воздух, на аноде водород [125].

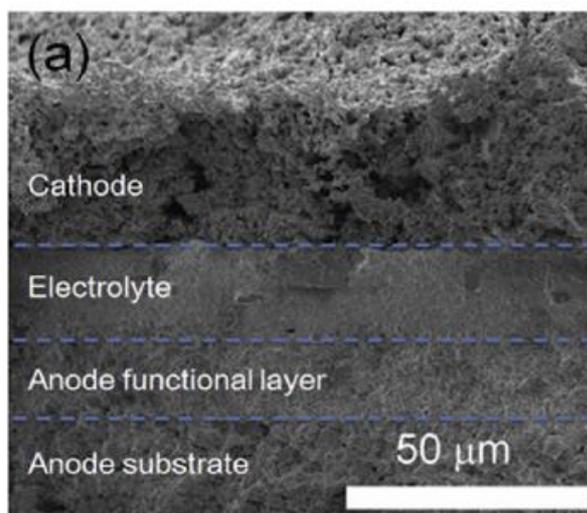


Рисунок 1.9.4. Микрофотография поперечного сечения электрохимической ячейки PBCO-BZY20 / BZY20 / NiO-BZNY [126].

Напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) топливной ячейки при 600°C составило 0.99 В, что несколько ниже чем ЭДС Нернста (1.13 В при 600°C); в то же время плотность мощности при 650°C достигала 330 мВт/см² (рисунок 1.9.5), что существенно выше данных, приведенных в работе [127] (120 мВт/см²) для топливных ячеек с плёнкой BZY20 на несущем никель-керметном аноде.

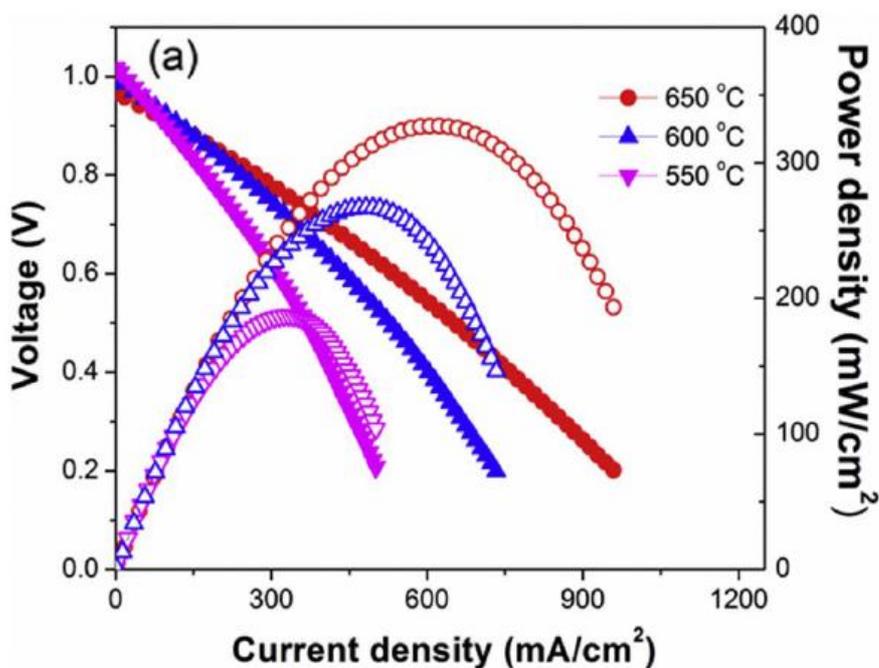


Рисунок 1.9.5. Вольтамперные и мощностные характеристики электрохимической ячейки PBCO-BZY20 / BZY20 / NiO-BZNY [126].

Анализ данных импеданс-спектров ячейки (рисунок 1.9.6) показывает, что при 600°C омическое сопротивление плёнки BZY20 (~0.45 Ом·см²) превосходит поляризационное

сопротивление электродов ($\sim 0.35 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$). Авторы отмечают высокую проводимость плёнки BZY20 ($4.5\cdot 10^{-3} \text{ См/см}$ при 600°C), которую объясняют крупнозернистостью полученных плёнок (рисунок 1.9.6, врезка).

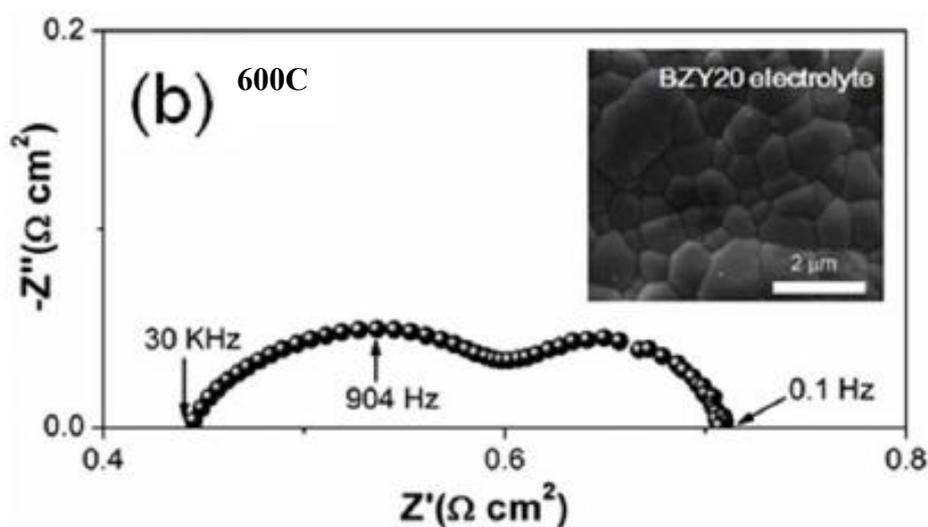


Рисунок 1.9.6. Годограф импеданса электрохимической ячейки PBCO-BZY20 / BZY20 / NiO-BZNY при 600°C . На врезке – микрофотография поверхности плёнки BZY20 [126].

Однако в работе не изучены числа переноса ионов в плёночном электролите BZY20. Высокая проводимость плёнки могла стать результатом диффузии ионов никеля из подложки в плёнку при спекании плёнки при 1400°C и связанным с этим увеличением электронной проводимости в плёнке. Рост электронной проводимости в электролите влечет расширение зоны электродной реакции, уменьшение поляризационного сопротивления электродов и снижение НРЦ.

В работе [128] пытались достичь хороших электрохимических характеристик топливных ячеек за счёт применения тонкоплёночного катода. Плёнки $\text{SrZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SZY) толщиной 1.2 мкм были получены методом импульсного лазерного напыления на несущем аноде из пористой нержавеющей стали, покрытой тонким слоем палладия. В качестве катодного материала использовали тонкоплёночный кобальтито-феррит лантана-стронция $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) толщиной 100 нм, полученный методом импульсного лазерного напыления. Для проведения испытаний ячейки, на анод подавали влажный водород, а на катод – влажный воздух при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3169 \text{ Па}$. Мощностные характеристики ячейки также оказались невысоки. Максимальная плотность мощности составила 2.4 мВт/см^2 при 450°C (рисунок 1.9.7), что авторы связывают с высоким поляризационным сопротивлением электродов в связи с низкой пористостью тонкоплёночного катода.

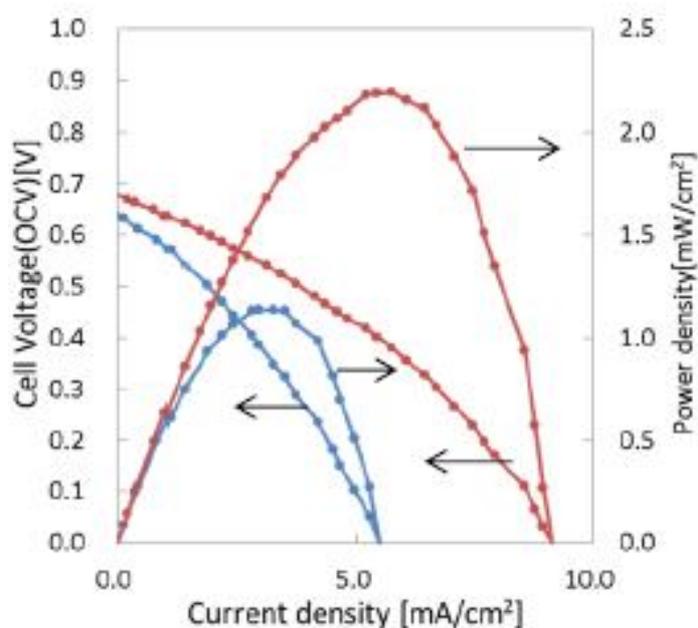


Рисунок 1.9.7. Вольтамперные зависимости и мощностные характеристики топливной ячейки Pd | SZY | LSCF при 400 и 450°C [128].

Высокие электрохимические характеристики были получены с автономной пленкой электролита $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZY) [123]. Плёнки BZY толщиной 75 нм были получены с помощью метода импульсного лазерного напыления при 800°C в атмосфере чистого кислорода на подложке Si/Si₃N₄. Для увеличения протяжённости трёхфазной границы и улучшения кинетики электродной реакции восстановления кислорода, на поверхность плёнки BZY был напылён кислородно-ионный электролит $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95-\delta}$ (GDC) толщиной 8 нм. Для получения автономной пленки подложку удаляли методом ионного травления в тетрафторуглероде. Пористые аноды и катоды из тонкопленочной платины были нанесены с двух сторон плёночного электролита методом магнетронного распыления в аргоне при комнатной температуре. Для исследования электрохимических характеристик топливной ячейки при температурах 350-425°C на анод подавали сухой водород, а на катод атмосферный воздух.

Показано, что при нанесении слоя GDC на поверхность плёнки BZY, увеличивается омическое (R_{Ω} , рисунок 1.9.8) и снижается поляризационное сопротивление ячейки; нанесение дополнительного слоя GDC способствует увеличению мощностных характеристик (рисунок 1.9.9).

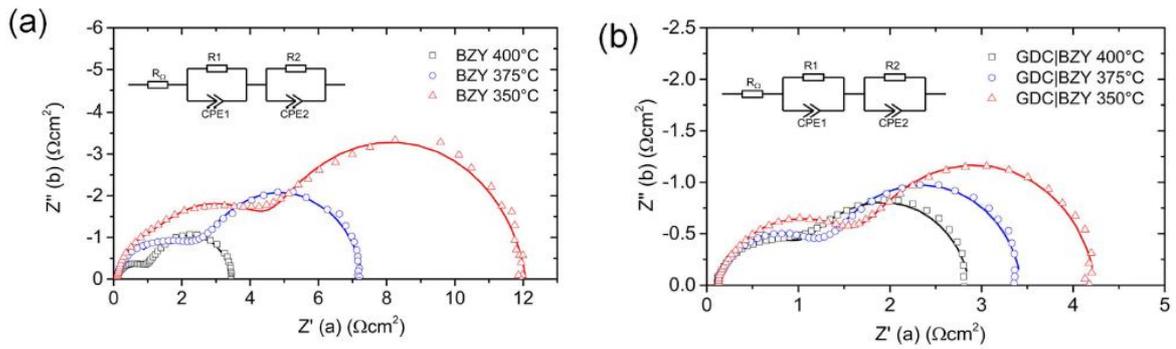


Рисунок 1.9.8. Импеданс-спектры топливной ячейки Pt|BZY|Pt: а) плёнка BZY, б) плёнка BZY с подслоем GDC [123].

При 425°C топливная ячейка Pt|BZY|Pt, благодаря нанесённому подслою электролита GDC, продемонстрировала высокие значения напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) и плотности мощности (1.03 В и 446 мВт/см²). Такая высокая мощность для топливной ячейки с плёночным электролитом достигнута благодаря малой толщине электролита, который при этом оставался несущим, что позволило сохранить поляризационные потери на низком уровне. Очевидно, что процессы взаимодействия материалов в тонкоплёночной ячейке могут привести к быстрой деградации, однако ресурсные испытания ячеек с автономным электролитом не проводились. Кроме того, топливные ячейки с автономной пленочной мембраной являются очень хрупкими, что препятствует их применению в технологии ТОТЭ.

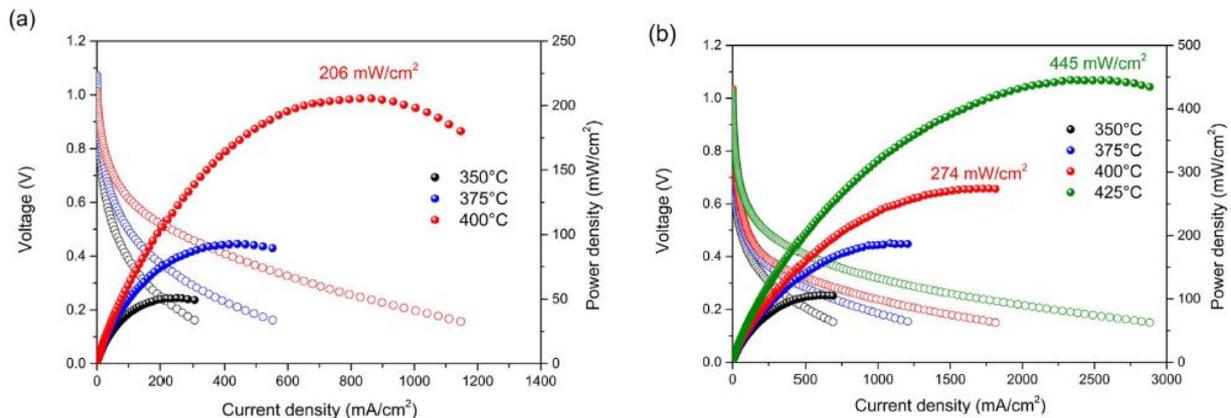


Рисунок 1.9.9. Вольтамперные и мощностные характеристики топливной ячейки Pt|BZY|Pt: а) плёнка BZY, б) плёнка BZY с подслоем GDC [123].

Представленные в разделе 1.9 данные показывают, что электрохимические характеристики топливных ячеек с плёнкой на несущем электроде во многом зависят от эффективности электродных материалов, прежде всего, несущего электрода. Высокая мощность может быть достигнута для ячеек с автономной плёнкой электролита благодаря низким поляризационным потерям, однако, о ресурсных испытаниях таких ячеек к настоящему времени не сообщалось. Кроме того, недостатком топливных ячеек с автономным плёночным

электролитом является их хрупкость. При исследовании топливных ячеек с плёночным электролитом, как правило, игнорируется диффузионное взаимодействие пленочного электролита с электродом, а это во многом определяет ресурс топливного элемента.

1.10. Постановка цели и задач исследования

На основании литературного обзора можно заключить, что использование протонного плёночного электролита в ТОТЭ по сравнению с массивным кислородно-ионным электролитом имеет ряд преимуществ. Однако новые принципы конструирования ТОТЭ требуют поиска новых материалов и новых технологий. Поэтому наряду с очевидными достоинствами применения плёнок, появляются и проблемы. Среди них одна из главных – получение плёнок электролита на пористом несущем и электрохимически активном электроде и взаимодействие между ними.

Рассмотренные в литературе данные показали, что химический растворный метод является привлекательным для получения плёнок цирконата кальция в виду своей простоты и отсутствия ограничений по количеству задаваемых компонент в синтезируемом пленочном материале. Кроме того, химический растворный метод позволяет получать плотные плёнки твёрдоокисдных электролитов при сравнительно невысоких температурах.

В связи с вышесказанным, целью диссертационной работы стало изучение взаимодействия пленочного электролита $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (CZY), полученного химическим растворным методом, с материалами несущих электродов, и влияния этого взаимодействия на электропроводность пленочного электролита и свойства электрохимической системы.

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

- проведён поиск материалов несущих электродов ($\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (STF), $\text{CuO-CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (CuO-CZS), $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CZS}$, NiO-CZS и Pd-CZY) для пленочного электролита на основе цирконата кальция, обладающих химической устойчивостью в контакте с электролитом, согласованным термическим поведением, достаточной электропроводностью;
- изучен фазовый, элементный состав и микроструктура плёнок CZY, полученных химическим растворным методом на подложках разного состава;
- исследовано влияние взаимодействия в системах пленка CZY/несущий электрод на электропроводность и природу переноса заряда в пленочном электролите;
- исследованы электрохимические характеристики топливных ячеек с пленочным электролитом CZY на несущем электроде.

Глава 2. Методы эксперимента

2.1. Методы синтеза материалов

Объектом исследования в работе являлась гетеросистема плёночный электролит / несущий электрод. Для получения электродных материалов использовали метод твёрдофазного синтеза, метод совместного спекания порошков и метод сжигания. Плёночные электролиты были получены методом химического осаждения из растворов солей.

2.1.1. Метод твёрдофазного синтеза

Твёрдофазный метод синтеза является наиболее простым и распространённым способом получения керамических материалов. Его суть заключается в механическом смешении и одновременном измельчении реагентов с их последующей термообработкой. В качестве реагентов наиболее часто используют простые оксиды и/или карбонаты, содержащие катионы синтезируемого материала.

2.1.2. Метод совместного спекания порошков

Метод совместного спекания порошков традиционно используется для получения метал-керамических композиционных материалов. Суть метода заключается в механическом смешении порошков исходных компонентов – керамики и металла (оксида металла) и последующем спекании при высокой температуре.

2.1.3. Метод сжигания

Метод основан на термообработке смесей необходимых исходных реагентов, взятых в легко-восстановительной форме с использованием органического «топлива». В качестве «топлива» используют органические соединения (лимонная кислота, глицин, мочевины и др.), которые легко окисляются и не вносят загрязнений в исходный продукт. Достоинством метода является возможность получать керамику в мелкодисперсном состоянии.

2.1.4. Химическое осаждение из растворов солей

Химическое осаждение из растворов солей является одним из распространенных химических методов получения плёнок. Метод основан на жидкофазном осаждении прекурсоров на поверхности подложки, термообработка которых приводит к образованию плёнки.

2.2. Гранулометрический анализ

Гранулометрический анализ образцов проводили на лазерном анализаторе Malvern Mastersizer 2000 (Malvern, Великобритания) методом лазерного светорассеяния. Готовили суспензии, в которых в качестве дисперсионной среды использовали дистиллированную воду; в качестве дисперсионной фазы – исследуемый порошок. Перед проведением измерений приготовленные суспензии под воздействием ультразвука тщательно перемешивались; происходило диспергирование агломератов порошка.

Принцип метода заключается в следующем: при прохождении пучка света через кювету с суспензией исследуемого образца, происходит упругое (рэлеевское) рассеяние света, которое регистрируется под разными углами с помощью многоэлементного детектора – фотодиодной матрицы [129]. Расчёт распределения частиц по размерам осуществляется по измеренной зависимости интенсивности рассеянного света от угла рассеяния [130].

2.3. Термический анализ

Исследование термического поведения образцов при нагревании проводили методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Метод ТГ основан на регистрации изменения массы образца в зависимости от его температуры в условиях программированного изменения температуры. Возможны два способа проведения ТГ-анализа: изотермический анализ образцов при заданной постоянной температуре печи и динамический анализ образцов при изменении температуры печи во времени. Совместно с ТГ-анализом образцов часто применяют дифференциально-термический анализ (ДТА) или дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК). Метод ДСК основан на регистрации тепловых характеристик измеряемого образца и, так называемого, эталона термически стабильного материала, без фазовых переходов, с температурой плавления много выше интервала температур, в котором проводятся исследования. Совместное применение методик ТГ и ДСК называют дериватографией или синхронным термическим анализом (СТА).

Для анализа поведения материала при нагревании, а также для определения изменений состава газовой фазы, происходящих при термических превращениях, использовали комплекс термического анализа, состоящий из термоанализатора STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH) и масс-спектрометра QMS 403 C Aeolos (NETZSCH). Это позволяло синхронно фиксировать изменение массы образца и кривой ДСК, а также изменение газового состава атмосферы в измерительной ячейке.

2.4. Рентгенофазовый анализ

Метод рентгенофазового анализа заключается в идентификации кристаллических фаз на основе значений их межплоскостных расстояний $d_{(hkl)}$ и соответствующих интенсивностей линий $I_{(hkl)}$. Экспериментально полученная рентгенограмма образца сравнивается с рентгенограммами, занесёнными в базу эталонных дифракционных данных.

Как известно, кристаллические вещества характеризуются своей решёткой, определённым химическим составом и определённым расположением атомов в элементарной ячейке решётки. Геометрия решётки определяет набор межплоскостных расстояний, а распределение атомов – интенсивность дифракционных лучей. Дифракционная картина, получаемая после проведения рентгенофазового анализа, является так называемым «паспортом» химического соединения, по которому можно установить, к какому из уже ранее известных соединений соответствует полученная рентгенограмма [131].

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре Rigaku Dmax-2200 в медном $K\alpha$ -излучении ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) как в стандартном режиме, так и с использованием режима «скользящего пучка», основанного на регистрации отраженного рентгеновского излучения при угловом сканировании детектора и фиксированном значении угла падения луча – 1.5° . Скорость сканирования составляла $0.5^\circ/\text{мин}$ с шагом 0.1° . Анализ рентгеновских данных проводили с помощью автоматизированного поиска по базе JCPDS.

2.5. Сканирующая электронная микроскопия

Метод сканирующей электронной микроскопии СЭМ заключается в следующем: электронный пучок зонда электронной пушки подаётся на исследуемый образец; электроны пучка взаимодействуют с материалом образца и генерируют различные типы сигналов: вторичные электроны, обратно рассеянные электроны, оже-электроны, рентгеновское излучение и т.д. Возникающие сигналы улавливаются специальными детекторами, позволяющими отобразить и проанализировать излучение, возникшее в процессе взаимодействия электронного пучка электронов с образцом [132].

Исследования микроструктуры образцов проводилось на электронном микроскопе MIRA 3 LMU (Чехия) с применением детекторов вторичных (Second Electrons или SE) и обратно рассеянных электронов (Back Scattered Electrons или BSE).

2.6. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия является одним из методов определения элементного состава образцов. Метод основан на взаимодействии пучка электронов с исследуемым материалом, в результате которого возникает, характеристическое рентгеновское излучение, которое регистрируется полупроводниковым детектором энергодисперсионного спектрометра [133].

Система обработки сигнала разделяет рентгеновские фотоны по энергиям. Из полученного спектра рассчитываются количественные данные об элементном составе образца.

Энергодисперсионный спектрометр является распространенной приставкой к электронным микроскопам, поэтому основное преимущество данного метода элементного анализа заключается в его высокой локальности. Однако, в силу рассеивания пучка электронов, взаимодействующих с образцом, минимальный размер анализируемой области составляет около 1 мкм, что на порядки больше, чем стандартное разрешение изображения, получаемого электронным микроскопом во вторичных электронах. Размер области генерации характеристического рентгеновского излучения образца зависит от тока пучка, от ускоряющего напряжения в нем, от материала образца (его среднего атомного номера) и его пористости.

2.7. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия

Рентгенофлуоресцентная спектроскопия или рентгенофлуоресцентный спектральный анализ (РФСА) – метод исследования вещества с целью получения его элементного состава. Суть метода заключается в следующем: при взаимодействии рентгеновского излучения с анализируемым веществом его атомы переходят в возбуждённое состояние, что проявляется в виде перехода электронов с нижних орбиталей на более высокие энергетические уровни вплоть до ионизации атома. Каждый атом испускает фотон с энергией строго определённого значения. Далее соответственно по энергии и количеству квантов судят о составе вещества.

После возбуждения спектр регистрируется на специальном детекторе. По пикам полученного спектра определяют, какие элементы присутствуют в образце. Для получения точного количественного содержания полученный спектр обрабатывают с помощью специальной калибровочной программы, которая должна быть предварительно создана с использованием стандартных образцов, чей элементный состав точно известен. Спектр неизвестного вещества сравнивается со спектрами, полученными при облучении стандартных образцов, таким образом, получается информация о количественном составе вещества [134].

Определение элементного состава образцов проводили на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре последовательного действия Shimadzu XRF – 1800 (Shimadzu, Япония).

2.8. Гидростатическое взвешивание в керосине

Метод гидростатического взвешивания в керосине основан на измерении плотности образца (твёрдое тело) погружённого в жидкость, с которой материал образца не взаимодействует. В основе этого метода лежит закон Архимеда, который гласит: «на всякое тело, погруженное в жидкость или газ, действует выталкивающая (архимедова) сила, равная весу вытесненной телом жидкости или газа».

Открытую пористость образцов определяли в соответствии с ГОСТ 2409 – 95 ИСО 5017–88. Для этого образцы сушили при температуре 150°C, взвешивали (m_1 – масса сухого образца), затем полностью погружали в жидкость, с которой материал образца не взаимодействует (керосин) и выдерживали в течение суток, затем проводили гидростатическое взвешивание (m_2 – масса образца погружённого в керосин). После проделанных операций образец вынимали из керосина, удаляли с его поверхности избыточное количество керосина и взвешивали (m_3 – масса образца после наполнения керосином).

Кажущуюся плотность (ρ) в г/см³ по закону Архимеда вычисляли по формуле:

$$\rho = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \rho_{ж} \quad (2.8.1)$$

Открытую пористость ($P_{отк}$) в процентах вычисляли по формуле:

$$P_{отк} = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100\%, \quad (2.8.2)$$

где ρ – плотность вещества, г/см³; а $\rho_{ж}$ – плотность жидкости (плотность керосина 0,78 г/см³).

2.9. Метод определения газопроницаемости образцов

Метод пропускания воздуха используется для определения газопроницаемости образцов керамических материалов. В основу метода определения газопроницаемости образцов (определение коэффициента газопроницаемости) заложен известный закон Дарси, который описывает скорость фильтрации жидкости (газа) через пористую среду:

$$v = \frac{K}{\eta} \text{grad}(P) = \frac{K}{\eta} \frac{dP}{dx} = \frac{K}{\eta} \frac{\Delta P}{h}, \quad (2.9.1)$$

где v – линейная скорость фильтрации (отнесенная к площади поперечного сечения), η – вязкость движущейся среды, ΔP – разность давлений на входе и выходе образца, h – толщина образца, K – коэффициент газопроницаемости [135].

Способ определения коэффициента газопроницаемости керамических материалов заключается в измерении перепада давления на входе и выходе образца при заданной скорости движения газа (не менее чем при трех различных значениях потока) с последующим расчетом по приведенной выше формуле.

Газопроницаемость образцов определяли на компьютеризированной установке АГП (Межгосударственный стандарт ГОСТ 11573-98).

2.10. Дилатометрия

Метод дилатометрии заключается в определении изменений длины образцов при нагревании и охлаждении. При нагревании твердых тел происходит изменение их объема, величина которого характеризуется объемным коэффициентом теплового расширения β (уравнение 2.10.1).

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (2.10.1)$$

где V – объем; T – температура.

Определение объемного коэффициента расширения при высоких температурах затруднено или невозможно, поэтому на практике определяют температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР или α), составляющий одну треть объемного.

$$\alpha = \frac{1}{l} \cdot \frac{dl}{dT}, \quad (2.10.2)$$

где l – длина образца при температуре T .

Дилатометрические измерения проводили на автоматизированной установке, в состав которой входит трубчатая печь сопротивления с герметичной камерой, управляемая терморегулятором «Термодат-14», кварцевый дилатометр и цифровой измеритель

«TesatronicТТ-80» с собственным измерительным щупом TESAGT 21HP (диапазон измерений ± 200 мкм, чувствительность 0,01 мкм). Для поверки дилатометра использовался стандартизованный эталон из монокристалла рубина, расхождение величины ТКЛР с табличными данными не превышало 4 % [112].

2.11. Методы измерения электропроводности

2.11.1. Четырёхзондовый метод

Четырёхзондовый метод основан на применении закона Ома. Через пару контактов (крайние зонды) пропускается ток, а между двумя другими измеряют разность потенциалов. Зная значение тока и разности потенциалов, по тангенсу угла наклона вольтамперной зависимости вычисляют сопротивление образца. Проводимость рассчитывают в соответствии с формулой 2.11.1.

$$\sigma = \frac{l}{S} \cdot \frac{1}{R}, \quad (2.11.1)$$

где l – расстояние между потенциаловыми электродами образца, S – площадь поперечного сечения образца, R – сопротивление образца.

Четырёхзондовый метод измерения электропроводности позволяет полностью избежать влияния поляризации нанесённых электродов, что даёт возможность измерить только общее омическое сопротивление образца.

2.11.2. Метод импеданс-спектроскопии

Метод электрохимического импеданса (импеданс-спектроскопии) заключается в измерении полного сопротивления электрохимической ячейки при наложении на неё синусоидального напряжения небольшой величины. Получаемая в результате измерений графическая зависимость $Z = f(\omega)$, где ω – круговая частота, в координатах Z' , Z'' (координаты Найквиста) называется годографом импеданса, или импедансным спектром. Анализ спектров импеданса заключается в сопоставлении полученных годографов эквивалентным схемам, которые представляют собой комбинации электрических элементов (сопротивление, ёмкость и т.д.).

Измерения импеданса образцов проводилось по двухэлектродной четырёхконтактной схеме, которая позволяет исключить импеданс токоподводов (рисунок 2.11.2) [136]. Измерения проводили на импедансметре Parstat 2273 (Princeton Applied Research, США) на переменном

токе в интервале частот 0.1 Гц - 1 МГц при амплитуде переменного напряжения 30 мВ. Все спектры импеданса были обработаны в программе (EQUIVCRT) [137, 138].

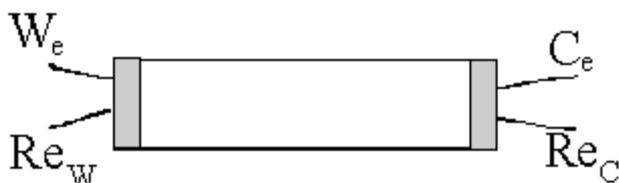


Рисунок 2.11.2. Двухэлектродная четырёхконтактная схема измерения импеданса образцов [136].

2.12. Метод измерения электрохимических характеристик топливных ячеек

Метод измерения электрохимических характеристик представляет собой совокупность двух методик: измерение импеданса и измерение вольтамперных зависимостей топливной ячейки. Импедансные измерения проводятся на переменном токе и позволяют разделить сопротивление электролита и поляризационное сопротивление электродов. Вольтамперные зависимости, напротив, снимаются на постоянном токе; в зависимости от задач исследования измерения могут быть проведены в потенциостатическом (величина приложенного потенциала фиксирована) или в гальваностатическом режиме (величина приложенного тока фиксирована). Измерение напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) позволяет рассчитать числа переноса ионов в электролите, тогда как данные вольтамперных зависимостей могут быть использованы для расчета удельной мощности топливной ячейки.

Измерения спектров импеданса и вольтамперных зависимостей проводили с помощью импульсного потенциостата-гальваностата Р-45Х (Элинс, Россия) со встроенным модулем частотного анализатора для измерения электрохимического импеданса. Измерения вольтамперных зависимостей ячейки проводили в потенциостатическом режиме со скоростью развёртки потенциала 0.5 мВ/с. Измерения электрохимического импеданса топливной ячейки проводились в интервале частот 0.1 Гц-500 кГц при амплитуде переменного напряжения 30 мВ.

Глава 3. Исследование физико-химических свойств материалов несущих электродов

3.1. Изготовление подложек – несущих электродов

В качестве несущих электродов для пленочного электролита CZY в данном исследовании рассмотрены композиты цирконата кальция с оксидами металлов: CuO-CaZr_{0.95}Sc_{0.05}O_{3-δ} (CuO-CZS), Fe₂O₃-CaZr_{0.95}Sc_{0.05}O_{3-δ} (Fe₂O₃-CZS), NiO-CaZr_{0.95}Sc_{0.05}O_{3-δ} (NiO-CZS), которые являются потенциальными материалами анодов, а также керамика SrTi_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (STF), которая может использоваться в качестве, как анода, так и катода. Композит Pd-CZY рассмотрен как возможный материал несущего катода.

3.1.1. STF

STF получали твёрдофазным синтезом из порошков SrCO₃ (ч.д.а.), TiO₂ (ос.ч.) и Fe₂O₃ (ч.д.а.). Порошки тщательно перетирали в ступке с добавлением этилового спирта и после высушивания прессовали образцы в форме таблетки при давлении 120 МПа. Синтез STF проводили на воздухе при температуре 1200°C (2 часа). Гранулометрический анализ порошка STF показал, что средний размер частиц составляет 25.0 ± 0.3 мкм. Синтезированный материал повторно перетирали в среде этилового спирта, прессовали при нагрузке 120 МПа и спекали при температуре 1350°C в течение двух часов на воздухе. Поверхность спеченной керамики шлифовали на абразивном круге с алмазным напылением, затем полировали с использованием абразивной бумаги Р-1000 (зернистость 14-20 мкм, ГОСТ 3647-80).

3.1.2. Композиты CuO-CZS, Fe₂O₃-CZS и NiO-CZS

Композиты CuO-CZS, Fe₂O₃-CZS и NiO-CZS получали путём смешения порошков оксидов CuO (ос.ч.), Fe₂O₃ (ч.д.а.), NiO (ч.) с оксидом CZS. Порошок CZS получали твёрдофазным синтезом. Исходными компонентами служили порошки CaCO₃ (квалификации ос.ч.), ZrO₂ (ос.ч.) и Sc₂O₃ (ос.ч.). Предварительный синтез CZS проводили при температуре 1100°C в течение 2 часов, окончательный синтез – при температуре 1250°C в течение 5 часов на воздухе. Для увеличения дисперсности порошка синтезированный оксид CZS подвергали помолу, что, как известно, улучшает способность к спеканию и позволяет получать более плотные образцы [139]. После помола в агатовых барабанах планетарной мельницы стальными шарами в среде изопропилового спирта средний размер частиц порошка CZS по данным гранулометрического анализа составил 6.00 ± 0.06 мкм.

Из полученного порошка CZS и порошка NiO со средним размером частиц 8.00 ± 0.08 мкм (данные гранулометрического анализа) был приготовлен композит состава 56% NiO + 44% CZS (масс. %). Согласно проведенным ранее исследованиям такое соотношение компонентов обеспечивает высокую электрохимическую активность никель-керметных композитных электродов в атмосфере водорода [140]. Приготовленный порошок композита прессовали при давлении 77 и 97 МПа и отжигали при температуре 1400°C на воздухе в течение 2 часов. Температура отжига выбрана из соображений обеспечения достаточной механической прочности и высокой пористости несущих анодов. Известно, что помимо давления прессования, пористость композита зависит от температуры спекания, а также может регулироваться с помощью введения порообразователя [141]. В случае цирконата кальция высокопористые композиты получены без добавления порообразователя после спекания в указанных условиях.

Композиты Fe₂O₃-CZS и CuO-CZS готовили по аналогичной методике. По данным гранулометрического анализа средний размер частиц порошков Fe₂O₃ и CuO составлял соответственно 75.0 ± 0.8 и 80.0 ± 0.8 мкм. Для изготовления композитов оксиды металлов соединяли с порошком CZS в соотношении 59:41 и 56:44 по массе, прессовали и спекали при 1200°C на воздухе в течение 4 часов. Выбор соответствующих массовых соотношений оксида металла и керамики CZS обусловлен тем, чтобы после восстановления оксидов металлов соотношение между металлической фазой и цирконатом кальция составило 1:1 по массе.

3.1.3. Композит Pd-CZY

Для изготовления композита Pd-CZY сначала получали порошок CZY методом сжигания с использованием этиленгликоля, лимонной кислоты, растворов нитрата циркония ZrO(NO₃)₂ (ч.д.а.), нитрата иттрия Y(NO₃)₃ (ч.д.а.) и карбоната кальция CaCO₃ (о.с.ч.) в соответствующих количествах. Полученную смесь тщательно перемешивали, медленно выпаривали до образования гелеобразного прекурсора и прокаливали на воздухе в течение часа при 1000°C. По данным РФА (рисунок 3.1.1), полученный порошок CZY является однофазным и обладает ромбической кристаллической решёткой. Средний размер частиц порошка CZY по данным гранулометрического анализа составил 70.0 ± 0.7 мкм.

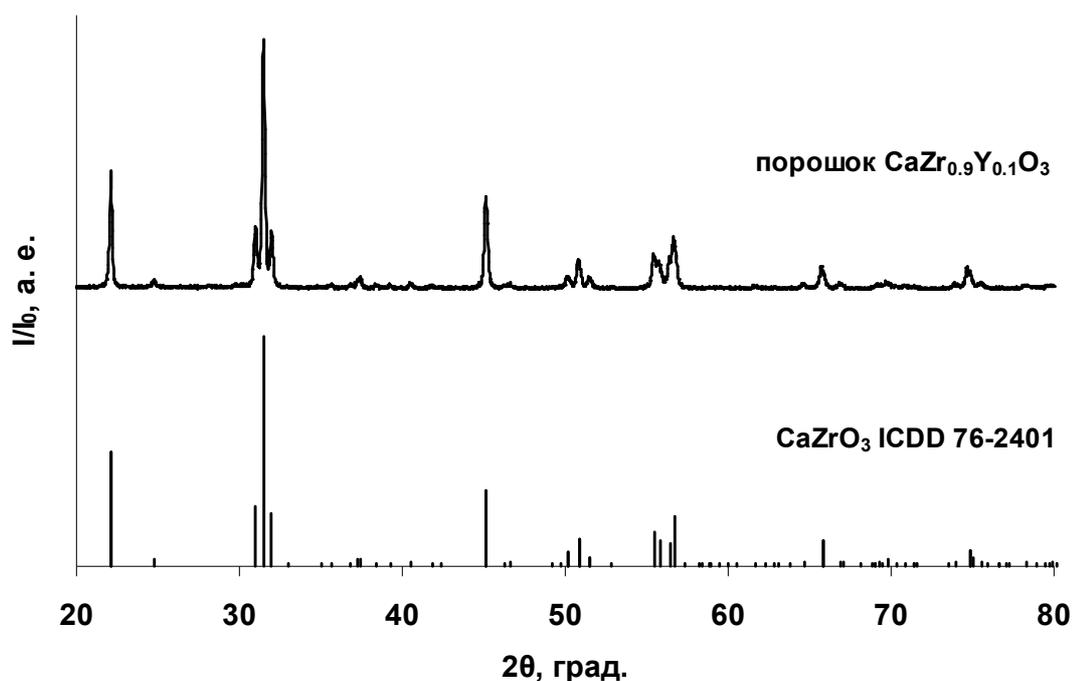


Рисунок 3.1.1. Рентгенограмма порошка CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} после синтеза на воздухе при 1000°C.

Порошки оксида CZY и Pd (ч.) со средним размером частиц 20 мкм соединяли в соотношении 1/1 по массе, перетирали, прессовали и спекали при 1400°C (2 часа). После прессования наблюдали увеличение диаметра образцов на 1-2 мм (диаметр пресс-формы 14 мм), в отличие от композитов цирконата кальция с оксидами меди, железа и никеля. Очевидно, этот эффект связан со способностью палладия поглощать большое количество водорода из воздуха (при комнатной температуре один объем палладия вбирает в себя до 950 объемов водорода) благодаря образованию твердых растворов с увеличением параметра кристаллической решетки, что сопровождается разбуханием металла [142]. Однако уже при нагревании поглощенный водород полностью удаляется из палладия.

Поверхность композитов Pd-CZY, CuO-CZS, Fe₂O₃-CZS и NiO-CZS шлифовали с использованием абразивной бумаги P-1000 (зернистость 14-20 мкм, Гост 3647-80). Пористость композитов и STF определяли методом гидростатического взвешивания в керосине (ГОСТ 2409 – 95 ИСО 5017–88). Значения открытой пористости приведены в таблице 3.1.1.

Таблица 3.1.1. Открытая пористость композитов CuO-CZS, Fe₂O₃-CZS, NiO-CZS, Pd-CZY и керамики STF.

Материал подложки	Температура спекания, °С	Длительность термообработки, ч	Значение открытой пористости на воздухе, %
STF	1350	2	25
CuO-CZS	1200	4	5
Fe ₂ O ₃ -CZS	1200	4	25
NiO-CZS	1400	2	23
Pd-CZY	1400	2	28

3.2. Фазовый состав, микроструктура и химическая стабильность материалов несущих электродов в контакте с электролитом на основе CaZrO₃

3.2.1. STF

Фазовый состав STF исследовали методом РФА. По данным РФА керамика STF, полученная после синтеза на воздухе при 1350°C (2 часа), является однофазной (рисунок 3.2.1). Для оценки химической стабильности STF в восстановительной атмосфере проводили отжиг керамики в водороде при 1000°C в течение двух часов. Все пики на рентгенограммах соответствуют титанату стронция с кубической кристаллической решёткой (рисунок 3.2.1).

Микрофотографии поверхности подложки STF после синтеза на воздухе при 1350°C, представленные на рисунке 3.2.2 (а, б), демонстрируют наличие пор до нескольких десятков микрон. Открытая пористость подложки (на воздухе), определенная по методу гидростатического взвешивания в керосине, составила 25%, что хорошо согласуется с данными СЭМ. Из микрофотографий видно, что размер частиц в керамике STF варьируется от десятков нм до нескольких микрон, что характерно для образцов, получаемых твёрдофазным методом синтеза. После отжига в водороде изменений в микроструктуре STF не наблюдается (рисунок 3.2.2 в, г). Таким образом, данные СЭМ подтверждают однофазность STF в окислительной и в восстановительной атмосфере.

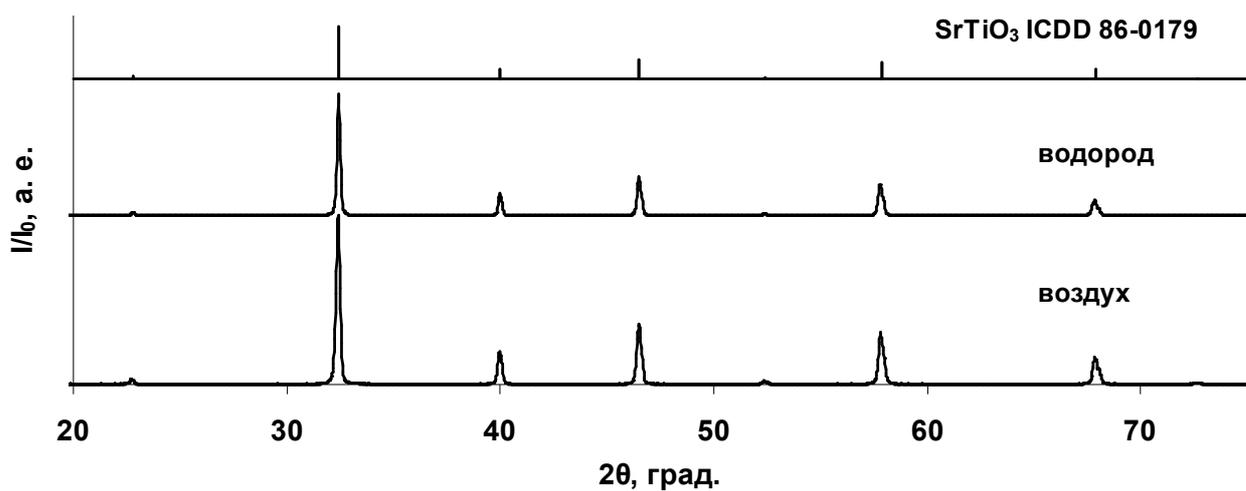


Рисунок 3.2.1. Рентгенограммы керамического образца SrTi_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} после спекания на воздухе при 1350°C (внизу) и после отжига в водороде при 1000°C (в центре).

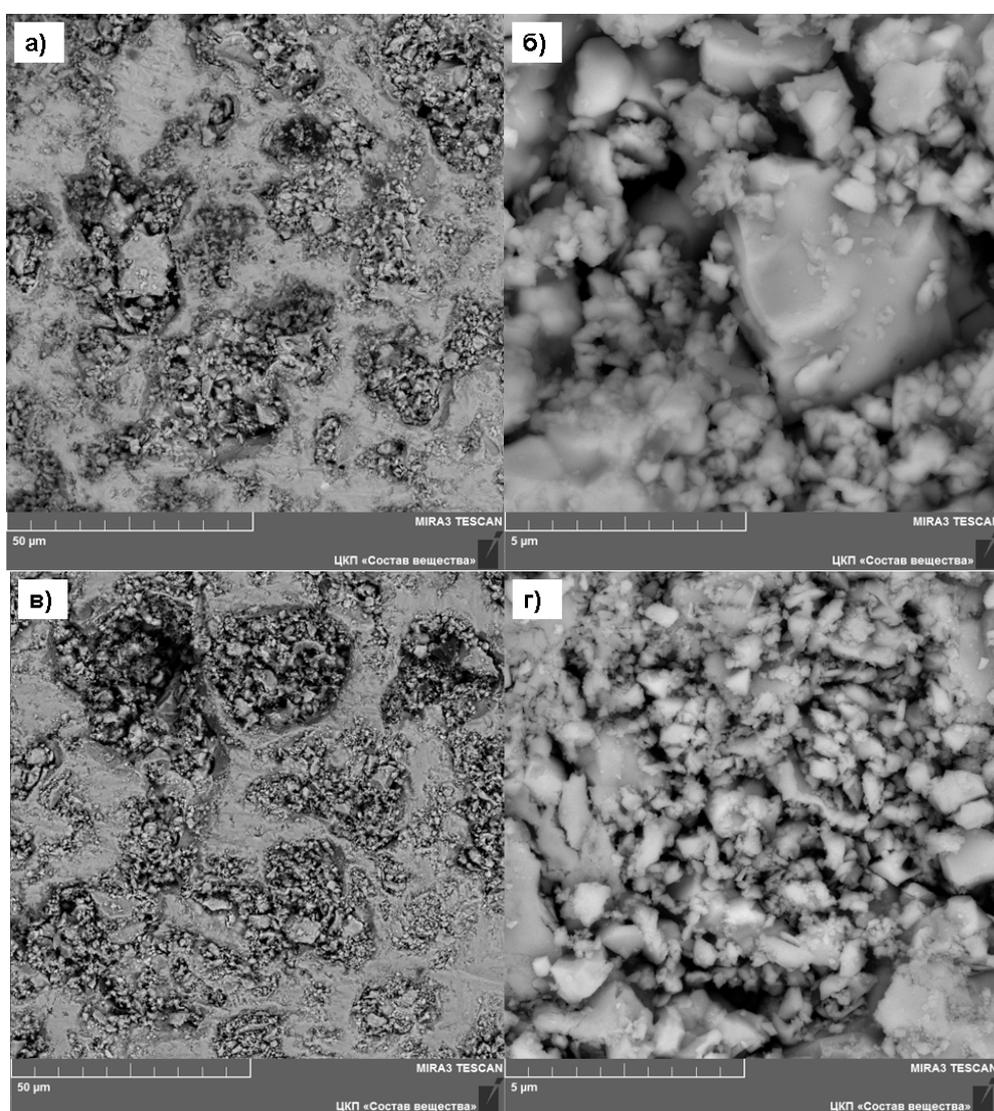


Рисунок 3.2.2. Микрофотографии поверхности SrTi_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} после синтеза на воздухе при 1350°C (а, б) и после отжига в водороде при 1000°C (в, г) в режиме BSE.

Как обсуждалось выше, химическая стабильность материалов пленочного электролита в контакте с несущим электродом является необходимым условием для их использования в ТОТЭ. Для исследования химической стабильности был подготовлен композиционный материал STF-CZY из порошков оксидов STF и $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (CZY), взятых в соотношении 1:1 по массе. Средний размер частиц порошка CZY по данным гранулометрического анализа составил 70.0 ± 0.7 мкм, а порошка STF – 25.0 ± 0.3 мкм.

Смесь порошков STF и CZY тщательно гомогенизировали, прессовали в таблетки и спекали при температуре 1400°C (4 часа) на воздухе. Отжиг композита в водороде проводили при 1000°C (2 часа выдержки).

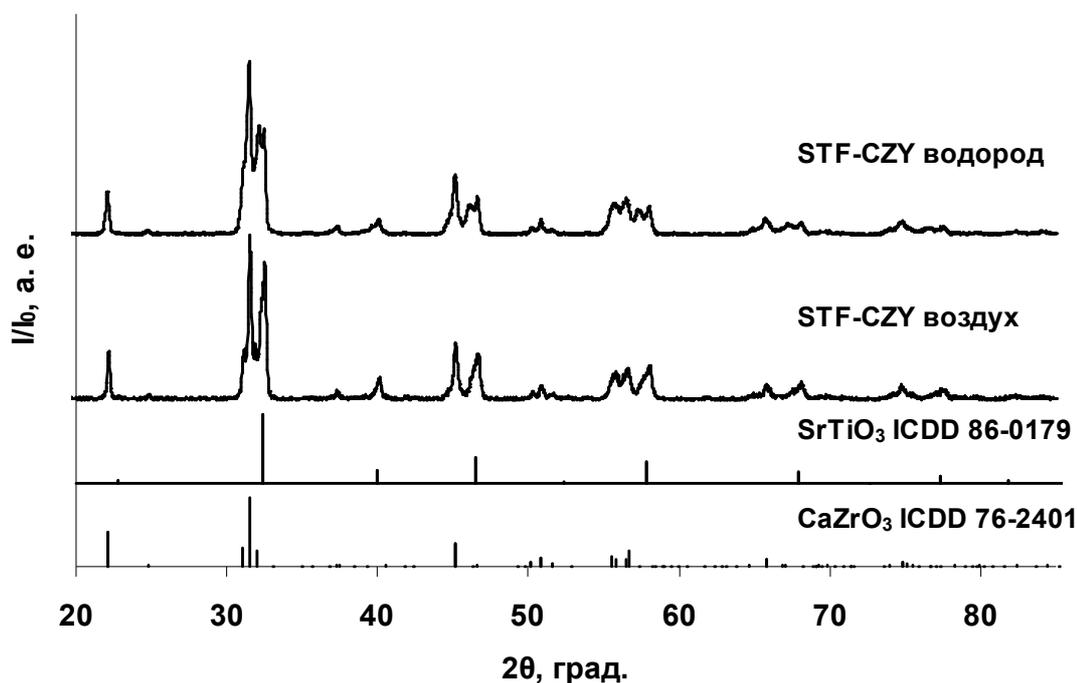


Рисунок 3.2.3. Рентгенограмма композита STF-CZY после отжига на воздухе при 1400°C (внизу) и после отжига в водороде при 1000°C (вверху).

На рентгенограммах композита STF-CZY после отжига на воздухе и отжига в водороде, представленных на рисунке 3.2.3, наблюдаются только пики титаната стронция и цирконата кальция. Данные СЭМ подтверждают, что композит STF-CZY на воздухе и в водороде состоит из двух фаз (рисунок 3.2.4 а, б – воздух, 3.2.4 в, г – водород): мелкие светлые зёрна соответствуют CZY, а крупные тёмные зёрна соответствуют STF.

Полученные результаты свидетельствуют о химической стабильности оксидов STF и CZY в воздушной и водородной атмосферах. Из данных РФА и СЭМ следует, что образования новых фаз в системе STF-CZY не происходит.

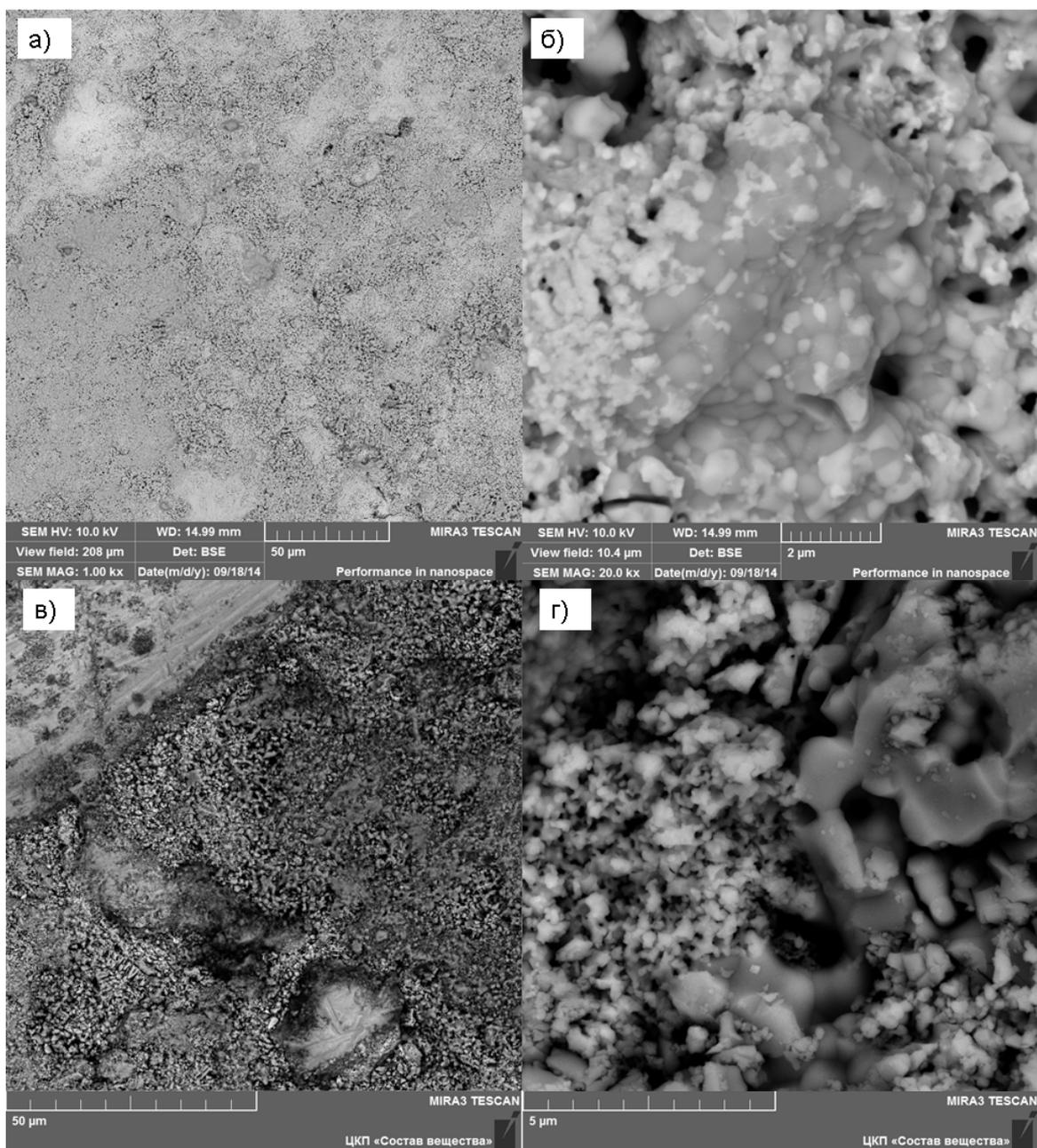


Рисунок 3.2.4. Микрофотографии поверхности композита STF-CZY после отжига на воздухе при 1400°C (а, б) и после отжига в водороде при 1000°C (в, г) в режиме BSE.

3.2.2. CuO-CZS

Рентгенограмма композита CuO-CZS (56:44 по массе) после отжига на воздухе при 1200°C (4 часа) демонстрирует наличие двух фаз: оксида меди (CuO) и цирконата кальция (CZS). После отжига композита во влажном водороде при 900°C в течение 4 часов, оксид меди восстанавливается; рефлексов новых фаз не наблюдается (рисунок 3.2.5).

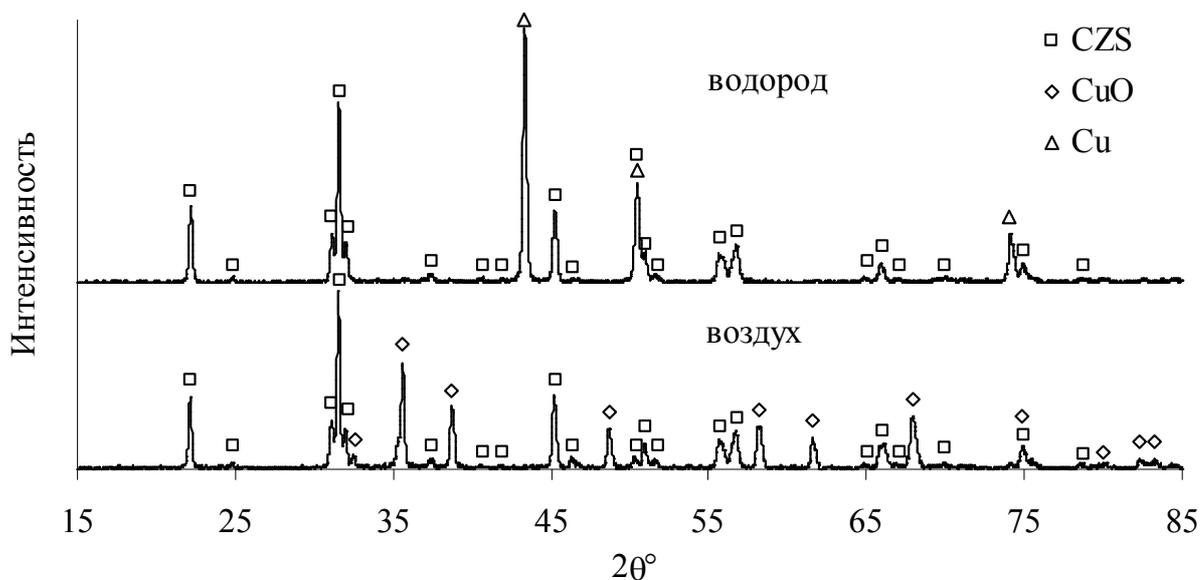


Рисунок 3.2.5. Рентгенограмма композита CuO-CZS после отжига на воздухе при 1200°C (внизу) и после отжига во влажном водороде при 900°C (вверху).

На микрофотографии поверхности композита CuO-CZS на воздухе (рисунок 3.2.6 а, б) можно видеть, что образец плотный, что согласуется с малой величиной открытой пористости (5%). Композит содержит две фазы – крупнозернистую, с кристаллитами размером 3-10 мкм, имеющими выраженную кристаллическую огранку, и мелкозернистую с размером зерен 0.1-0.2 мкм. По данным элементного анализа крупнозернистая фаза (рисунок 3.2.6 б, точки 1-3) соответствует оксиду меди, а вторая фаза (точки 4-7) – цирконату кальция. Эти результаты согласуются с данными РФА для композита CuO-CZS, согласно которым композит состоит из оксида меди и цирконата кальция.

На микрофотографии поверхности композита можно видеть, что CuO-CZS после отжига в водороде растрескивается, что связано с изменением объема и напряжениями при восстановлении CuO до Cu (рисунок 3.2.6 в, г). На основе результатов РФА и СЭМ можно заключить, что продукты взаимодействия фаз CZS и CuO (или Cu) при указанных температурах отжига на воздухе и в водороде не образуются. Следует отметить, что растрескивание композиционного электрода в процессе его отжига в водороде может оказаться губительным для топливной ячейки.

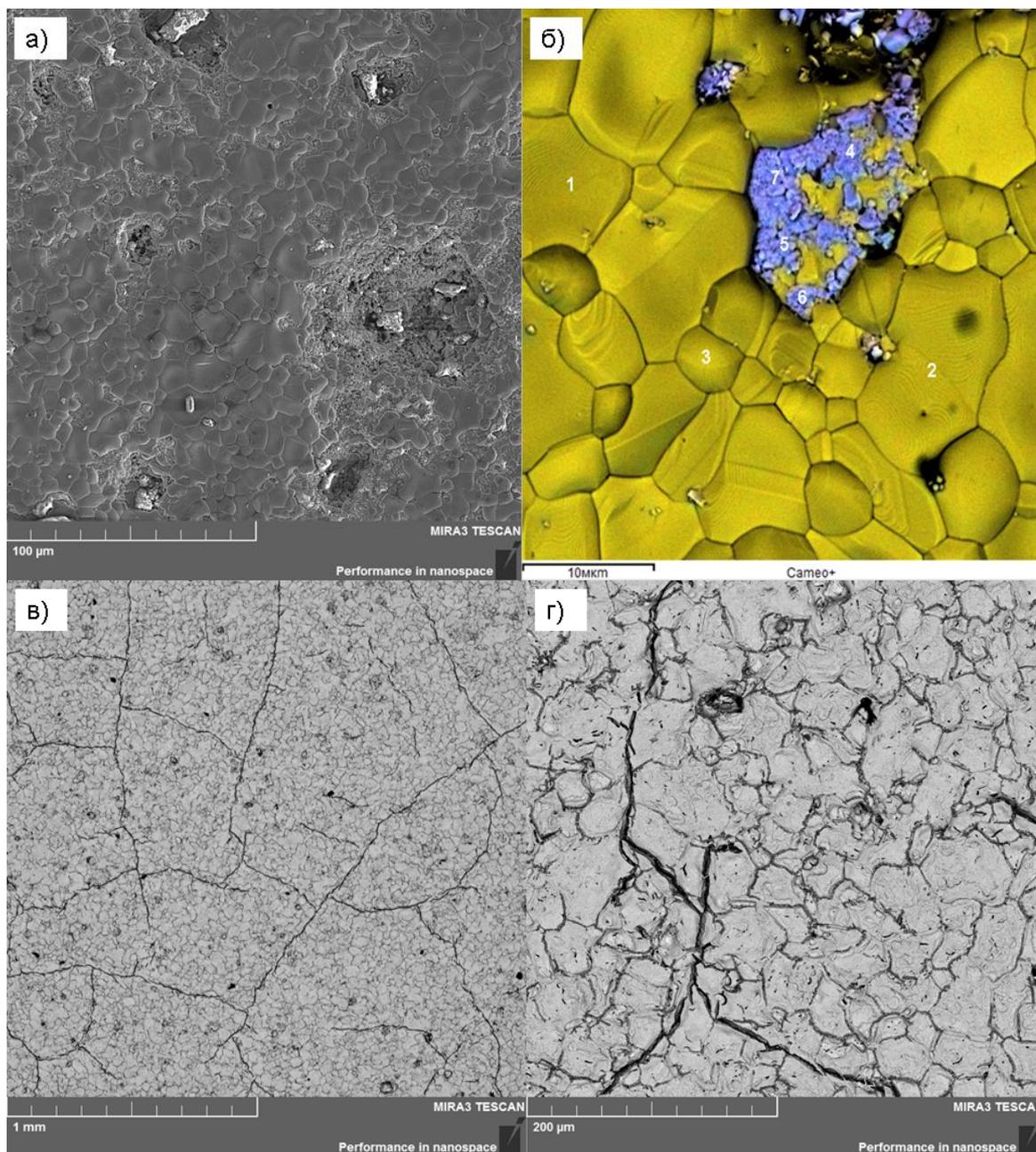


Рисунок 3.2.6. Микрофотографии поверхности композита CuO-CZS: (а) на воздухе в режиме SE; (б) на воздухе в режиме «Cameo» (наложение изображения в обратно рассеянных электронах и цветного кодированного спектра характеристического рентгеновского излучения); (в) и (г) после отжига в водороде при 900°C в режиме BSE.

3.2.3. Fe_2O_3 -CZS

Согласно данным РФА для композита Fe_2O_3 -CZS (59:41 по массе), оксид железа взаимодействует с цирконатом кальция в процессе совместного спекания на воздухе (1200°C, 4 часа). На рентгенограмме наблюдаются рефлексы фаз Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , а также моноклинного диоксида циркония ZrO_2 (бадделеит) и сложного оксида $ScFeCaO_4$ в количестве 15% и 20% соответственно (рисунок 3.2.7).

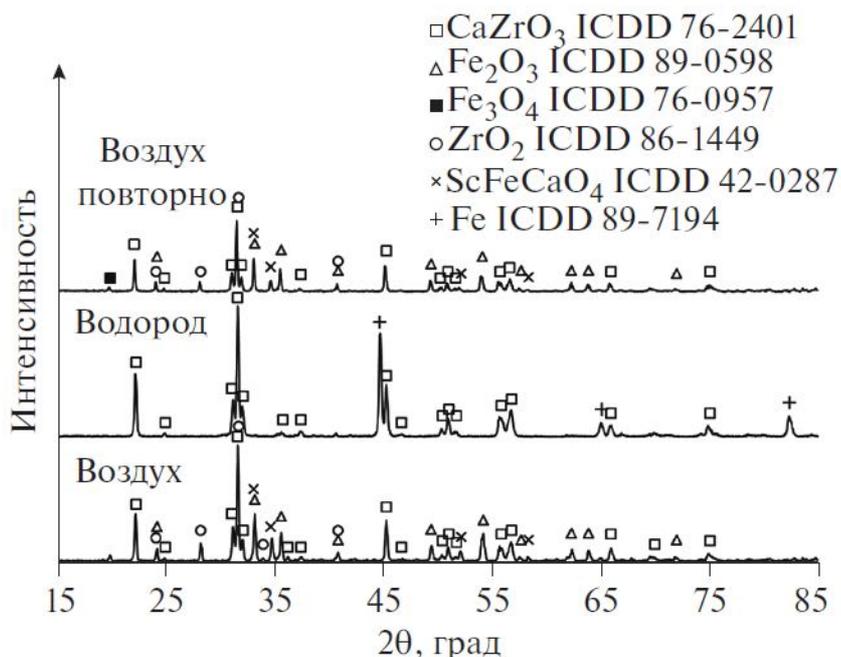


Рисунок 3.2.7. Рентгенограмма композита Fe₂O₃-CZS после отжига на воздухе при 1200°C (внизу), после отжига во влажном водороде при 900°C (середина) и после повторного отжига при 1000°C на воздухе (вверху).

После отжига во влажном водороде (900°C, 4 часа) на рентгенограмме наблюдаются рефлексы металлического железа и оксида со структурой ромбического CaZrO₃ (рисунок 3.2.7). Данные РФА указывают на то, что на воздухе ионы кальция и скандия диффундируют из цирконата в оксид железа, в результате чего образуется сложный оксид ScFeCaO₄ и бадделеит. В восстановительной атмосфере ScFeCaO₄ распадается. При повторном отжиге на воздухе при 1000°C в течение 4 часов вновь образуются фазы ZrO₂ и ScFeCaO₄. Электрические свойства оксида ScFeCaO₄, насколько нам известно, не изучались, однако близкий по составу оксид CaFe₂O₄ является полупроводником с шириной запрещенной зоны 1.9 эВ [143]. Бадделеит ZrO₂, согласно [144], является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 4.2 эВ. Образование новых фаз в результате химического взаимодействия материалов электролита и электрода может привести к росту электронной проводимости в мембране или к увеличению ее сопротивления, однако в восстановительной атмосфере композит Fe-CZS не содержит такие фазы.

Данные СЭМ подтверждают многофазность Fe₂O₃-CZS после спекания на воздухе: на микрофотографиях поверхности композита (рисунок 3.2.8 а, б) можно видеть крупные зёрна разных оттенков, а также мелкозернистую фазу. Открытая пористость по методу

гидростатического взвешивания в керосине составляет 25% (на воздухе) и согласуется с данными СЭМ.

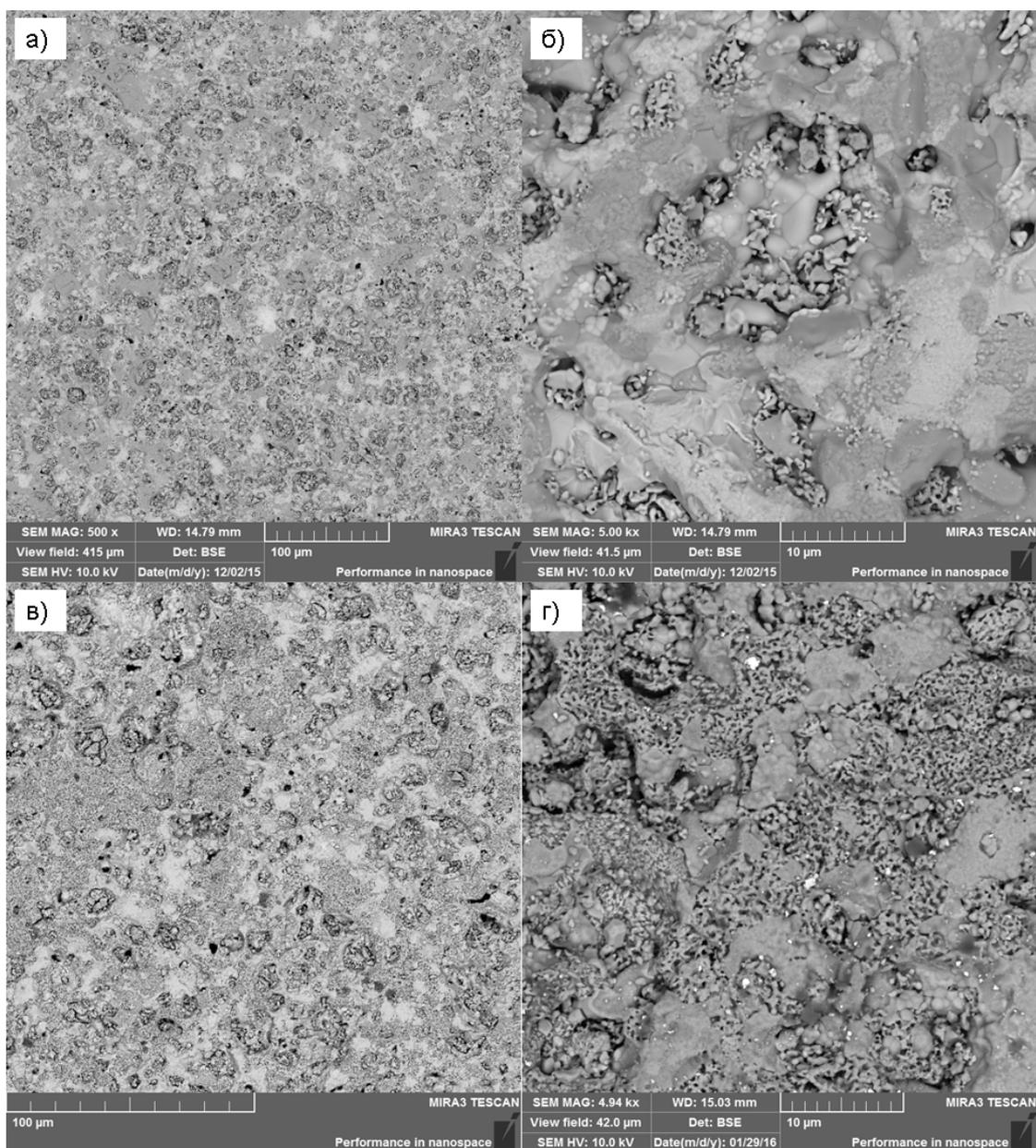


Рисунок 3.2.8. Микрофотографии поверхности композита $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CZS}$ после отжига на воздухе (а, б) и отжига в водороде (в, г) в режиме BSE.

На микрофотографиях композита после отжига в водороде (рисунок 3.2.8 в, г) наблюдаются две фазы: крупнозернистая – железо и мелкозернистая – цирконат кальция. Таким образом, композит из цирконата кальция с железом химически стабилен в водороде, поэтому его можно рассматривать как потенциальный материал несущего анода для пленочного электролита на основе цирконата кальция.

3.2.4. NiO-CZS

Композит NiO-CZS (56:44 % по массе), полученный из порошков CZS и NiO со средним размером частиц 8 и 6 мкм соответственно, после отжига на воздухе при 1400°C (2 часа) содержит только исходные фазы (рисунок 3.2.9).

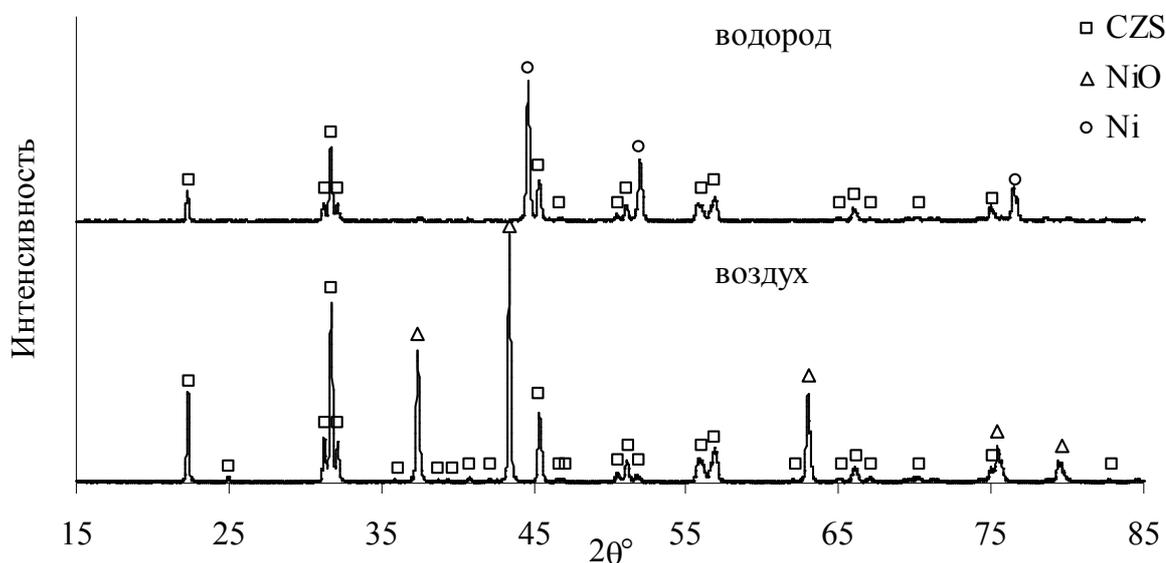


Рисунок 3.2.9. Рентгенограмма композита NiO-CZS после отжига на воздухе при 1400°C (внизу) и после отжига во влажном водороде 900°C (вверху).

В результате отжига в водороде при 900°C (4 часа) оксид никеля восстанавливается до металла. Отсутствие рефлексов каких-либо дополнительных фаз на рентгенограммах, полученных после отжигов на воздухе и в водороде, свидетельствует о химической стабильности цирконата кальция в контакте с NiO (Ni).

Микрофотографии поверхности композита NiO-CZS после отжига на воздухе приведены на рисунке 3.2.10. Видно, что на воздухе (рисунок 3.2.10 а, б) и в водороде (рисунок 3.2.10 в) образец состоит из двух фаз. По данным элементного анализа (рисунок 3.2.10 а) одна фаза соответствует NiO (точки 1-3), а другая – цирконату кальция (точки 4-6). Полученные результаты согласуются с данными РФА. При отжиге в водороде NiO теряет кислород, что приводит к спеканию и укрупнению зёрен Ni. Изменения в микроструктуре электродного материала приводят к увеличению его пористости (рисунок 3.2.10 в).

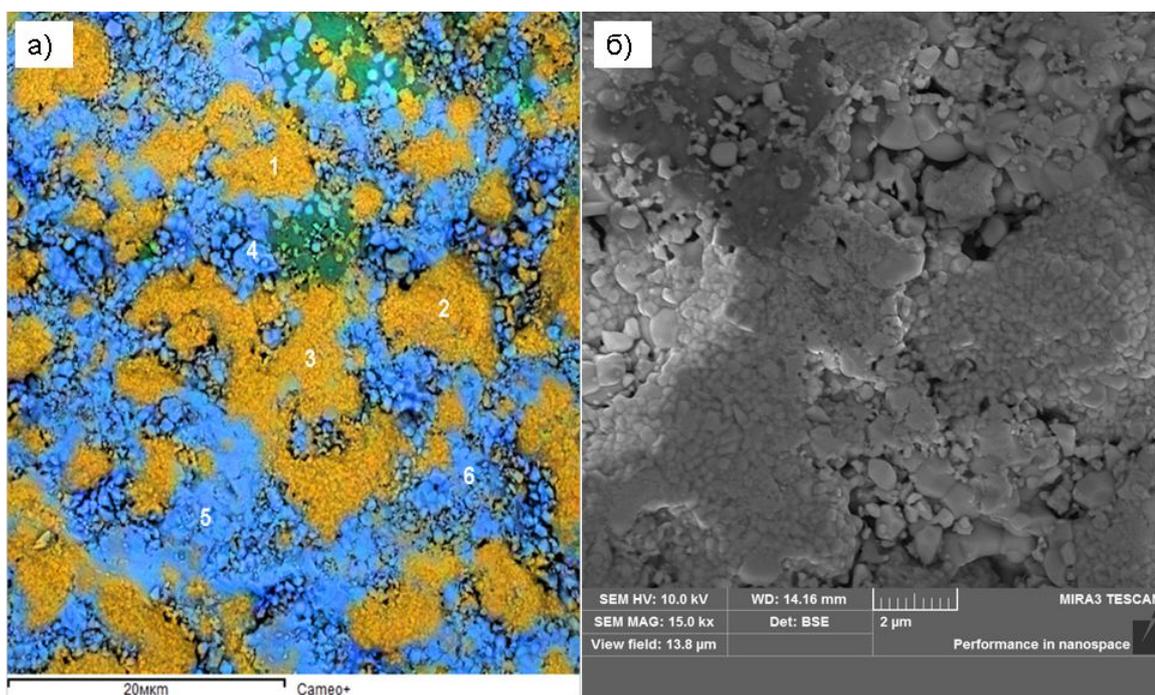


Рисунок 3.2.10. Микрофотографии поверхности композита NiO-CZS: (а) на воздухе в режиме «Cameo» (наложение изображения в обратно рассеянных электронах и цветного кодированного спектра характеристического рентгеновского излучения), (б) на воздухе в режиме BSE (в) в водороде в режиме BSE.

3.2.5. Pd-CZY

На рентгенограмме композита Pd-CZY, представленной на рисунке 3.2.11, можно видеть, что помимо палладия и цирконата кальция, которые являются основными фазами, присутствует фаза CaPd_3O_4 в количестве около 10%, которая образуется в результате

взаимодействия исходных материалов. Известно, что палладий при нагревании выше 200°C окисляется. Оксид палладия взаимодействует с цирконатом кальция с образованием CaPd_3O_4 . Однако уже при 800°C оксиды палладия неустойчивы [145], в результате чего их рефлексов на рентгенограммах не наблюдается.

Известно, что соединение CaPd_3O_4 имеет кубическую структуру с пространственной группой симметрии $Pm\bar{3}n$ и параметром решетки 5.7471(10) Å и является полупроводником с очень малой энергией активации проводимости ($E_a = 0.45$ мэВ при температурах ниже 25 К) [112, 146]. С одной стороны, химическое взаимодействие способствует лучшему контакту между электродом и электролитом, а наличие электронных носителей заряда в продукте взаимодействия позволяет надеяться, что свойства электрода будут приемлемыми [112]. Однако, какой эффект присутствие фазы CaPd_3O_4 в композитном электроде будет оказывать на электрохимические свойства топливных ячеек, еще предстоит исследовать.

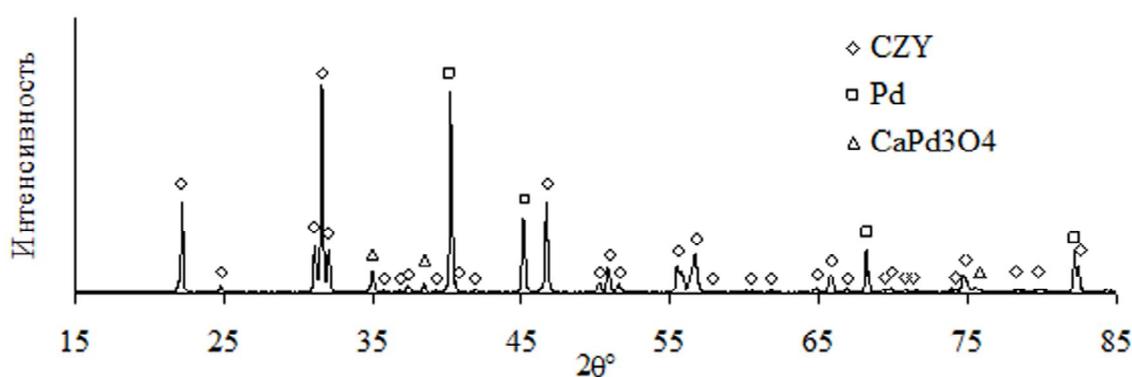


Рисунок 3.2.11. Рентгенограмма композита Pd-CZY после синтеза на воздухе при 1400°C.

Об изготовлении композиционного материала Pd-CZY с целью электрохимического получения водорода сообщалось в работе [147]. Авторы получали порошок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ твердофазным методом, соединяли его с порошком палладия в соотношении 1/1 по объему, перемешивали в шаровой мельнице, прессовали и спекали при 1400°C на воздухе в течение 10 часов. Таким образом, условия приготовления композита близки к тем, которые применялись в нашем исследовании, за исключением дисперсности порошка $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и продолжительности совместного отжига. К сожалению, авторы не обсуждают фазовый состав полученного материала, поэтому сравнение полученных ими данных с нашими результатами невозможно [112].

Согласно данным СЭМ (рисунок 3.2.12 а) поверхность композита Pd-CZY представлена исходными фазами: светлые участки – Pd, темные участки – цирконат кальция. На границе фаз

Pd и CZY (рисунок 3.2.12 б, точки 1, 2, 3) обнаружена фаза CaPd_3O_4 толщиной около 1 мкм. Таким образом, данные СЭМ и РФА указывают на взаимодействие Pd и CZY.

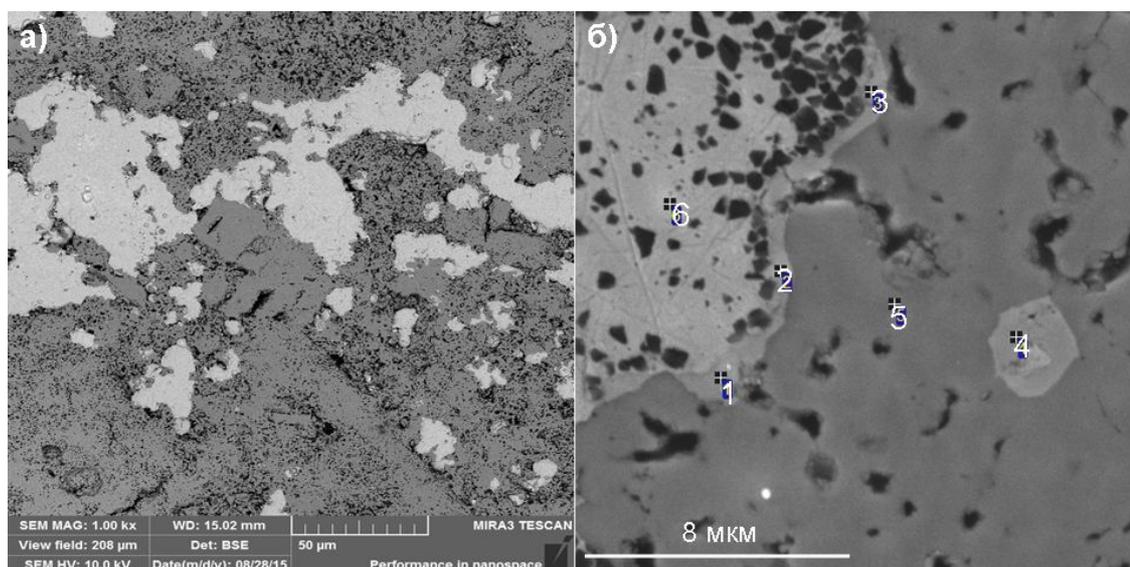


Рисунок 3.2.12. Микрофотография поверхности (а) и объём (б) композита Pd-CZY после синтеза на воздухе в режиме BSE.

Таким образом, на основе представленных в разделе 3.2 данных установлено, что в композитах из цирконата кальция с STF, CuO (Cu) и NiO (Ni) при термообработке как в воздушной, так и водородной атмосфере, не образуются продукты взаимодействия, что указывает на химическую устойчивость этих материалов в контакте с электролитом. Композит из цирконата кальция с Fe_2O_3 после отжига на воздухе содержит продукты взаимодействия, оставаясь двухфазным в водородной атмосфере. Композит Pd-CZY после отжига на воздухе содержит фазу CaPd_3O_4 . Однако какое влияние будет оказывать CaPd_3O_4 на электрохимические свойства топливных ячеек пока не исследовалось.

3.3 Термическая совместимость материалов несущих электродов с электролитом на основе CaZrO_3

Исследование термических свойств проводили с целью выявления совместимости термического поведения между материалом электрода и электролита на основе CaZrO_3 . Измерено термическое расширение керамического электролита CZS, керамики STF, композита Pd-CZY и композитов из электролита CZS с оксидами никеля, меди и железа (рисунок 3.3.1) на воздухе и в атмосфере водорода в интервале температур 30-900°C. Измерения проводили при нагреве с постоянной скоростью 2°C/мин. Для получения водорода использовали генератор

водорода «Кулон-6». Перед измерениями образец приводили в равновесие с газовой фазой при температуре 900°C в течение суток.

Измерения химического расширения проводили при постоянной температуре 650°C при последовательной смене газовой фазы: воздух ($pO_2 = 0.21$ атм), аргон (сорт высший, ГОСТ 10157-79, $pO_2 = 0.002$ атм), водород ($pO_2 = 10^{-26}$ атм) [112]. В каждой атмосфере образец выдерживался до достижения равновесного значения расширения. Величину pO_2 , определяли с помощью электрохимического кислородного датчика на основе кислородно-ионного электролита YSZ.

Представленные на рисунке 3.3.1 температурные зависимости для разных составов для удобства смещены относительно друг друга по оси ординат на одно деление ($2 \cdot 10^{-3}$).

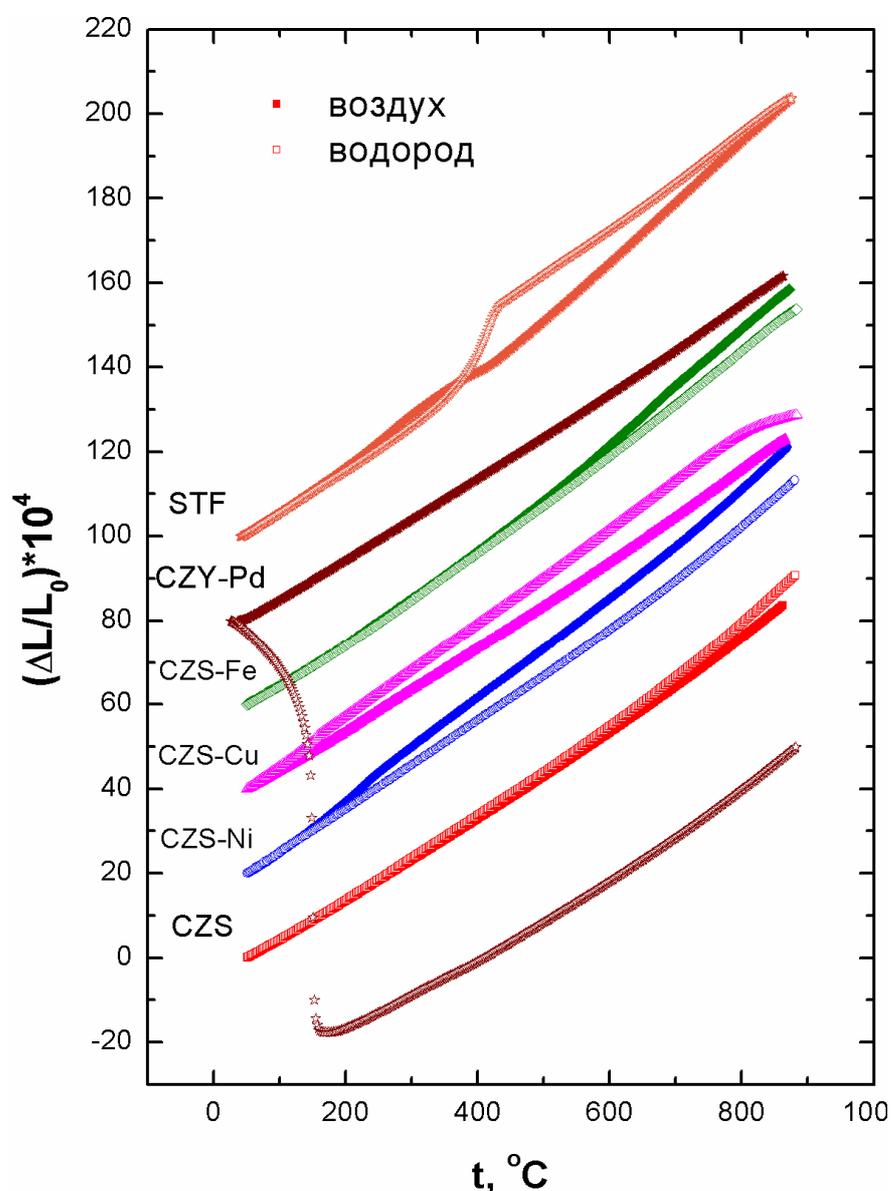


Рисунок 3.3.1. Температурные зависимости относительного удлинения STF, композитов CuO-CZS, Fe_2O_3 -CZS, NiO-CZS, Pd-CZY и электролита CZS на воздухе и в водороде.

Можно видеть, что относительное удлинение электролита CZS линейно возрастает с ростом температуры до $\sim 700^\circ\text{C}$, после чего зависимость отклоняется от линейной. Это связано с тем, что при высоких температурах к термическому расширению подключается химическое, связанное с обменом кислорода с газовой фазой и уменьшением содержания кислорода, что приводит к росту концентрации кислородных вакансий в оксиде [112, 148]. В водороде наблюдается большее отклонение от линейности, что обусловлено более значительными потерями кислорода в восстановительной атмосфере [112].

При высоких температурах для оксидов характерно химическое расширение. К примеру, при исследовании термического поведения цирконата стронция было показано, что в окислительных атмосферах при температурах выше 700°C коэффициент термического расширения возрастает с температурой (рисунок 3.3.2) [149], что согласуется с данными, приведенными на рисунке 3.3.1.

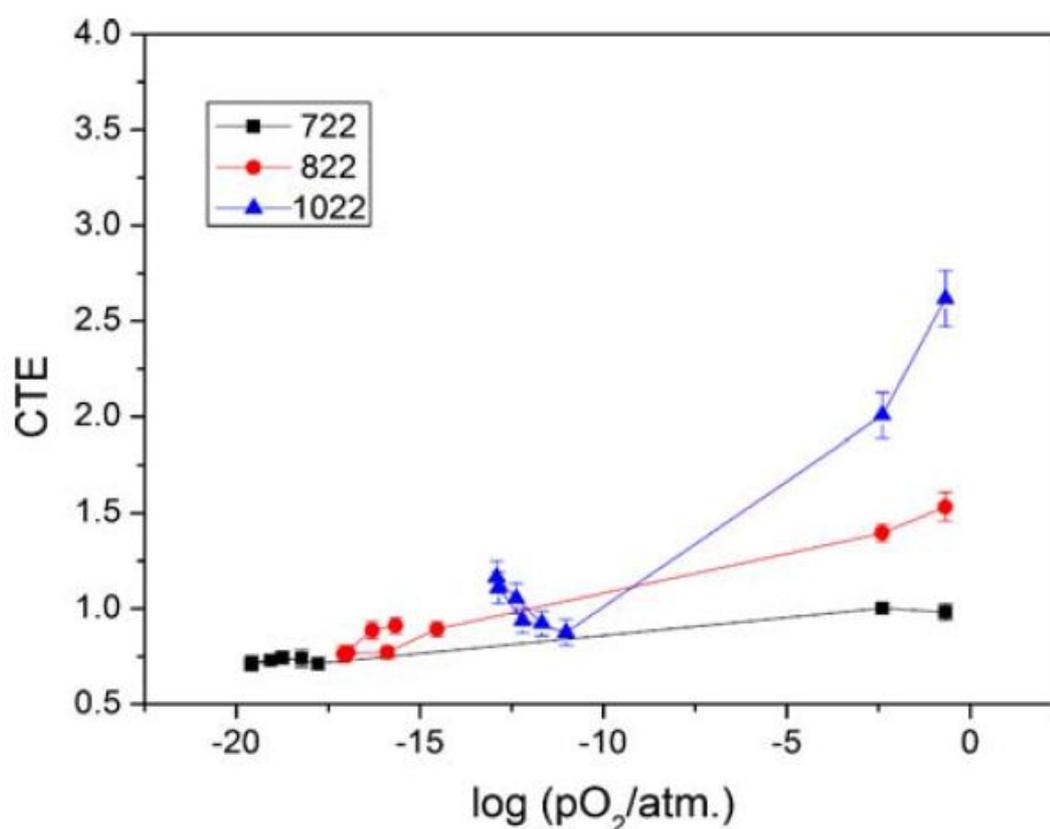


Рисунок 3.3.2. Зависимость коэффициента термического расширения в SrZrO_3 от $p\text{O}_2$ при температурах: 722, 822, 1022°C [149]. Значения коэффициента термического расширения приведены в формате $\text{СТЕ} \cdot 10^{-5} \cdot \text{K}^{-1}$.

Композиты электролита с металлами Ni, Fe и Cu демонстрируют температурные зависимости относительного удлинения, близкие к данным для чистого электролита. При этом термическое расширение композитов с никелем, медью и железом на воздухе и в водороде

несколько различаются. На воздухе металлы окисляются, а в восстановительной атмосфере находятся в металлическом состоянии [112]. Неодинаковый ход температурных зависимостей относительного удлинения для композитов в разных атмосферах связан с различиями в термическом поведении металлов и их оксидов. Однако благодаря присутствию электролита в композитах, эти различия являются незначительными (рисунок 3.3.1).

На температурной зависимости относительного удлинения STF наблюдается перегиб около 400°C, который может быть связан с уменьшением степени окисления ионов железа и содержания кислорода в оксиде. Полученные результаты согласуются с литературными: при исследовании температурного расширения титанатоферрита стронция, $Sr_{0.97}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ($x = 0.6, 0.8, 0.9$), обнаружен излом на линейной зависимости при температуре около 400°C (рисунок 3.3.3) [109].

Аномальное различие в термическом расширении на воздухе и в водороде демонстрирует композит Pd-CZY. На воздухе относительное удлинение линейно возрастает с ростом температуры, в то время как в водороде в интервале температур 30–160°C происходит сжатие образца, а затем – расширение. Очевидно, это связано со способностью палладия активно поглощать водород. С повышением температуры растворимость водорода в палладии уменьшается. Растворенный в палладии водород полностью выделяется уже при нагревании до 100°C в вакууме. При поглощении водорода палладий расширяется, а при десорбции – сжимается [150]. Наблюдаемое на рисунке 3.3.1 сжатие при нагревании в водороде в температурном интервале 30–160°C связано с активной десорбцией растворенного в палладии водорода. Такое поведение палладия при нагревании в водородсодержащей атмосфере может повлечь развитие напряжений сжатия–растяжения и привести к образованию микротрещин в объеме композитного электрода, а также к отслаиванию пленочного электролита при термоциклировании, и тем самым стать препятствием для использования палладия в качестве компонента несущего анода [112].

Из зависимостей, представленных на рисунке 3.3.1, были рассчитаны значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) материалов (таблица 3.3.1). Из полученных данных видно, что по величине ТКЛР композиты CuO-CZS, Fe₂O₃-CZS, NiO-CZS и Pd-CZY незначительно отличаются от керамики электролита CZS. Наибольшие отличия наблюдаются между ТКЛР CZS и STF на воздухе в интервале температур 370-420 и 370-800°C; в водороде наблюдаются только при 310-430°C. Большая разница по величине ТКЛР электрода STF и электролита может привести к деградации ТОТЭ, так как может привести к растрескиванию плёнки и ухудшению её газоплотности.

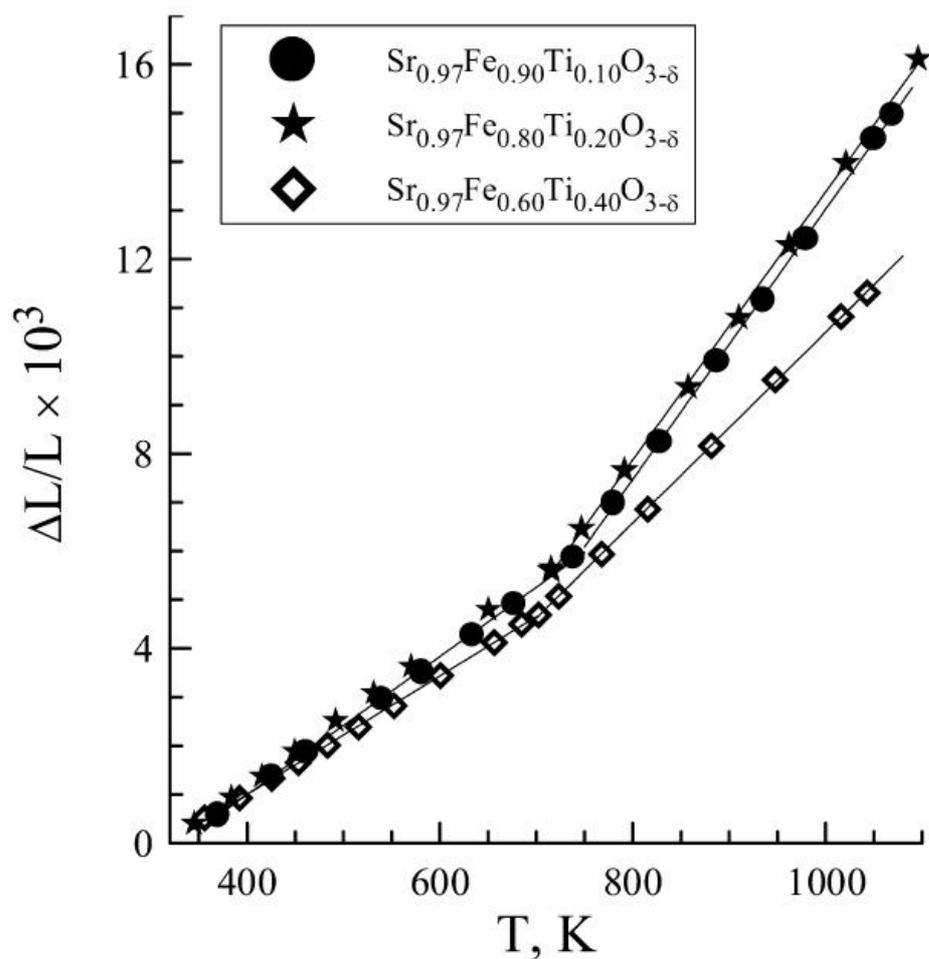


Рисунок 3.3.3. Температурные зависимости относительного удлинения $\text{Sr}_{0.97}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.6, 0.8, 0.9$) на воздухе [109].

Таблица 3.3.1. ТКЛР для керамики CZS, STF и композитов CZS с никелем, медью и железом на воздухе и в атмосфере водорода.

Состав	$\alpha \cdot 10^{-6}$, град ⁻¹ (воздух)	$\alpha \cdot 10^{-6}$, град ⁻¹ (водород)
CZS	10.08 (50-800°C)	10.51 (50-800°C)
CZS-Ni	12.07 (250-800°C)	10.84 (50-800°C)
CZS-Cu	10.13 (50-800°C)	11.28 (200-800°C)
CZS-Fe	12.03 (50-800°C)	11.28 (50-800°C)
STF	11.31 (50-370°C)	10.38 (50-310°C)
	14.03 (420-800°C)	11.24 (430-800°C)
CZY-Pd	10.86 (50-800°C)	10.25 (200-800°C)

Снижение газоплотности плёнки приведет к неэлектрохимическому натеканию газов через электролитную мембрану (плёнку) и уменьшению удельной мощности топливного элемента. Для снижения риска деградации материалов, а также с точки зрения термической совместимости с электролитом CZS электродный материал STF больше подходит для применения в водороде.

Для стабильной работы ТОТЭ имеет значение согласованное расширение материалов при изменении состава атмосферы. На рисунке 3.3.4 представлены данные по линейному расширению исследуемых материалов при изменении pO_2 при температуре $650^\circ C$.

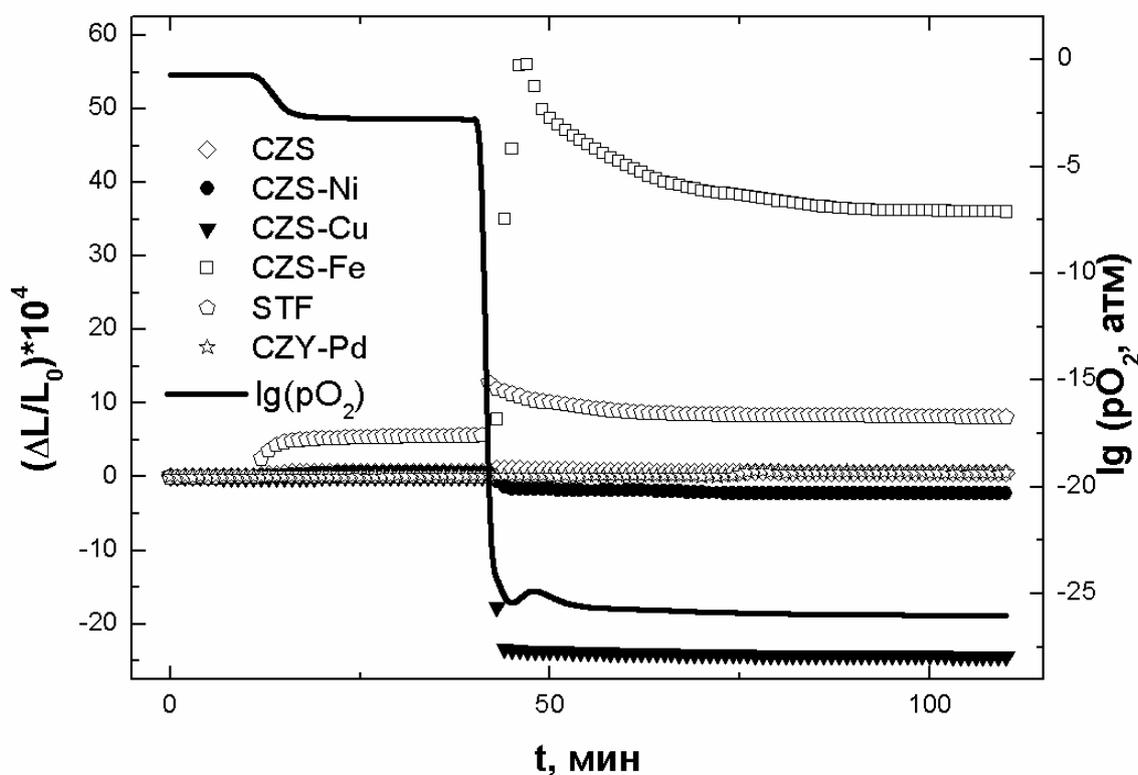


Рисунок 3.3.4. Относительное удлинение электролита CZS, композитов CZS с металлами: Ni, Cu и Fe, композита Pd-CZY, а также STF в зависимости от парциального давления кислорода при $650^\circ C$.

Можно видеть, что линейные размеры электролита и композиций электролита с Ni и Pd практически не меняются при изменении pO_2 , лишь при замене аргона на водород происходит некоторое сжатие образца. Иначе ведут себя композиты с медью и железом: их линейные размеры практически не меняются при замене воздуха на аргон, однако при переходе в водородную атмосферу они претерпевают значительные изменения. Композит с медью испытывает сравнительно большое сжатие, до 0.25%, при переходе от аргона к водороду, очевидно, связанное с восстановлением оксида меди до меди. Для композита с Fe наблюдается

обратная картина – он расширяется при замене аргона на водород на 0.36%. Вероятно, это связано с разложением продуктов взаимодействия, которые, по данным РФА (рисунок 3.2.7), образуются при отжиге в окислительной атмосфере и исчезают после термообработки в восстановительной атмосфере [112].

Для STF при смене воздуха на аргон и аргона на водород наблюдается небольшое расширение до 0.05% и 0.07% соответственно. Изменение состава газовой фазы оказывает влияние на содержание кислорода в STF. С уменьшением pO_2 ферротитанат стронция начинает терять химически связанный кислород, в результате уменьшается число межатомных связей железо-кислород, происходит изменение степеней окисления ионов железа, что приводит к расширению материала.

3.4. Электропроводность материалов несущих электродов

Для применения в ТОТЭ электродные материалы – композиты Cu-CZS, Fe-CZS, Ni-CZS, Pd-CZY и керамика STF должны обладать высокой электронной проводимостью. Электропроводность композитов Cu-CZS, Fe-CZS, Ni-CZS и Pd-CZY измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе на образцах в виде прямоугольных параллелепипедов. В качестве электродов использовали платиновую проволоку и пасту. Измерения электропроводности композитов Cu-CZS, Fe-CZS, Ni-CZS проводили во влажном водороде ($pH_2O = 3169$ Па), а Pd-CZY во влажном воздухе ($pH_2O = 3169$ Па) в интервале температур 70–900°C с изотермической выдержкой 60 мин в каждой точке.

На рисунке 3.4.1 представлены результаты измерений электросопротивления исследуемых композиционных материалов. Можно видеть, что удельное сопротивление композитов Ni-CZS, Cu-CZS и Pd-CZY во всем исследуемом температурном диапазоне в атмосфере влажного водорода ($pH_2O = 2340$ Па) увеличивается с ростом температуры и не превышает 0.01 Ом·см, что является очень хорошим показателем для материала электродов ТОТЭ (рисунок 3.4.1 а). Удельное сопротивление образца Fe-CZS сравнительно быстро возрастает с ростом температуры в атмосфере влажного водорода, достигая 0.135 Ом·см при 900°C, что на порядок больше чем у других композитов (рисунок 3.4.1. б). Таким образом, с точки зрения величины электросопротивления наиболее подходящими композиционными электродными материалами для цирконата кальция являются композиты Cu-CZS, Ni-CZS и Pd-CZY.

Для измерения электропроводности керамики STF использовали метод импеданса, а не классический четырёхзондовый метод, поскольку данные импеданса в дальнейшем были необходимы для корректного определения проводимости плёнки CZY на подложке STF.

Измерения спектров импеданса проводили на воздухе в температурном интервале 30-700°C, для этого готовили электрохимическую ячейку Pt|STF|Pt. Электроды были нанесены путем окрашивания платиновой пастой с последующим припеканием при 1000°C.

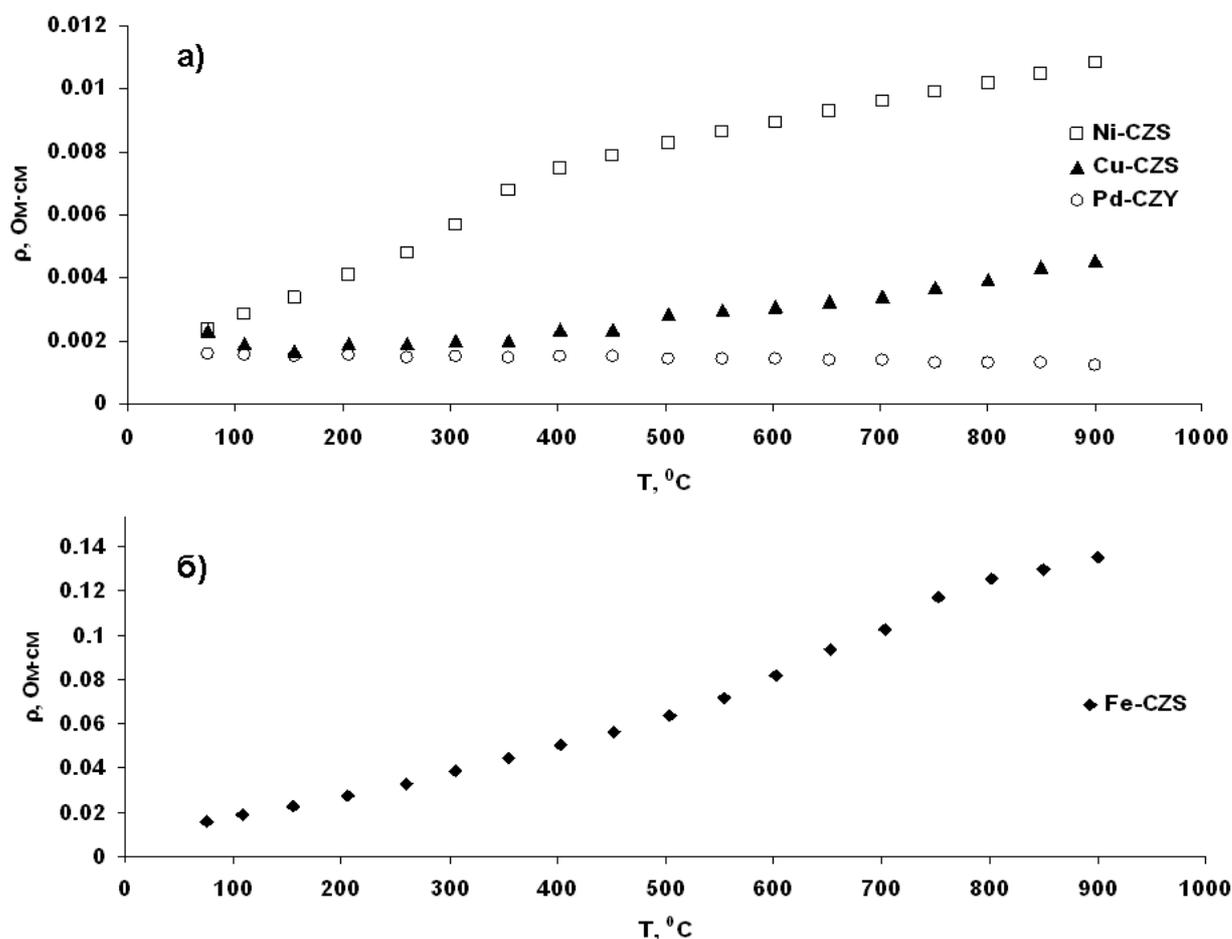


Рисунок 3.4.1. Температурные зависимости удельного сопротивления композитов: а) Ni-CZS, Cu-CZS и Pd-CZY, б) Fe-CZS.

Спектры импеданса ячейки Pt|STF|Pt представляют собой деформированную полуокружность (рисунок 3.4.2), которая может быть экстраполирована в начало координат при высоких частотах и пересекает ось действительных значений импеданса в некоторой точке при низких частотах.

Отрезок, отсекаемый полуокружностью на оси абсцисс, соответствует общему сопротивлению STF. Электропроводность STF рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot S}, \quad (3.4.1)$$

где L и R – толщина и сопротивление образца STF, S – площадь нанесённого платинового электрода.

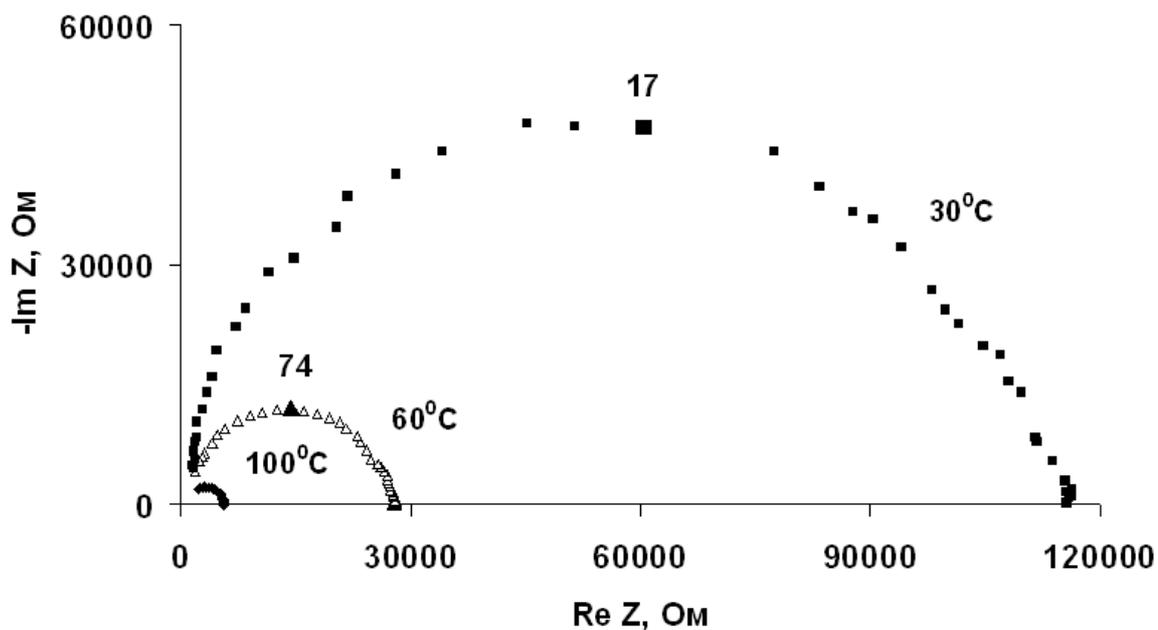


Рисунок 3.4.2. Спектры импеданса ячейки Pt|STF|Pt при 30, 60 и 100°C на воздухе. Числа возле полуокружностей обозначают частоту в кГц.

Температурные зависимости электропроводности STF в координатах Аррениуса (рисунок 3.4.3) являются линейными при температурах ниже 450°C, а при более высоких температурах наклон температурной зависимости уменьшается, что может быть связано с увеличением вклада электронной проводимости в STF.

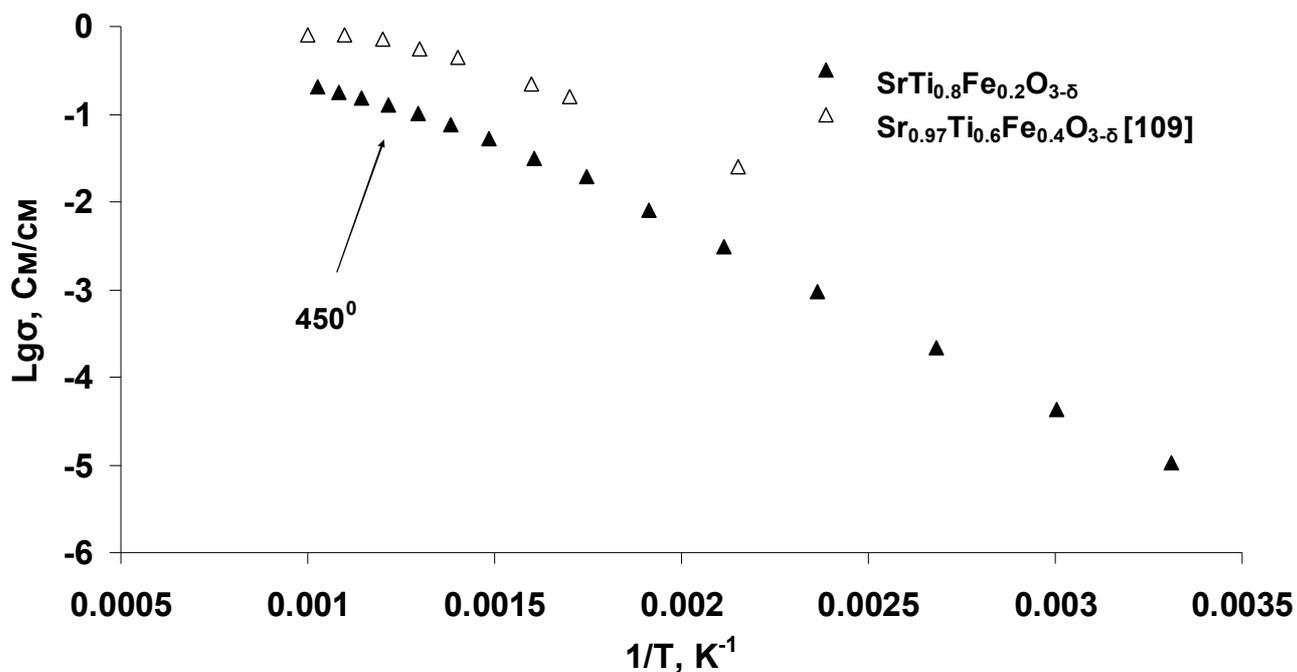


Рисунок 3.4.3. Температурная зависимость электропроводности подложки STF на воздухе.

Для сравнения на рисунке 3.4.3 приведены данные для близкого по составу плотного образца $\text{Sr}_{0.97}\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$, полученные авторами работы [109]. Можно видеть, что температурные зависимости электропроводности $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0.97}\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ симбатны, хотя электропроводность образца $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ несколько ниже, что можно объяснить различием в составе и возможно большей пористостью нашего образца (25 %).

Проводимость $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ при 500°C на воздухе составляет 0.1 См/см, что меньше, чем требуется для материалов электродов ТОТЭ. Однако электрохимические характеристики электродных материалов могут быть улучшены путём использования многослойных электродов, что позволит уменьшить поляризационное сопротивление [151]. Улучшение электрохимических характеристик STF является целью дальнейших исследований.

С точки зрения проводимости среди исследуемых электродных материалов наиболее перспективны Cu-CZS, Ni-CZS и Pd-CZY. Композит Fe-CZS обладает на порядок меньшей проводимостью по сравнению с другими композитами. Проводимость STF невысока, однако этот материал химически устойчив и термически совместим с CaZrO_3 в восстановительной атмосфере.

3.5. Выводы по главе 3

Показано, что при совместных отжигах материалов несущих электродов – STF, Cu-CZS и Ni-CZS – в контакте с цирконатом кальция в воздушной и водородной атмосферах при температурах получения и эксплуатации пленочного электролита не образуются продукты взаимодействия. В композитах с железом и палладием происходит взаимодействие с образованием дополнительных сложных оксидов при спекании на воздухе.

Установлено, что композит Ni-CZS обладает хорошей термической совместимостью с цирконатом кальция в широком интервале $p\text{O}_2$ и температур; STF больше подходит для применения в водороде, а Pd-CZY на воздухе. Композиты Cu-CZS и Fe-CZS при переходе в восстановительную атмосферу претерпевают значительные изменения линейных размеров, что может привести к растрескиванию и/или отслаиванию пленочного электролита.

По величине электросопротивления наиболее перспективным анодным материалом является Ni-CZS и Cu-CZS, а катодным Pd-CZY.

Глава 4. Микроструктура и свойства плёнок, полученных на разных подложках

4.1. Приготовление растворов-прекурсоров и суспензий

Для получения растворов-прекурсоров сначала готовили индивидуальные растворы солей из кристаллогидратов $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (х.ч.), $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (х.ч.) и $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (х.ч.) путём растворения их в этиловом спирте при комнатной температуре [152, 153]. Были приготовлены насыщенные спиртовые растворы $ZrOCl_2$, $Ca(NO_3)_2$ и $Y(NO_3)_3$. Образовавшийся в небольшом количестве осадок отфильтровывали через фильтр «красная лента» и получали прозрачный раствор. Концентрацию растворов $ZrOCl_2$, $Ca(NO_3)_2$ и $Y(NO_3)_3$ определяли в пересчёте на оксиды ZrO_2 , CaO и Y_2O_3 . Для этого растворы солей медленно прокаливали в платиновых тиглях при $1000^\circ C$ до получения порошков оксидов ZrO_2 , CaO и Y_2O_3 . Полученные порошки взвешивали; титры оксидов в растворах солей приведены в таблице 4.1.1.

Таблица 4.1.1. Титры оксидов в индивидуальных растворах солей.

Оксид	Титр, г/л
CaO	45
ZrO ₂	94
Y ₂ O ₃	33

Затем индивидуальные растворы соединяли в таких пропорциях, чтобы соотношение катионов соответствовало оксиду $CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$. Полученный раствор-прекурсор (плёнкообразующий раствор) прокаливали в платиновом тигле и определяли титр. Титр оксида $CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ составил 90 г/л.

Анализ элементного состава порошка CZY, полученного из плёнкообразующего раствора путем высушивания и прокаливания при $1000^\circ C$ на воздухе, проводили методом рентгено-флуоресцентного спектрального анализа (РФСА). По данным РФСА состав порошка близок к номинальному – $CaZr_{0.91}Y_{0.10}O_{2.68}$.

Для более быстрого получения плотных пленок на пористых подложках применяли модифицированный растворный метод [154]. Суть модификации состоит в использовании вместо раствора солей суспензии, приготовленной из исходного раствора и порошка, полученного из этого раствора путем высушивания и отжига при $550^\circ C$, в количестве 0.025 г на $1 \cdot 10^{-3}$ л раствора.

4.2. Нанесение и синтез плёнок CZY

Пленки CZY получали на следующих подложках:

- монокристаллы YSZ;
- композиты цирконата кальция с оксидами металлов: CuO-CZS, Fe₂O₃-CZS, NiO-CZS и Pd-CZY, которые являются потенциальными материалами несущих электродов;
- керамика SrTi_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (STF), которая может использоваться в качестве, как анода, так и катода.

Технологию получения пленок CZY отработывали с использованием монокристаллических подложек, на которых удобнее выявлять закономерности формирования пленки [155, 156]. Кроме того, данные по электропроводности пленки, осажденной на инертной подложке (взаимодействие между оксидами CZY и YSZ при температуре синтеза пленки практически отсутствует, поскольку это тугоплавкие материалы, имеющие общие катионы) необходимы для анализа свойств пленок CZY, полученных на электродных подложках, которые могут взаимодействовать с пленкой.

Для изучения влияния материала подложки и условий синтеза пленки на свойства плёночного электролита CZY проводили исследования фазового, элементного состава и микроструктуры плёнок методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

4.2.1. Режим синтеза пленок

Для определения температурного режима синтеза пленок оксидов из раствора солей и суспензий, было проведено исследование порошка, полученного при высушивании плёнокообразующего раствора при комнатной температуре на воздухе, методами ТГ и ДСК в интервале температур 35-1000°C.

Измерения проводили в платиновых тиглях по следующей температурной программе: 1) нагрев от 35 до 1000°C со скоростью 10°C/мин, 2) изотерма 1000°C длительностью 1 час. Измерительная ячейка с образцом продувалась воздухом со скоростью 20 мл/мин [157]. Масса образца составляла 4.6 мг. Полученные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus .

По данным ТГ было установлено, что остаточная масса образца после прокалки при 1000°C составляет 41.28 % (рисунок 4.2.1) от начальной.

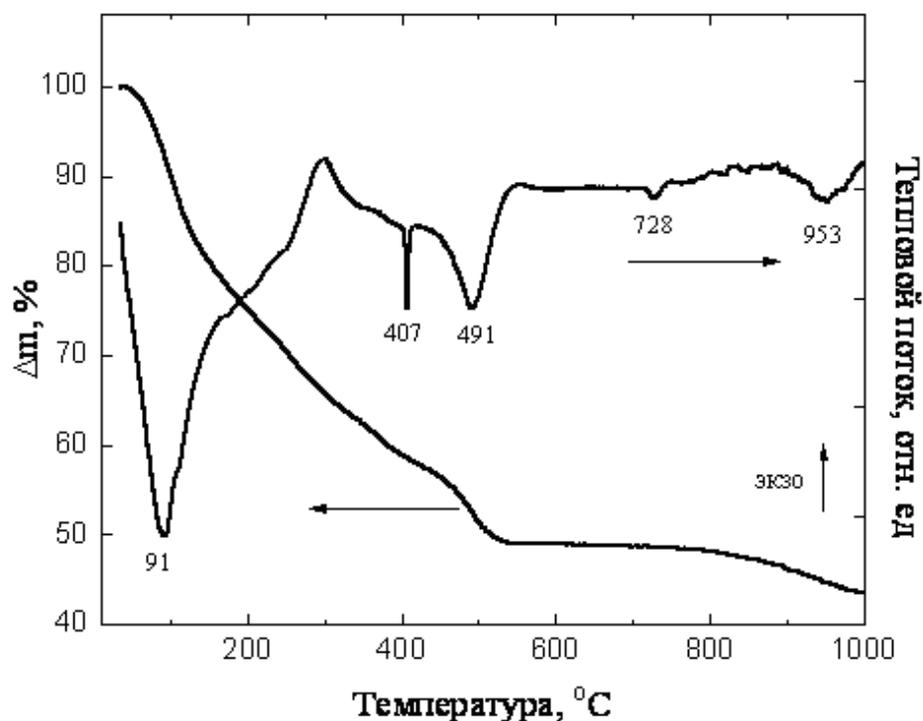


Рисунок 4.2.1. Данные ТГ и ДСК плёнкообразующего раствора для получения оксида $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

В низкотемпературной области (до 200°C) наблюдается эндоэффект (91°C), при котором образец теряет около 25% массы в основном за счет потери солями кристаллизационной воды. От 200°C до 500°C наблюдаются два эндоэффекта (407 и 491°C), которые соответствуют интенсивному выделению NO_2 , NO и Cl_2 и потере массы около 26% в связи с разложением солей-прекурсоров. В интервале 800 - 1000°C продолжается выделение NO_2 , NO и Cl_2 с потерей массы около 5.5%.

Рентгенограмма порошка $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, полученного прокалкой плёнкообразующего раствора при 900 и 1000°C , демонстрирует, что однофазный цирконат кальция образуется только при 1000°C (рисунок 4.2.2). Таким образом, на основании результатов ТГ, ДСК и РФА можно заключить, что процесс синтеза оксида $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ из раствора солей завершается при 1000°C .

В соответствии с полученными данными был установлен температурный режим синтеза плёнки CZY: медленный нагрев со скоростью $50^\circ/\text{час}$ до 500°C для постепенного удаления органических остатков, дальнейший нагрев со скоростью $300^\circ/\text{час}$ до 1000°C и выдержка в течение одного часа на воздухе.

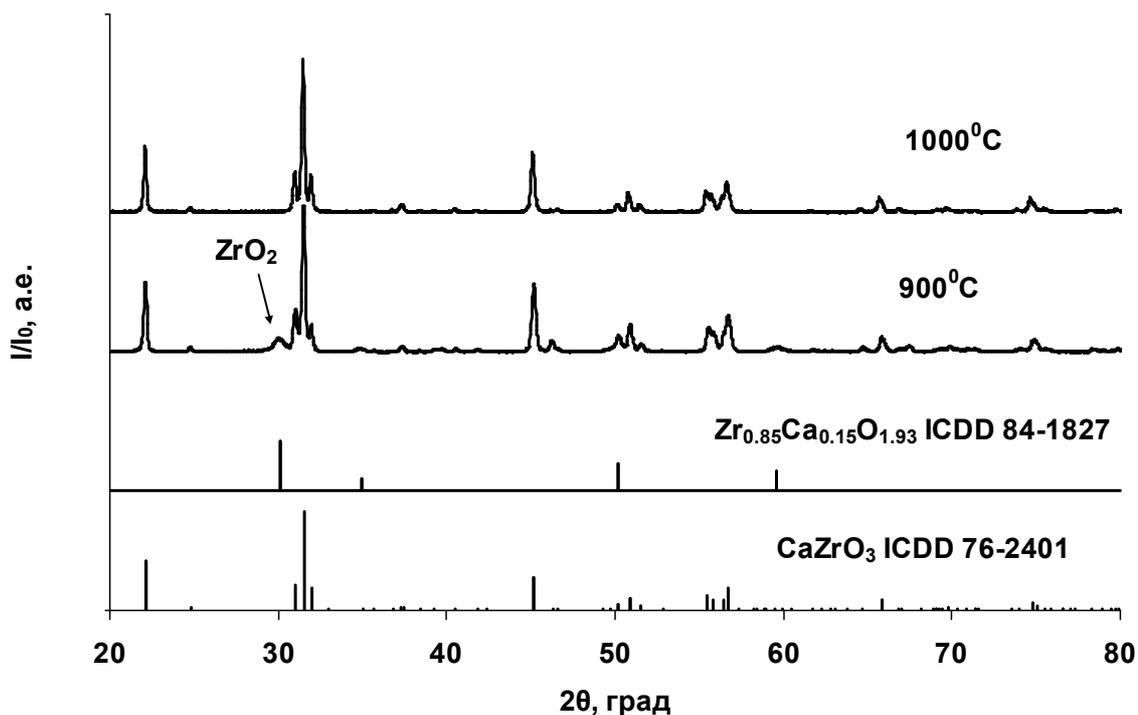


Рисунок 4.2.2. Рентгенограммы порошков, полученных из плёнкообразующего раствора после отжига при 900 и 1000°C.

Нанесение плёнок CZY проводили по технологии dip-coating. Для этого подложки погружали в контейнер с плёнкообразующим раствором, вытягивали со скоростью 2 мм/мин, сушили в течение 5 минут, затем синтезировали плёнки CZY на воздухе при температурах 600-1000°C. Для получения плёнок достаточной толщины цикл нанесения, сушки и синтеза плёночного покрытия повторяли несколько раз.

4.2.2. Пленка CZY на монокристалле YSZ

Монокристаллы YSZ были выращены в Физическом институте академии наук (ФИАН). Из них были вырезаны пластины с кристаллографической ориентацией (111) в форме квадратных пластин со стороной 0.5 см и толщиной 0.05 см. Пластины полировали с использованием алмазных паст различной зернистости (14/10, 5/3, 1/0 мкм, ГОСТ 25593-83, ТУ 2-037-506-85) и отжигали на воздухе при 1000°C для удаления органических остатков.

Пленка была получена путем 10-кратного окунания подложки в раствор с последующим синтезом. Спекание пленки проводили при 1000°C в течение 10 часов на воздухе.

Данные РФА для пленки CZY на монокристалле YSZ, полученные в режиме скользящего пучка, показывают, что пленка однофазна (рисунок 4.2.3). Химического

взаимодействия между подложкой и плёнкой не обнаружено, что подтверждает высокую химическую стабильность оксидов CaZrO_3 и YSZ, о которой говорится в ряде работ [14, 158].

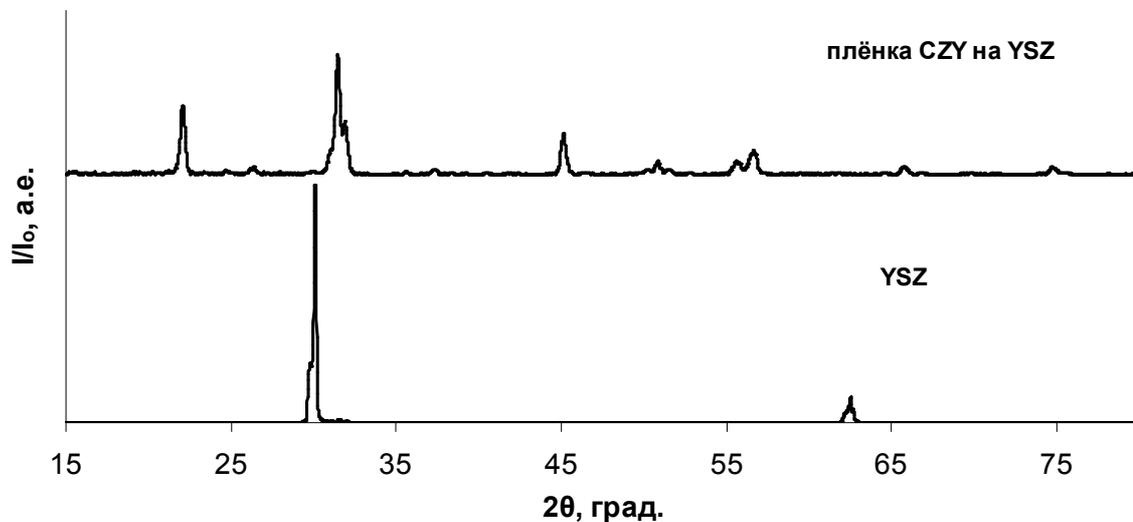


Рисунок 4.2.3. Рентгенограмма плёнки CZY на монокристалле YSZ в скользящем пучке – вверху и рентгенограмма подложки YSZ – внизу.

Микрофотографии поверхности пленки CZY демонстрируют плотную зернистую структуру (рисунок 4.2.4 а, б), указывающую на отсутствие эпитаксии из-за различия кристаллографических структур пленки и подложки. Хорошей адгезии и сплошности пленок способствует термическая совместимость YSZ с цирконатом кальция: ТКЛР керамики YSZ составляет $10.40 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ [159], а керамики $\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ – $10.08 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ (таблица 3.3.1).

Размер зёрен в пленке варьируется от 200 до 400 нм. Толщина пленки составляет 700 ± 50 нм (рисунок 4.2.5). Данные СЭМ подтверждают однофазность плёнки – зерна имеют одинаковый контраст и морфологию.

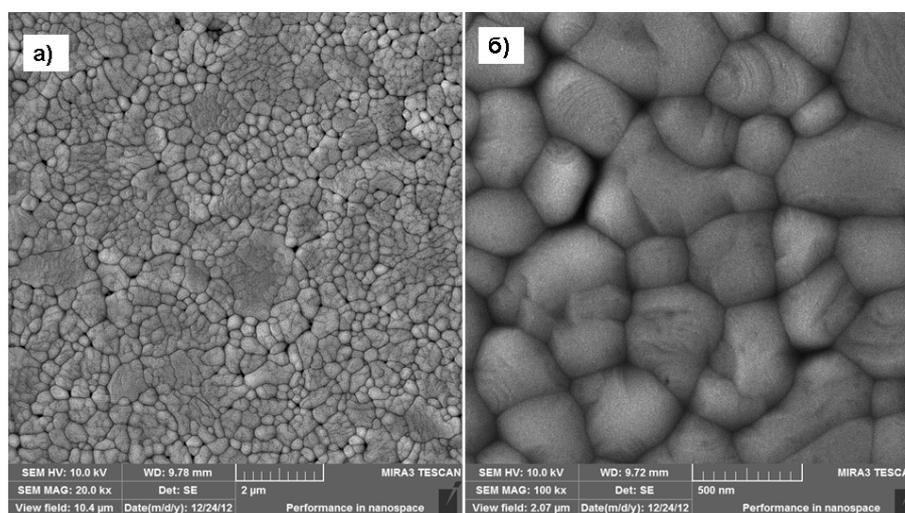


Рисунок 4.2.4. Микрофотографии поверхности плёнки CZY на подложке YSZ: а) увеличение в 20 тыс. раз, б) увеличение в 100 тыс. раз.

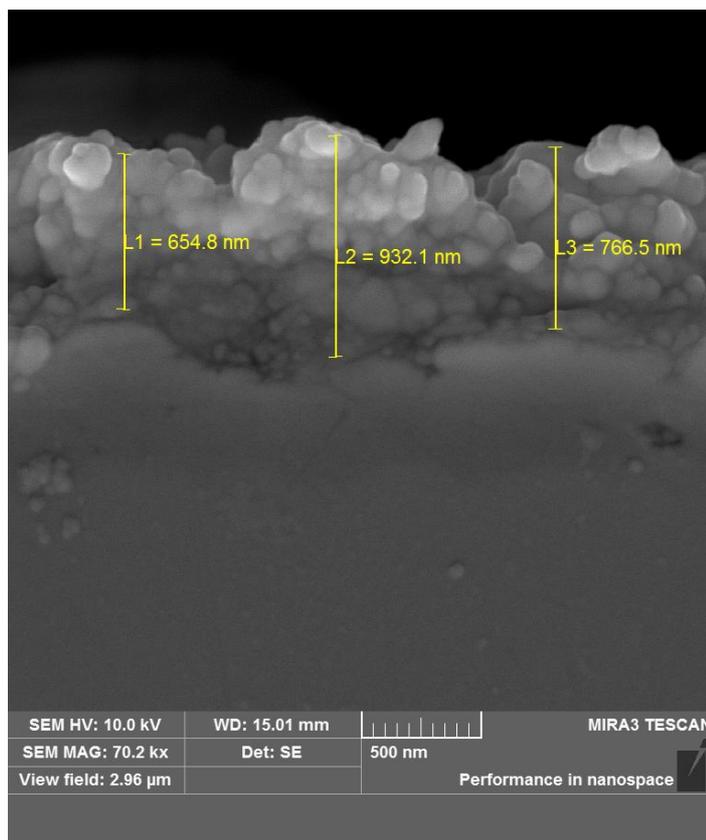


Рисунок 4.2.5. Микрофотография поперечного сечения образца: плёнка $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ на подложке YSZ.

4.2.3. Плёнка на STF

Для получения плотной пленки раствором методом на пористой подложке, требуется многократное повторение процесса нанесения-синтеза. При первых нанесениях низковязкого раствора с высокой смачивающей способностью к подложке раствор «впитывается» в пористую подложку. Этот процесс можно назвать импрегнированием, которое специально проводят для повышения эффективности топливного элемента за счет увеличения протяженности трехфазной границы и снижения поляризационных потерь [160]. При увеличении числа нанесений раствора поверхность становится более плотной, и постепенно формируется сплошная пленка. В связи с этим цикл «нанесение раствора – сушка – синтез» на подложках STF повторяли 20 раз.

Данные РФА для плёнки CZY, осажденной на подложке STF, демонстрируют наличие двух фаз: со структурой титаната стронция и цирконата кальция (рисунок 4.2.6). Рефлексов продуктов взаимодействия между подложкой и плёнкой не обнаружено. Этот факт согласуется с результатами исследования фазового состава композита STF-CZY (раздел 3.2.1).

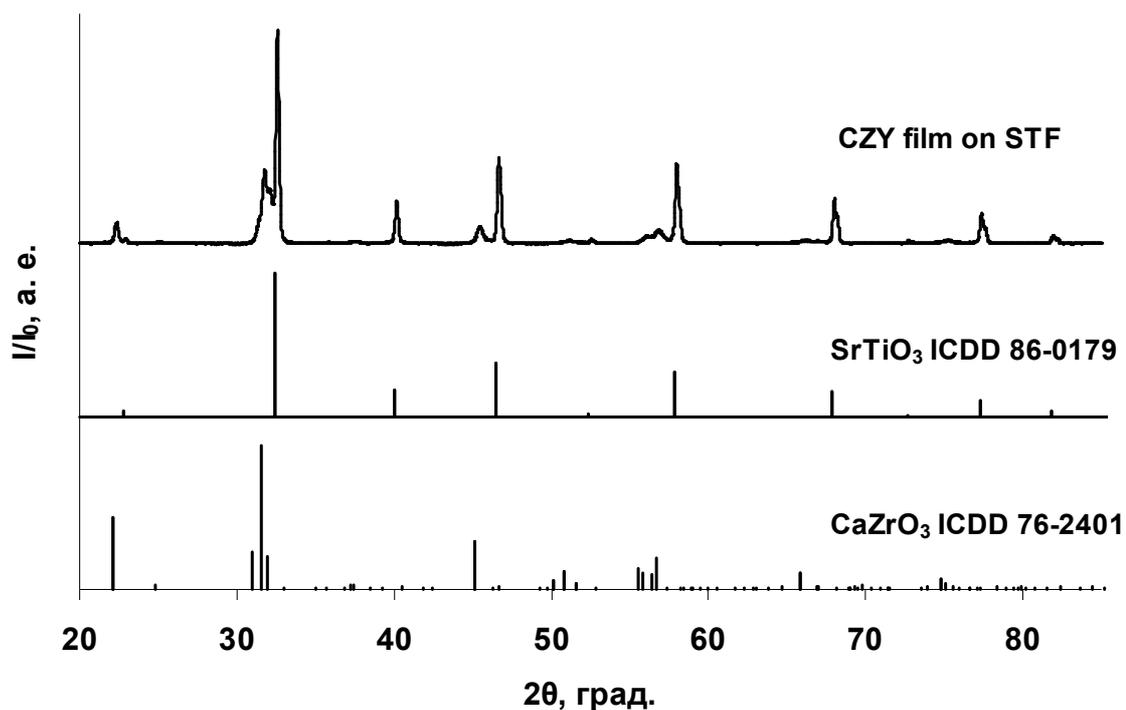


Рисунок 4.2.6. Рентгенограмма плёнки CZY на подложке STF (съёмка в стандартном режиме).

Преимуществом растворного метода осаждения пленок является возможность получения пленок различной морфологии путем изменения режима термообработки. Поскольку в области рабочих температур электрохимических устройств на твердооксидных электролитах сопротивление границ зерен электролита, как правило, больше сопротивления объема зерен [161], крупнозернистая микроструктура электролита является предпочтительной для снижения сопротивления. Однако при синтезе пленки электролита на несущем электроде длительный высокотемпературный отжиг способствует взаимодиффузии компонентов электрода и электролита, что может привести к деградации свойств электрода и электролита. Поэтому при нанесении плёнок на несущий электрод пленочный электролит не подвергали длительной термообработке, из-за чего полученная пленка CZY является сравнительно мелкозернистой и содержит наноразмерные поры, в отличие от плёнки на монокристалле YSZ.

Микрофотография поверхности плёнки $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, осажденной на пористой подложке $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, после 20-кратного нанесения плёнкообразующего раствора демонстрирует мелкозернистую нанопористую структуру с размером зерна 100-150 нм (рисунок 4.2.7 а).

Микрофотография поперечного сечения демонстрирует слоистую нанопористую микроструктуру плёнки (рисунок 4.2.7 б). Многократное нанесение раствора обеспечивает перекрытие пор в предыдущих слоях; при каждом последующем нанесении формируется все более плотная пленка [157]. Из данных микрофотографий поперечного сечения плёнки было

установлено, что средняя толщина плёнки после 20-кратного нанесения составляет 3.0 ± 0.3 мкм.

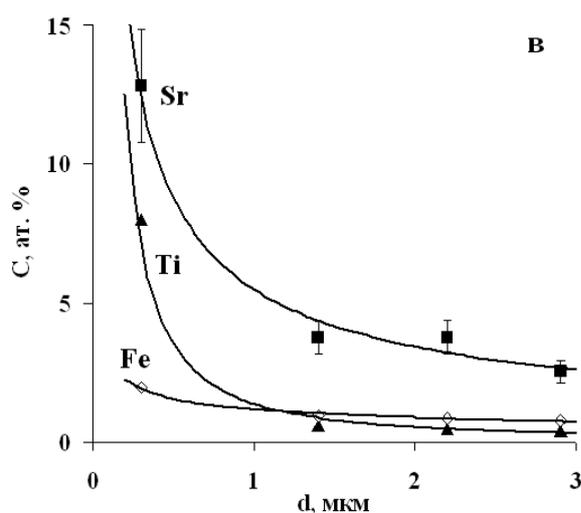
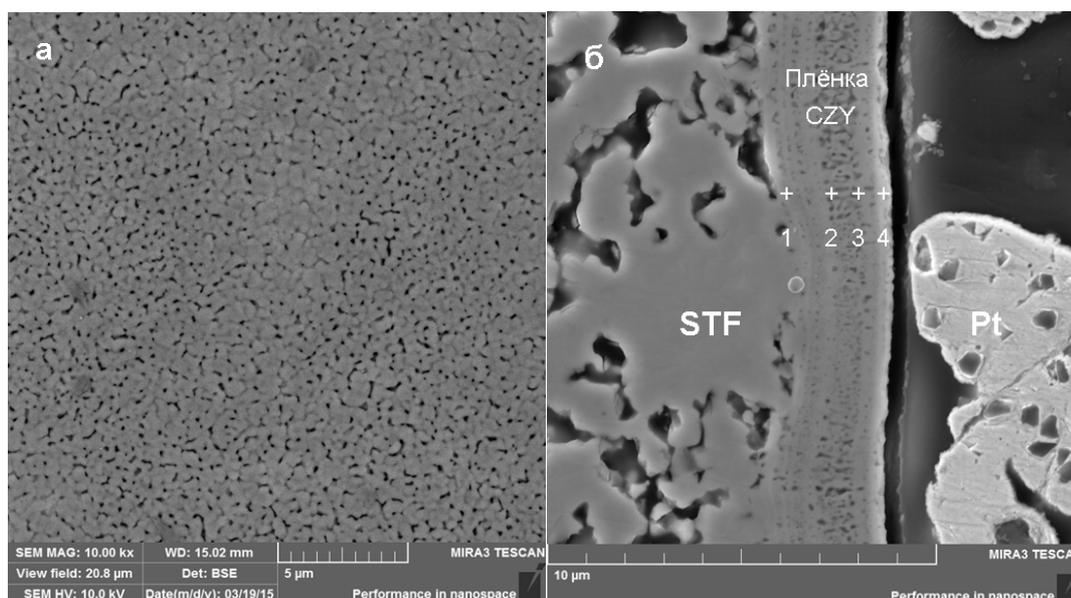


Рисунок 4.2.7. СЭМ-изображение поверхности плёнки CZY (а), поперечного сечения плёнки CZY на пористом электроде STF (б) и атомные концентрации стронция, железа и титана в плёнке CZY в зависимости от расстояния d от границы с подложкой STF (в).

Для выявления процессов взаимодействия между подложкой и плёнкой изучали элементный состав поперечного сечения образцов STF/плёнка CZY. Для подготовки поперечного сечения образцов использовали современный высокотехнологичный метод изготовления шлифов керамических материалов. В используемом методе образец под вакуумом заливали в эпоксидную смолу, выдерживали двое суток до затвердевания смолы, шлифовали и полировали с применением абразивных кругов и алмазных паст на шлифовально-полировальном станке Struers Labopol.

Данные по элементному составу пленки, полученные в точках 1-4 (рисунок 4.2.7 б), показали наличие в пленке элементов подложки STF – стронция, титана и железа. Атомные концентрации этих элементов в зависимости от толщины плёнки (расстояния d от границы STF|CZY) представлены на рисунке 4.2.7 в. Концентрации стронция, титана и железа сначала резко уменьшаются с увеличением расстояния от подложки, а на расстоянии более 1 мкм от границы (точки 2-4) изменяются незначительно, что также отмечалось в работе [162]. Видно, что катион Sr^{2+} обладает существенно большей диффузионной подвижностью по сравнению с титаном, несмотря на то, что он имеет существенно больший ионный радиус.

Таким образом, при указанных выше условиях синтеза пленки происходит диффузия элементов подложки в пленку. Диффундирующие элементы могут растворяться в решетке цирконата кальция, а также сегрегироваться на межзеренных границах [157]. Диффузионное взаимодействие между подложкой и пленкой должно влиять на электрические свойства плёнки. Исследования электрических свойств плёнки CZY на подложке STF приведены в разделе 5.2.2.

4.2.4. Плёнка на композите CuO-CZS

Поскольку осаждение пленок химическим методом требует проведения высокотемпературного синтеза пленки из прекурсоров непосредственно на подложке, то высока вероятность взаимодействия материалов. Химически активные прекурсоры могут взаимодействовать с подложкой, особенно если она содержит сравнительно легкоплавкие оксиды металлов, такие как CuO ($T_{\text{пл}} = 1326^\circ\text{C}$ [163]) и Fe_2O_3 ($T_{\text{пл}} = 1565^\circ\text{C}$ [163]). Поэтому предварительный синтез пленок CZY на композитах CuO-CZS после нанесения раствора (последний отжиг) проводили при пониженных температурах – 600 и 800°C. Заключительный отжиг плёнок при 1000°C для завершения синтеза цирконата кальция проводили в течение одного часа [164]. Процедуру нанесения раствора и синтеза плёнки CZY на композитах CuO-CZS повторяли 20 раз.

Рентгенофазовый анализ плёнки CZY проводили в стандартном режиме. На рентгенограмме плёнки электролита после последовательных отжигов при 600°C и синтезе при 1000°C на воздухе, наблюдаются рефлексы цирконата кальция, оксида меди, диоксида циркония со структурой флюорита и оксида кальция (рисунок 4.2.8). Присутствие линий CuO может быть обусловлено откликом подложки, так как в стандартном режиме съёмки глубина проникновения рентгеновских лучей превышает толщину пленки, а также диффузией ионов меди в плёнку. Наличие рефлексов кубического диоксида циркония, стабилизированного кальцием, $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.93}$, и CaO указывает на незавершённость синтеза цирконата кальция. При повышении температуры последовательного отжига до 800°C наблюдаются только линии цирконата кальция и оксида меди. Таким образом, можно заключить, что температура

последних отжигов прекурсора на подложке CuO-CZS, равная 600°C, недостаточна для синтеза цирконата кальция, в то время как при последующих отжигах при 800°C и финальном при 1000°C синтез CZY завершается.

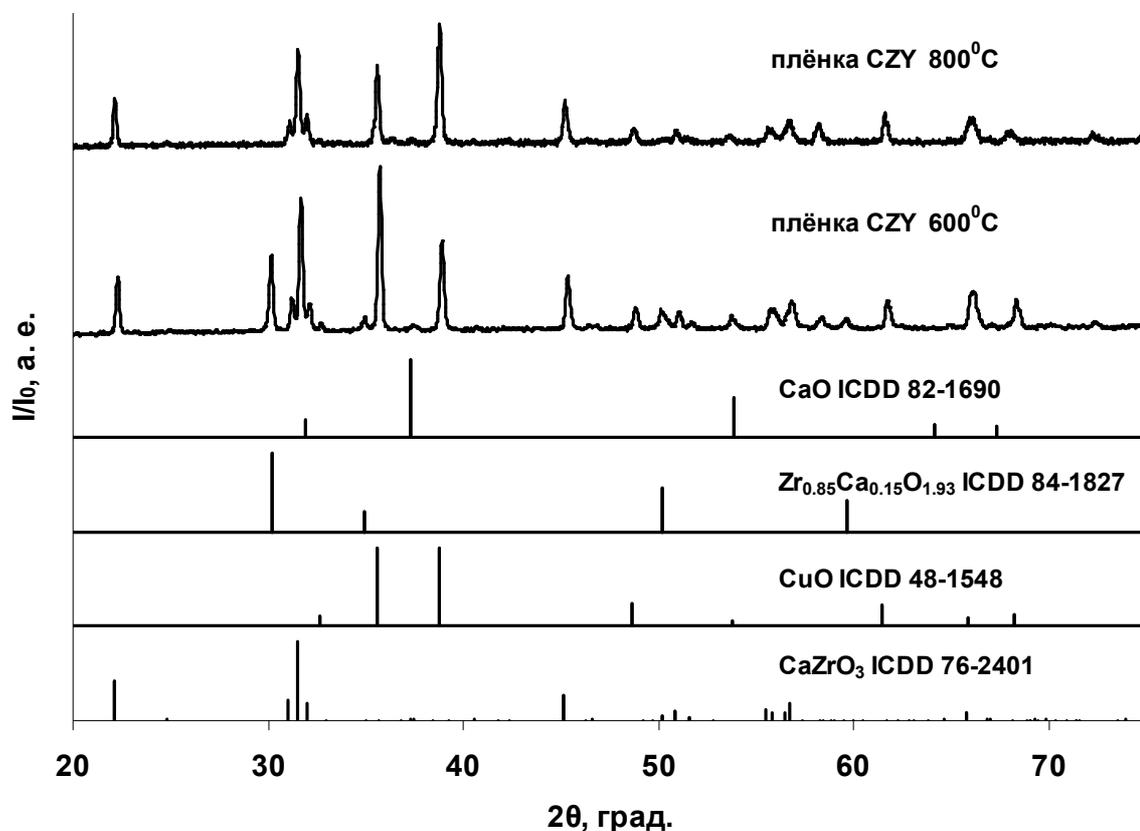


Рисунок 4.2.8. Рентгенограммы плёнки CZY на композите CuO-CZS после последующих отжигов при 600 и 800°C и синтеза при 1000°C на воздухе, снятые в стандартном режиме.

На микрофотографиях поверхности плёнки на композите CuO-CZS после последующих отжигов при 800°C и синтеза при 1000°C, полученных с помощью метода СЭМ в обратно рассеянных электронах (режим BSE), можно видеть, что пленка состоит из крупных зерен с оплавленными границами и содержит примесные фазы (рисунок 4.2.9). По данным элементного анализа крупные зёрна (точки 1-3) соответствует оксиду меди. На границах зёрен (точки 4 и 5) содержатся фазы с большим содержанием меди и кальция, а также цирконат кальция (точки 6 и 7). Это означает, что при синтезе пленки CZY на композите CuO-CZS ее состав значительно изменяется в результате диффузии меди из подложки.

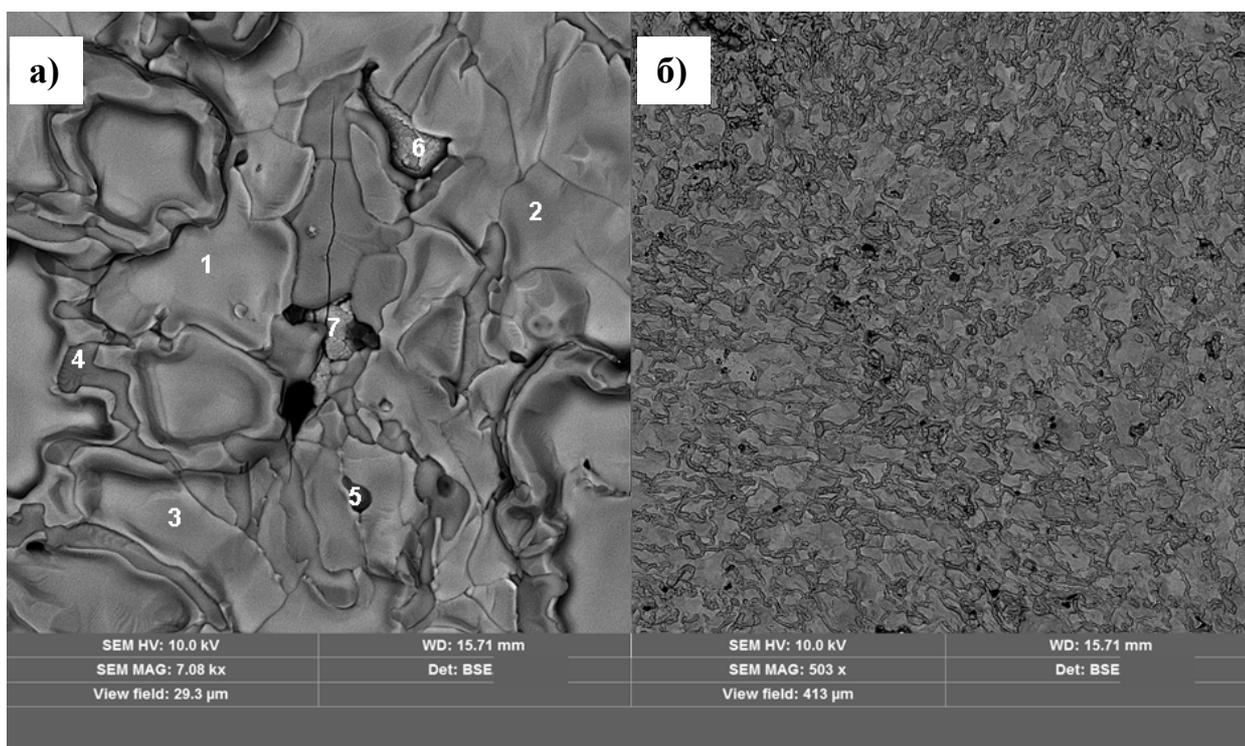


Рисунок 4.2.9. Микрофотографии поверхности плёнки CZY на композите CuO-CZS в обратно рассеянных электронах (BSE): а) увеличение в 7 тыс. раз, б) увеличение в 500 раз.

Проверка тестером-мультиметром М-890 таблетки CuO-CZS/пленка CZY в поперечном направлении показала, что пленка имеет высокую электронную проводимость. Следовательно, композит CuO-CZS не может использоваться в качестве несущего анода для плёночного электролита CZY из-за диффузии ионов меди в плёнку.

4.2.5. Плёнка на композите Fe_2O_3 -CZS

Послойные отжиги пленок CZY на композитах Fe_2O_3 -CZS, также как на композитах CuO-CZS, проводили при температурах 600 и 800°C, заключительный отжиг – при 1000°C в течение одного часа. Процедуру нанесения раствора и синтеза плёнки CZY повторяли 20 раз.

Данные рентгенофазового анализа плёнки на CZY на композите Fe_2O_3 -CZS приведены на рисунке 4.2.10. Можно видеть, что после послойных отжигов при 600°C на рентгенограмме наблюдаются рефлексы цирконата кальция, оксида железа Fe_2O_3 , диоксида циркония со структурой флюорита (ICDD 84-1827) и диоксида циркония со структурой бадделеита (ICDD 83-0939).

При температуре послойных отжигов 800°C на рентгенограмме наблюдаются рефлексы цирконата кальция, оксида железа Fe_2O_3 и бадделеита ZrO_2 . Присутствие на рентгенограмме оксида циркония со структурой бадделеита, по-видимому, обусловлено обеднением пленки

кальцием в результате диффузии ионов кальция в оксид железа. Образование бадделеита наблюдалось и при синтезе композита $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CZS}$ на воздухе (рисунок 3.2.8).

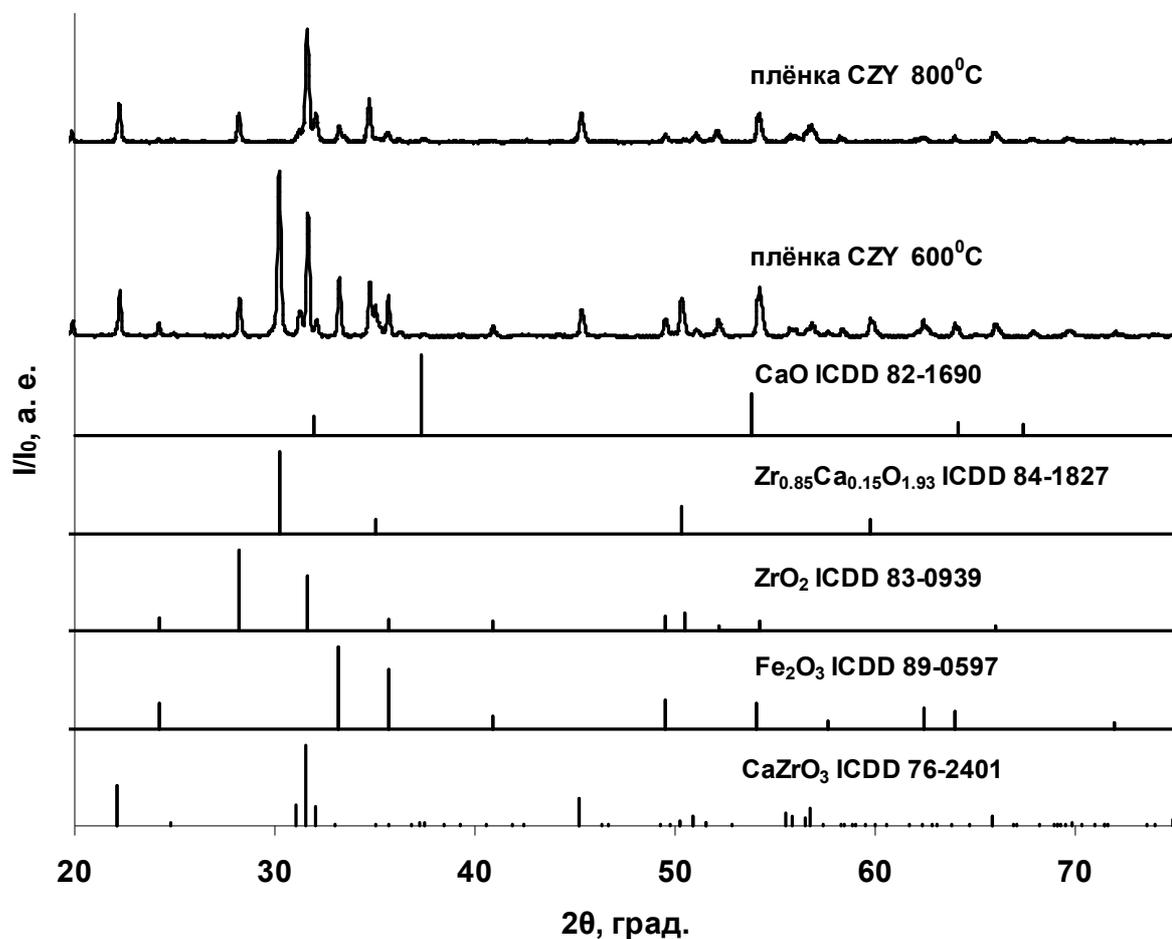


Рисунок 4.2.10. Рентгенограммы плёнки CZY на композите $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CZS}$ после послойных отжигов при 600 и 800°C и синтеза при 1000°C на воздухе, снятые в стандартном режиме.

Данные РФА согласуются с результатами элементного анализа поверхности пленки. Пленка, полученная на композите $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CZS}$ при температуре послойных отжигов 800°C, содержит зерна темной фазы размером до 2 мкм и мелкие зерна серого и светло-серого цвета размером около 300 нм (рисунок 4.2.11). По данным элементного анализа тёмная фаза – оксид железа, мелкие светлые зерна соответствуют цирконату кальция, более темные мелкие зерна – оксиду циркония.

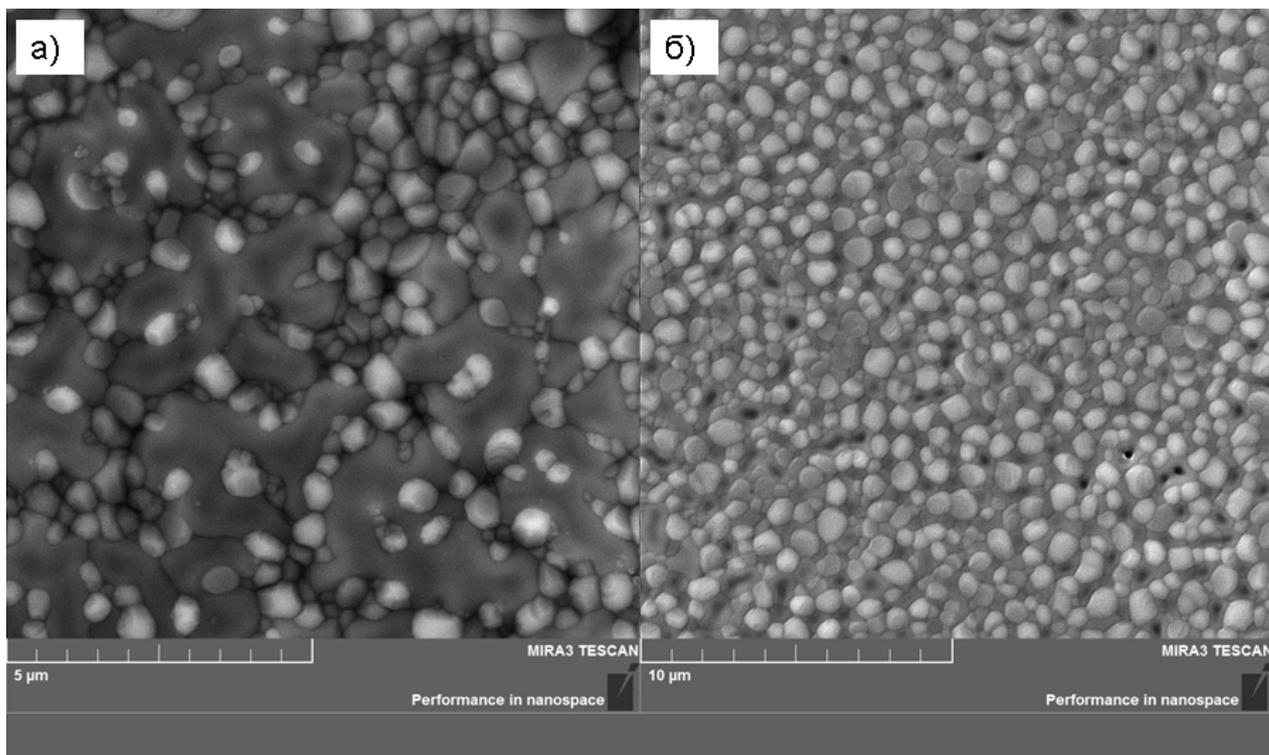


Рисунок 4.2.11. Микрофотография поверхности плёнки CZY на композите $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CZS}$, режим вторичных электронов (SE): а) увеличение в 20 тыс. раз, б) увеличение в 10 тыс. раз.

Таким образом, полученная с помощью химической растворной технологии пленка цирконата кальция на композите $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CZS}$, является неоднородной и содержит большое количество оксида железа в результате диффузии ионов железа из подложки в плёнку. Композит $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CZS}$ не рекомендуется использовать в качестве подложки для плёнок электролита на основе цирконата кальция.

4.2.6. Плёнка на композите NiO-CZS

Оксид никеля NiO обладает высокой температурой плавления ($T_{\text{пл}} = 1984^\circ\text{C}$ [163]), поэтому послойные отжиги плёнок на композите NiO-CZS после каждого нанесения раствора проводили при более высоких температурах – 800 и 1000°C , а спекание пленки – при 1000°C в течение одного часа на воздухе.

Химическим методом осаждения из раствора солей на композитах с пористостью 23 % были получены пленки толщиной 2 и 4 мкм путем 20- и 30-кратного нанесения. Кроме того, пленки CZY на композите NiO-CZS были получены модифицированным методом – из суспензии. Осаждение плёнок на пористых подложках из суспензий должно способствовать снижению риска взаимодействия между подложкой и плёнкой. Суспензии в отличие от плёнкообразующих растворов обладают большей вязкостью, они меньше впитываются в пористую подложку, быстрее формируют сплошное покрытие на поверхности.

Для получения плёнок CZY модифицированным методом проводили 4-х кратное нанесение суспензии с последующим 4-х кратным нанесением исходного раствора солей для «залечивания» микро- и нанодефектов – трещин и пор. После каждого нанесения проводили термообработку при 1000°C в течение 1 часа.

Согласно данным РФА плёнки, синтезированные из растворов при 800 и при 1000°C, а также из суспензии, являются однофазными. Присутствие линий NiO обусловлено откликом подложки (рисунок 4.2.12).

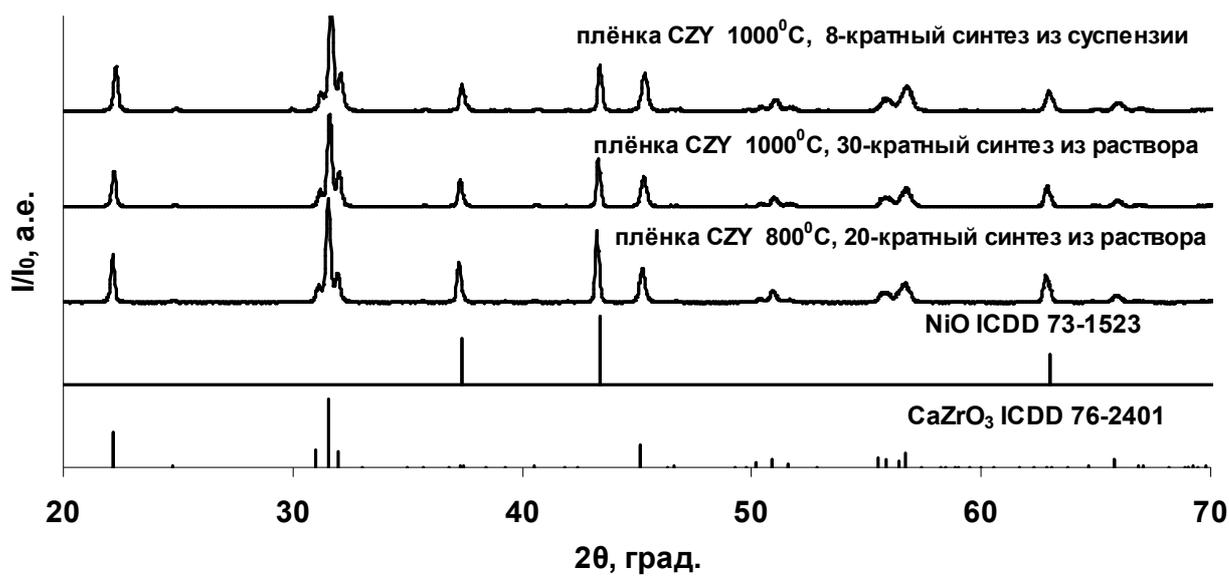


Рисунок 4.2.12. Рентгенограммы плёнки CZY на композите NiO-CZS, снятые в стандартном режиме: внизу – плёнка из раствора после послойных отжигов при 800 и синтезе при 1000°C; по середине – плёнка из раствора после синтеза при 1000°C; вверху – плёнка из суспензии после синтеза 1000°C на воздухе.

Согласно данным СЭМ, поверхность плёнки CZY после послойных отжигов при 800°C является однородной, обладает мелкозернистой структурой с размером зерна 100-150 нм (рисунок 4.2.13 а, б); в большом количестве присутствуют наноразмерные поры. На изображениях шлифа поперечного сечения «плёнка CZY/NiO-CZS» также можно видеть нанопористую структуру пленки (рисунок 4.2.13 в, г). Участки, отмеченные точками 1-3, соответствуют оксиду никеля, а точками 4-6 – цирконату кальция (рисунок 4.2.13 в). Микротрещины (рисунок 4.2.13 а), образующиеся при нанесении первых слоев пленки, а также нанопоры, имеющиеся в каждом слое, «залечиваются» при многократном нанесении плёнки. Как можно видеть из рисунка 4.2.13 в, г, толщина пленки составляет около 2 мкм (20-кратное нанесение раствора).

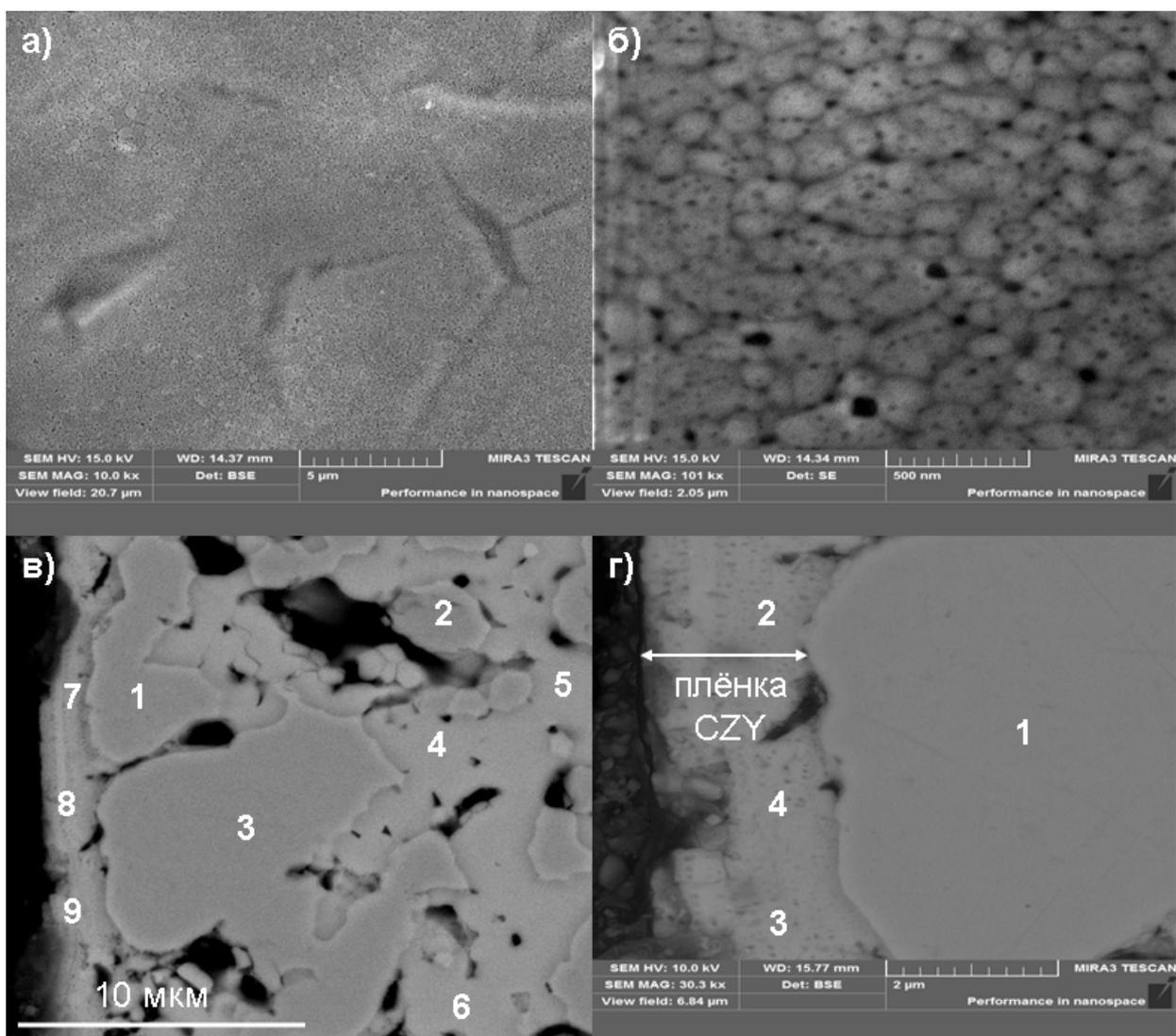


Рисунок 4.2.13. Микрофотографии пленки CZY на композите NiO-CZS после послойных отжигов при 800°C: а, б – поверхность плёнки; в, г – поперечное сечение образца «пленка CZY/ NiO-CZS».

После послойных отжигов при более высокой температуре – 1000°C – размер зерна увеличивается до 200-400 нм, при этом пленка выглядит более плотной (рисунок 4.2.14 а, б), а её толщина составляет около 4 мкм (30-кратное нанесение раствора) (рисунок 4.2.14 в).

На рисунке 4.2.15 приведены микрофотографии плёнки CZY, полученной из суспензии. Пленка имеет плотную зернистую структуру (рисунок 4.2.15 а), а её толщина составляет около 2 мкм (рисунок 4.2.15 б). Таким образом, использование модифицированного растворного метода позволило сократить число нанесений жидкофазного прекурсора с 20 до 8 раз для получения пленки толщиной 2 мкм.

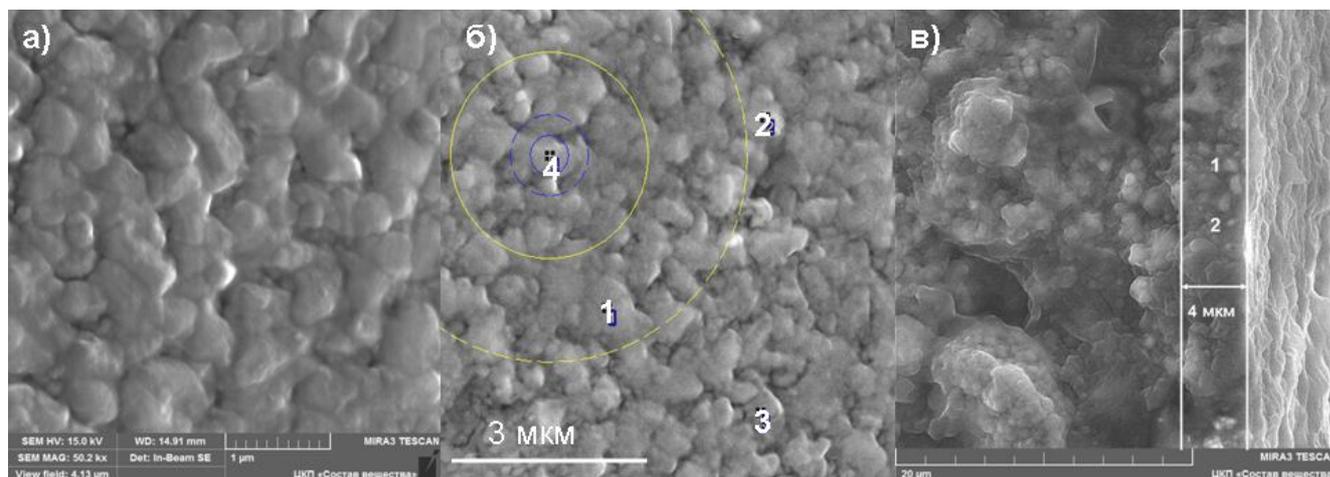


Рисунок 4.2.14. Микрофотографии пленки CZY на композите NiO-CZS после послойных отжигов при 1000°C: а, б – поверхность плёнки CZY; в – поперечное сечение образца «пленка CZY/ NiO-CZS».

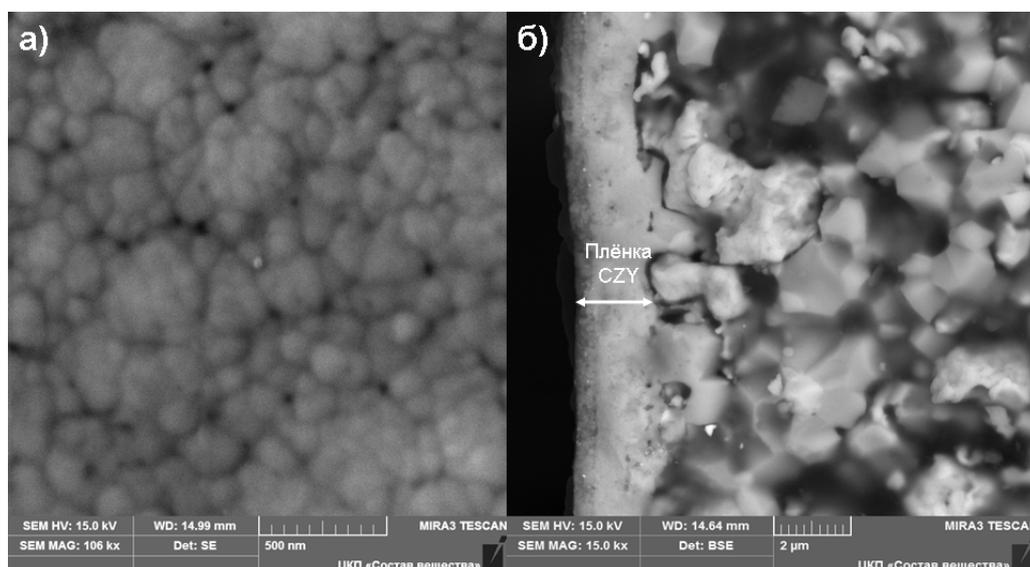


Рисунок 4.2.15. Микрофотографии пленки CZY на композите NiO-CZS, полученной из суспензии: а – поверхность плёнки; б – поперечное сечение образца «пленка CZY/ NiO-CZS».

Элементный состав пленок CZY на композитах NiO-CZS был изучен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Данные, полученные с поверхности плёнки, показали, что при послойных отжигах при 800°C никель в пленке отсутствует (рисунок 4.2.13 б). Однако на поверхности плёнок толщиной 2 и 4 мкм, синтезированных при более высокой температуре – 1000°C (рисунок 4.2.14 б и 4.2.15 а), был обнаружен никель в количестве 0.6 и 1.5 ат. % соответственно.

В работе проводились исследования газопроницаемости плёнки CZY толщиной 2 – 4 мкм на подложках NiO-CZS. Газопроницаемость подложки NiO-CZS до нанесения плёнки

составляла $4.6 \cdot 10^{-3}$ мкм², а после нанесения пленки толщиной 2 – 4 мкм снижалась до нуля, что указывает на высокую газоплотность пленки.

Таким образом, по совокупности данных РФА, СЭМ, элементного анализа и газопроницаемости можно заключить, что пленки CZY, полученные химическим раствором методом на пористом композите NiO-CZS, являются однофазными, гомогенными и газоплотными. Плёнки, синтезированные при 1000°C, содержат никель вследствие диффузионного взаимодействия с подложкой, что может повлиять на электрические свойства пленочного электролита.

4.2.7. Плёнка на композите Pd-CZY

Пленки CZY наносили из раствора солей путем многократного окунаения (20 нанесений) подложки с последующим синтезом при 1000°C (1 час) на воздухе. На рентгенограмме пленки наблюдаются рефлексы CaZrO₃, Pd и CaPd₃O₄ (рисунок 4.2.16).

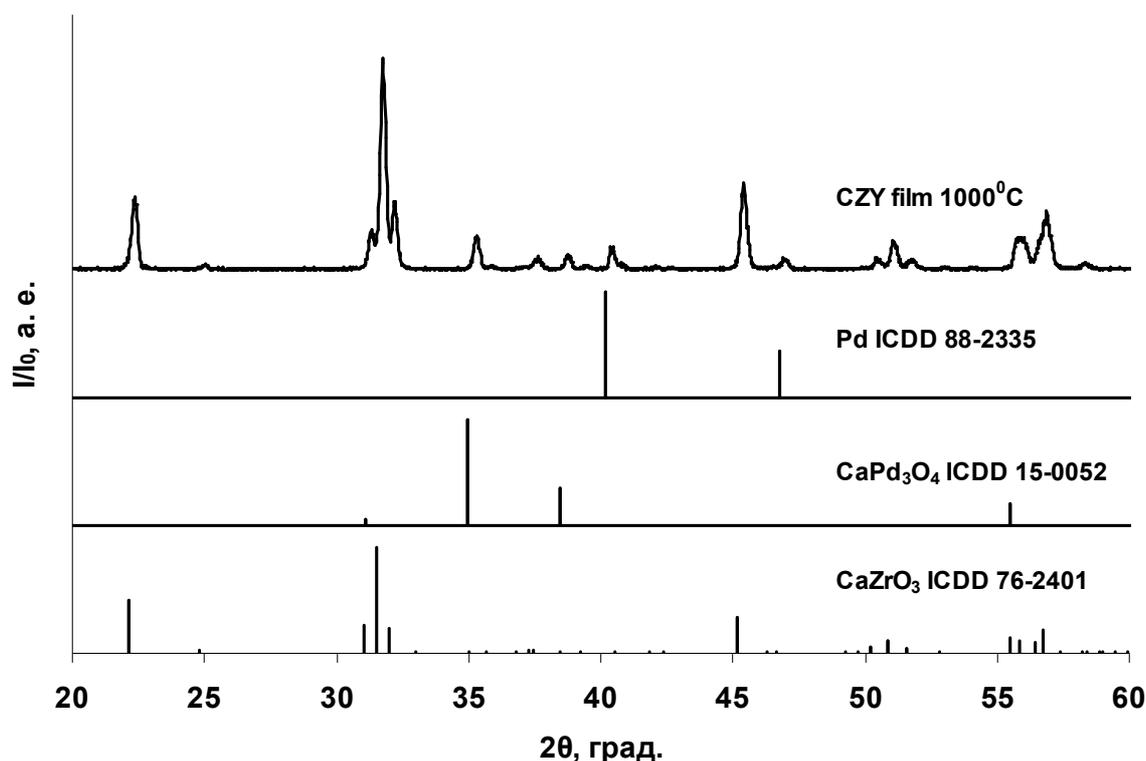


Рисунок 4.2.16. Рентгенограмма плёнки CZY на Pd-CZY, снятая в стандартном режиме, после синтеза при 1000°C.

Присутствие линий CaPd₃O₄ указывает на взаимодействие цирконата кальция с палладием при совместном отжиге на воздухе, что наблюдалось также при синтезе композита Pd-CZY (рисунок 3.2.12). Микрофотография поверхности плёнки, полученная методом СЭМ,

представлена на рисунке 4.2.17 (а). Изображение шлифа поперечного сечения представлено на рисунке 4.2.17 б.

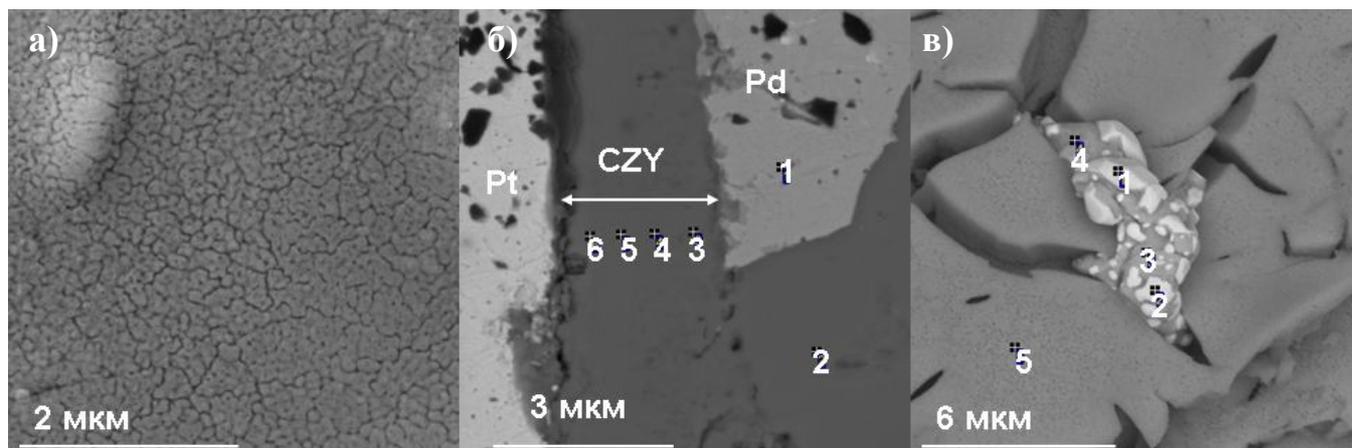


Рисунок 4.2.17. Микрофотографии плёнки CZY на композите Pd-CZY: а) поверхность плёнки, б) поперечное сечение образца Pt|CZY|Pd-CZY, в) палладий, проникающий на поверхность плёнки.

Согласно данным энергодисперсионной спектроскопии, палладий отсутствует в плёнке (точки 3, 4, 5, 6, рисунок 4.2.17 б). Поскольку в композите Pd-CZY между палладием и цирконатом кальция образуется CaPd_3O_4 (рисунок 3.2.13 б), то на границе между пленкой и палладием из подложки также присутствует фаза CaPd_3O_4 (рисунок 4.2.17 б).

Несмотря на то, что пленка имеет достаточную толщину и в ее составе не обнаружен палладий, сопротивление образца Pt|Pd-CZY|CZY|Pt (плёнка CZY на подложке Pd-CZY, а с двух сторон платиновые электроды, припечённые при 1000°C), измеренное при комнатной температуре в поперечном направлении тестером-мультиметром М-890, близко к нулю. Более тщательное исследование поверхности пленки показало (рисунок 4.2.17 в), что в отдельных трещинах, имеющихся в пленке, наблюдается как бы проникший изнутри сплав, содержащий, по данным энергодисперсионной спектроскопии, палладий и платину. Светлые участки состоят в основном из платины, более темные – из палладия. По-видимому, палладий, имеющий сравнительно низкую температуру плавления (1555°C) [165], проникает в пленку через микротрещины, образуя проводящие «мостики». Наличие платины обусловлено её присутствием в порошке палладия. По данным эмиссионного спектрального анализа было обнаружено 0.21 масс. % платины. Таким образом, использование Pd-содержащих несущих электродов для пленочных электролитов представляется невозможным из-за особенностей поведения палладия.

Характеристики плёнки CZY в зависимости от материала подложки, режимов нанесения и синтеза плёнки приведены в таблице 4.2.1. Установлено, что среди рассматриваемых материалов несущих электродов, композит Ni-CZS и STF могут быть использованы в контакте с плёночным электролитом CZY. Следует отметить, что использование суспензий для получения плотных пленок на пористых подложках позволяет сократить число нанесений.

Таблица 4.2.1. Характеристики плёнки CZY в зависимости от морфологии подложки и режима синтеза плёнки.

Состав подложки	Открытая пористость подложки, %	Кол-во нанесений прекурсора	Температура синтеза, °C	Длительность финальной термообработки, ч	Толщина плёнки, мкм	Взаимодействие с несущим электродом
STF	25	20	1000	1	3.0 ± 0.3	Не взаимодействует
CuO-CZS	5	20	Послойный 600 и 800 Финальный 1000	1	—	Взаимодействует
Fe ₂ O ₃ -CZS	25	20	Послойный 600 и 800 Финальный 1000	1	—	Взаимодействует
NiO-CZS	23	20	Послойный 800 Финальный 1000	1	2.0 ± 0.2	Не взаимодействует
		30	1000	1	4.0 ± 0.4	
		8	1000	1	2.0 ± 0.2	
Pd-CZY	28	20	1000	1	3.0 ± 0.3	Взаимодействует

4.3. Выводы по главе 4

Показано, что газоплотные плёнки электролита CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} на пористых несущих электродах могут быть получены химическим методом из растворов солей или из суспензий.

Установлено, что взаимодействие пленки CZY с материалом подложки, содержащим CuO и Fe₂O₃, при синтезе приводит к изменению элементного и фазового состава пленки. При синтезе пленки на композите с Pd на границе фаз образуется сложный оксид CaPd₃O₄; кроме

того, через палладий проникает в пленку по микродефектам, образуя проводящие «мостики». Плёнки $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, полученные на керамике STF и композите NiO-CZS являются однофазными, однако показано, что происходит диффузионное взаимодействие между пленкой электролита и подложкой.

Выявлено, что плёнка CZY на подложке STF содержит ионы подложки – Sr, Ti и Fe, концентрация которых снижается по мере удаления от границы с подложкой. Плёнки CZY, полученные на подложке NiO-CZS при 1000°C содержат никель, с увеличением толщины пленки концентрация никеля в приповерхностном слое пленки уменьшается. При снижении температуры послойных синтезов плёнки CZY до 800°C никель в плёнке не обнаружен.

На основе анализа совокупности данных РФА, СЭМ и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии сделано заключение, что перспективными материалами для использования в качестве несущих электродов для плёночного электролита CZY являются STF и композит Ni-CZS.

Глава 5. Электропроводность плёнок CZY, полученных на разных подложках

Исследования электропроводности плёнок CZY на подложках YSZ, STF и Ni-CZS проводили методом импеданс-спектроскопии в поперечном направлении плёнки. Для корректного разделения вкладов подложки и плёнки исследовали два типа электрохимических ячеек: с плёнкой – электрод|подложка|плёнка|электрод – и без плёнки – электрод|подложка|электрод.

5.1. Плёнка на монокристалле YSZ

Для исследований электропроводности плёнки CZY готовили две электрохимические ячейки: Ag|YSZ|Ag (ячейка без плёнки) и Ag|YSZ|CZY|Ag (ячейка с плёнкой CZY). Плёнку CZY на монокристалле YSZ получали окунанием подложки в плёнообразующий раствор; плёнка наносилась с двух сторон подложки YSZ. Далее с одной из поверхностей подложки плёнку сошлифовывали с помощью алмазных паст. На пластину YSZ|CZY наносили серебряные электроды, которые припекали при 700°C на воздухе.

Измерения спектров импеданса проводили в атмосферах с разной влажностью. Сухую атмосферу ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 40$ Па) задавали циркуляцией воздуха через колонку с цеолитами по замкнутому контуру. Влажную атмосферу создавали циркуляцией газового потока через барботёр с водой при фиксированной температуре – 0° и 20° ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 610$ и 2340 Па соответственно). Перед измерениями, для установления равновесия с газовой фазой, ячейки выдерживали в течение суток в заданной атмосфере. Сначала проводили измерения в сухом воздухе, затем при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 610$ и 2340 Па. В каждой атмосфере спектры были измерены в режиме охлаждения.

На рисунке 5.1.1 приведены импеданс-спектры ячеек с плёнкой и без плёнки при 350°C в сухом воздухе ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 40$ Па). Видно, что годографы импеданса ячейки без плёнки состоят из двух частей: фрагментов высокочастотной и низкочастотной полуокружностей. Обработка спектров была основана на эквивалентной схеме, включающей два последовательно соединённых RQ-элемента (R – сопротивление, Q – элемент постоянной фазы). Высокочастотный процесс с ёмкостью 10^{-10} Ф/см², очевидно, соответствует объёму зерен YSZ. Сопротивление, связанное с высокочастотной дугой, хорошо согласуется с сопротивлением YSZ [166]. Низкочастотная дуга с ёмкостью 10^{-5} Ф/см² соответствует поляризационному сопротивлению электрода [167].

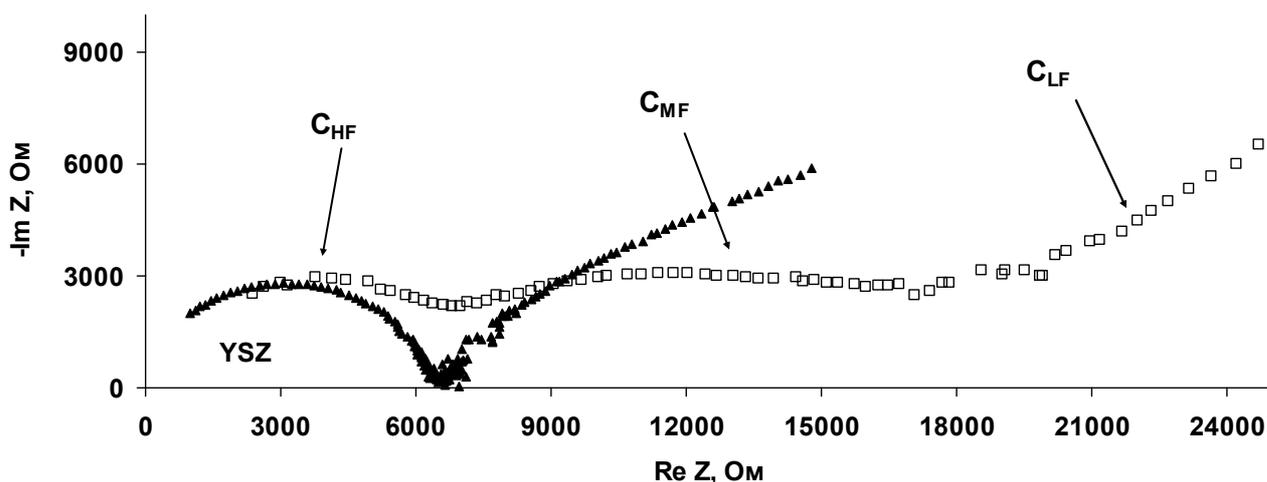


Рисунок 5.1.1. Импеданс-спектр для плёнки $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ на подложке YSZ при 350°C в сухом ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 40$ Па) воздухе. Спектр ячейки без плёнки представлен для сравнения. Подписи R_{HF} , R_{MF} и R_{LF} соответствуют трём процессам в электрохимической ячейке $\text{Ag}|\text{YSZ}|\text{CZY}|\text{Ag}$: высокочастотный, среднечастотный и низкочастотный соответственно.

Спектры импеданса ячейки $\text{Ag}|\text{YSZ}|\text{CZY}|\text{Ag}$ (рисунок 5.1.1) состоят из трёх участков: часть высокочастотной полуокружности (C_{HF}), среднечастотная дуга (C_{MF}) и часть низкочастотной дуги (C_{LF}). Значения ёмкостей для высокочастотного и низкочастотного процессов ячейки $\text{Ag}|\text{YSZ}|\text{CZY}|\text{Ag}$ близки к приведённым для ячейки $\text{Ag}|\text{YSZ}|\text{Ag}$. Поэтому мы полагаем, что высокочастотный процесс можно связать с сопротивлением монокристаллической подложки YSZ, а низкочастотный процесс – с поляризационным сопротивлением электродов.

Учитывая величину характерной емкости среднечастотной дуги – 10^{-8} Ф/см², можно предположить, что она связана с сопротивлением границ зерен в пленке и/или межфазной границы подложка/пленка [155]. Для выяснения природы среднечастотного процесса в работе были проведены импедансные измерения в условиях внешней постоянноточковой поляризации. Измерения проводились при температурах $350\text{--}600^\circ\text{C}$ и $p_{\text{H}_2\text{O}} = 40$ Па.

Очевидно, что суммарный отклик межзеренных границ на внешнюю поляризацию должен быть нулевым, в то время как отклик межфазной границы должен быть несимметричным по отношению к направлению внешнего поля и чувствителен к величине поляризации. На рисунке 5.1.2 приведены спектры импеданса для плёнки $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ на подложке YSZ при 350°C в сухом воздухе при внешней поляризации (знак «-» на пленке, «+» на подложке). Можно видеть, что внешняя поляризация не влияет на высокочастотную часть годографа (отклик монокристалла YSZ), но влияет на среднечастотную и низкочастотную дугу. С увеличением поляризации до 300 мВ сопротивление, связанное со среднечастотной дугой, уменьшается до состояния насыщения, после чего увеличение поляризации не приводит к

изменению сопротивления. Можно полагать, что сопротивление, соответствующее состоянию насыщения, является сопротивлением межзеренных границ в пленке, а разность сопротивлений при нулевой внешней поляризации и после достижения насыщения равна сопротивлению межфазной границы подложка/пленка [155].

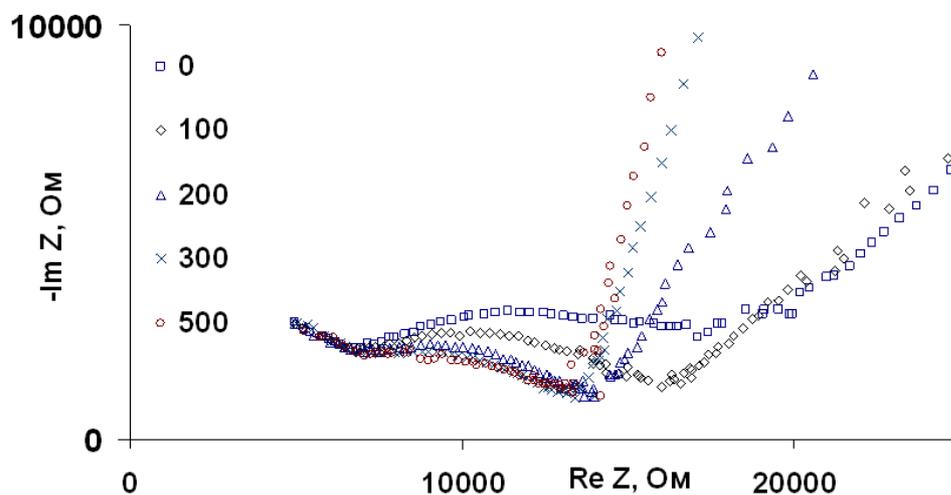


Рисунок 5.1.2. Спектры импеданса ячейки Ag|YSZ|CZY|Ag при 350°C в сухом воздухе ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 40$ Па) в условиях внешней поляризации. Подписи на рисунке приведены в мВ.

Таким образом, вклад объема плёнки CZY в импеданс ячейки Ag|YSZ|CZY|Ag пренебрежимо мал на фоне омического сопротивления подложки, а отклик межзеренных границ сравнительно велик из-за мелкозернистой структуры пленки.

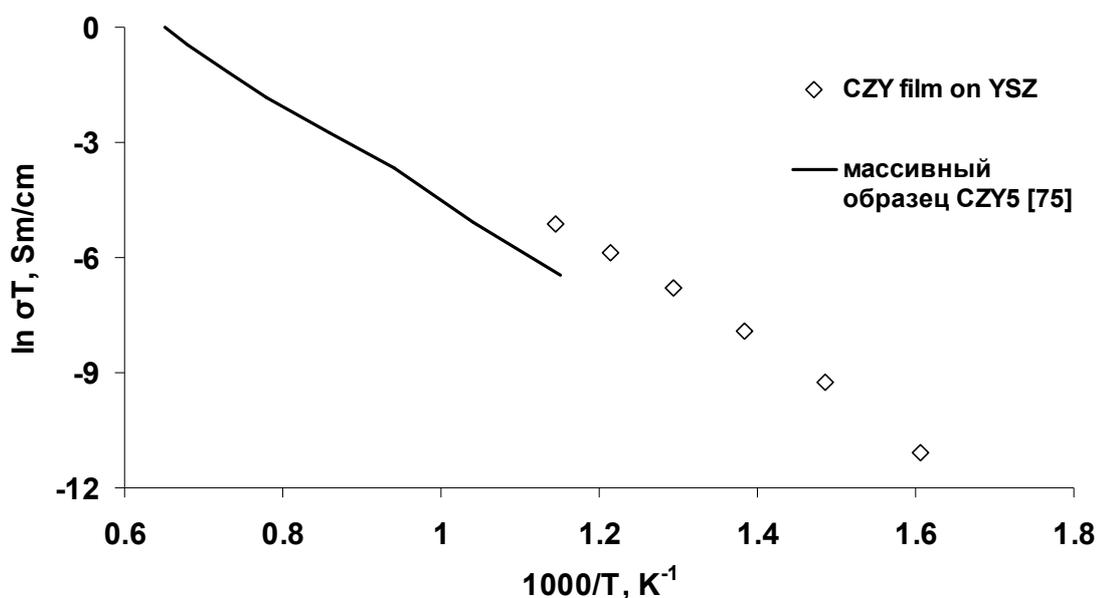


Рисунок 5.1.3. Температурная зависимость проводимости плёнки CZY на монокристалле YSZ в сухом воздухе ($p_{\text{H}_2\text{O}}=610$ Па). Данные для проводимости керамического образца $\text{CaZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (CZY5), измеренные в атмосфере аргона (98 % Ar + 1 % O_2 + 1 % H_2O), представлены для сравнения [75].

На рисунке 5.1.3 видно, что температурная зависимость проводимости плёнки CZY в сухом воздухе ($p_{\text{H}_2\text{O}}=40$ Па) является линейной и близка к температурной зависимости проводимости керамики $\text{CaZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (CZY5) [75]. Значение энергии активации проводимости плёнки CZY на подложке YSZ составляет 107 кДж/моль и хорошо согласуется с литературными данными, рассчитанными из работы [75] для керамики (CZY5), измеренной в атмосфере аргона (98 % Ar + 1 % O_2 + 1 % H_2O). Рассчитанное по данным работы [75] значение энергии активации проводимости керамики CZY5 составляет 102 кДж/моль.

5.2. Плёнка на STF

Для измерения проводимости плёнки CZY на несущем электроде STF готовили электрохимическую ячейку Pt|STF|CZY|Pt. Платиновые электроды наносили методом окрашивания платиновой пасты и припекали при 1000°C на воздухе. Измерения проводили при температуре 30- 700°C при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 40$ Па.

Спектры импеданса ячейки Pt|STF|CZY|Pt в исследуемом интервале температур представляют собой комбинацию двух полуокружностей – деформированной полуокружности большого радиуса при высоких частотах, и полуокружности малого радиуса при низких частотах. Для иллюстрации на рисунке 5.2.1 приведены спектры импеданса ячейки Pt|STF|CZY|Pt при температурах 400- 500°C .

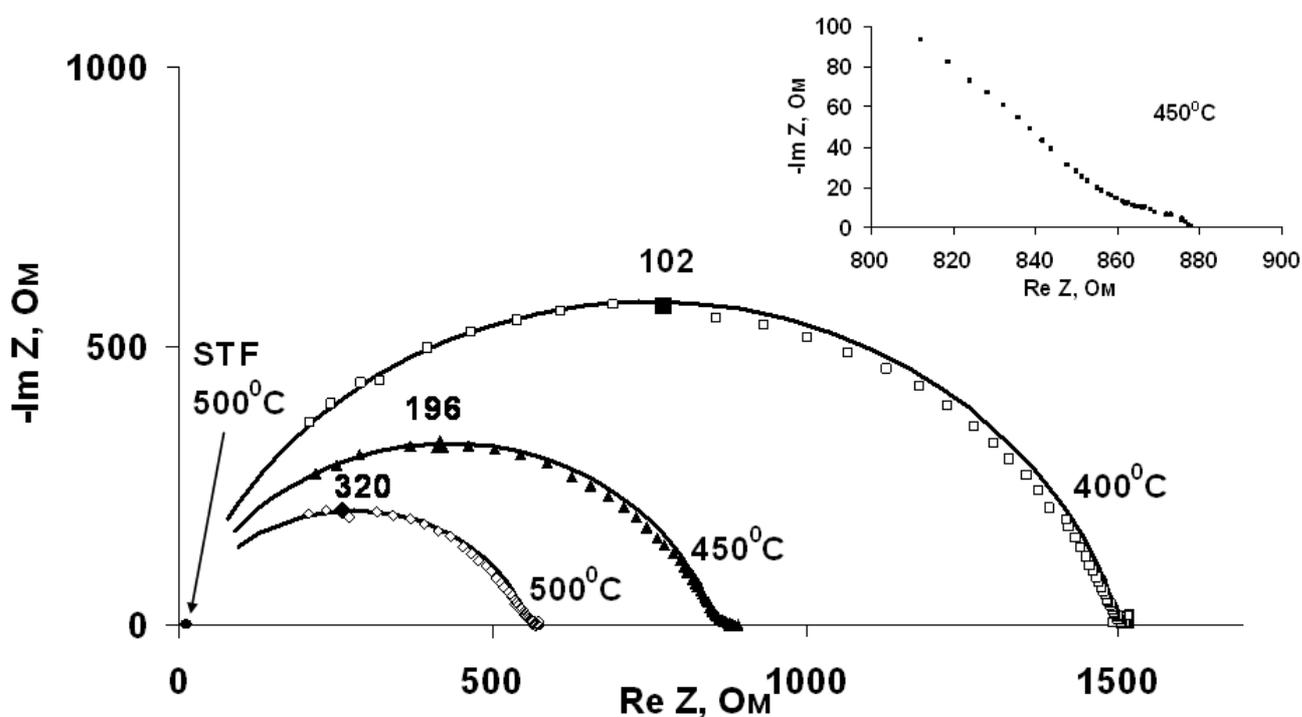


Рисунок 5.2.1. Спектры импеданса ячейки Pt|STF|CZY|Pt. Числа возле полуокружностей обозначают частоту в кГц. На врезке приведён низкочастотный процесс при 450°C .

На рисунке 5.2.1 представлен также импеданс ячейки Pt|STF|Pt при температуре 500°C. Из сравнения спектров ячейки без пленки и ячейки с пленкой можно видеть, что вклад подложки STF в импеданс ячейки с плёнкой Pt|STF|CZY|Pt очень мал.

Высокочастотный полукруг соответствует релаксационным процессам в оксиде CZY, низкочастотный – процессам на границах с электродами, STF|CZY и CZY|Pt. В пользу такой интерпретации свидетельствует тот факт, что с увеличением температуры наблюдается значительное уменьшение высокочастотной полуокружности, характерное для активационных процессов, а низкочастотная полуокружность меняется незначительно, что может быть обусловлено сравнительно малой энергией активации процессов, протекающих на границе с электродом [157].

Спектр импеданса для ячейки Pt|CZY|STF|Pt обрабатывали с помощью программы Equivalent Circuits [137, 138] на основе эквивалентной схемы, включающей два последовательно соединенных элемента RQ, где RQ – параллельно соединенные сопротивление R и элемент постоянной фазы Q. Элемент постоянной фазы Q использовали вместо ёмкости для более корректного описания спектров импеданса [157]. Можно видеть, что расчётные спектры, представленные сплошными линиями на рисунке 5.2.1, хорошо описывают экспериментальные данные.

Применяя параметры Q и n, определенные с помощью программы Equivalent Circuits, рассчитывали характеристическую ёмкость C по следующей формуле:

$$C = Q \cdot \omega_{max}^{n-1}, \quad (5.2.1)$$

где ω_{max} – частота, соответствующая максимуму полуокружности, n – показатель степени, определяющий характер частотной зависимости, отклонение от 1 характеризует степень неидеальности конденсатора [157].

Известно, что для плотной керамики на основе CaZrO₃ с размером зерна несколько мкм типичное значение емкости дуги, связанной с объемом зерна, составляет 10⁻¹¹ Ф/см² [75]. Такой же порядок имеет емкость монокристалла YSZ [152]. Полученные значения емкости для высокочастотной полуокружности спектров импеданса ячейки Pt|CZY|STF|Pt на порядок превышают указанную величину, составляя 10⁻¹⁰ Ф/см². Такая величина ёмкости близка к характерной емкости межзеренных границ в керамике – 10⁻¹⁰ - 10⁻⁸ Ф/см² [167]. Этот факт можно объяснить следующим образом.

Для хорошо спеченной керамики размер зерна d составляет несколько микрометров, а в мелкозернистой пленке CZY – 0.1-0.15 мкм. Согласно формуле для емкости плоского конденсатора (уравнение 5.2.2) с уменьшением расстояния между пластинами конденсатора емкость возрастает:

$$C = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot S}{d}, \quad (5.2.2)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость среды, ε_0 – электрическая постоянная, S – площадь пластин конденсатора, d – расстояние между пластинами конденсатора. Применительно к поликристаллическим образцам d соответствует размеру зерна. Поэтому уменьшение размера зерна на порядок влечет пропорциональное увеличение емкости.

В крупнокристаллической керамике размер зерна на несколько порядков превышает толщину межзеренных границ (рисунок 5.2.2), поэтому отклики границ и объема зерен в керамики имеют емкости, отличающиеся на несколько порядков, и хорошо разрешаются на годографах импеданса. В мелкозернистой пленке емкости объема и границ сближаются, в связи с чем их отклики на годографах могут перекрываться.

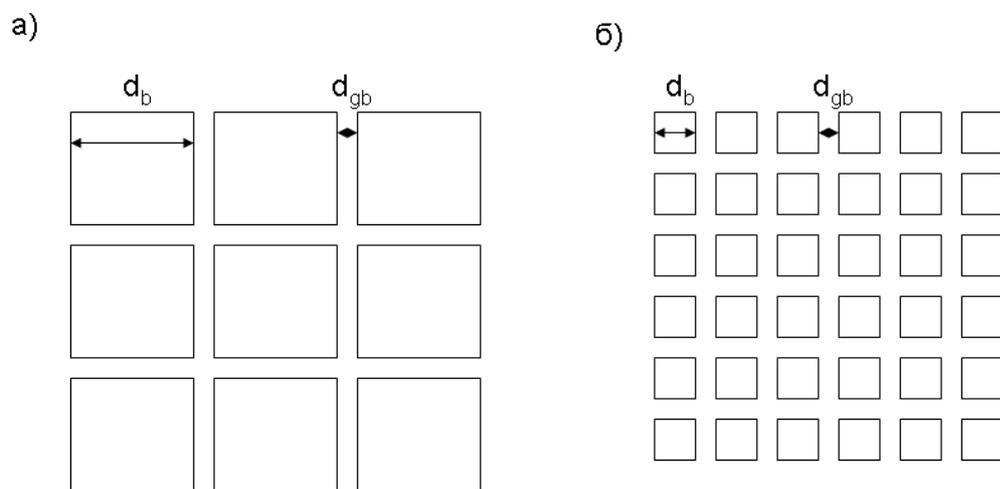


Рисунок 5.2.2. Схематичное изображение поликристаллов с большим (а) и малым (б) зерном.

Таким образом, наблюдаемая на рисунке 5.2.1 высокочастотная полуокружность обусловлена откликами, как объема, так и границ зерен пленки CZY, а связанное с ней сопротивление соответствует общему сопротивлению пленки.

Для разделения вкладов межзеренного и объемного сопротивления пленки CZY из данных электрохимической импедансной спектроскопии был применен метод распределения времен релаксации (DRT – distribution of relaxation times). Этот метод трансформирует данные импеданса, являющиеся функцией частоты, в распределение времен релаксации, что позволяет разделить отклики компонент системы с близкими характерными частотами.

Результаты DRT анализа данных импеданса для пленки CZY на подложке STF при температуре 150°C представлены на рисунке 5.2.3 а. Можно видеть 2 пика на кривой DRT – слабый высокочастотный пик соответствует объемному сопротивлению пленки, интенсивный

низкочастотный максимум обусловлен сопротивлением границ зерен. Для сравнения, на рисунке 5.2.3 б приведена кривая DRT для ячейки Pt|STF|Pt без пленки; можно видеть, что отклики подложки и пленки не перекрываются. Таким образом, DRT анализ подтвердил, что сопротивление мелкозернистой пленки CZY определяется межзеренными границами.

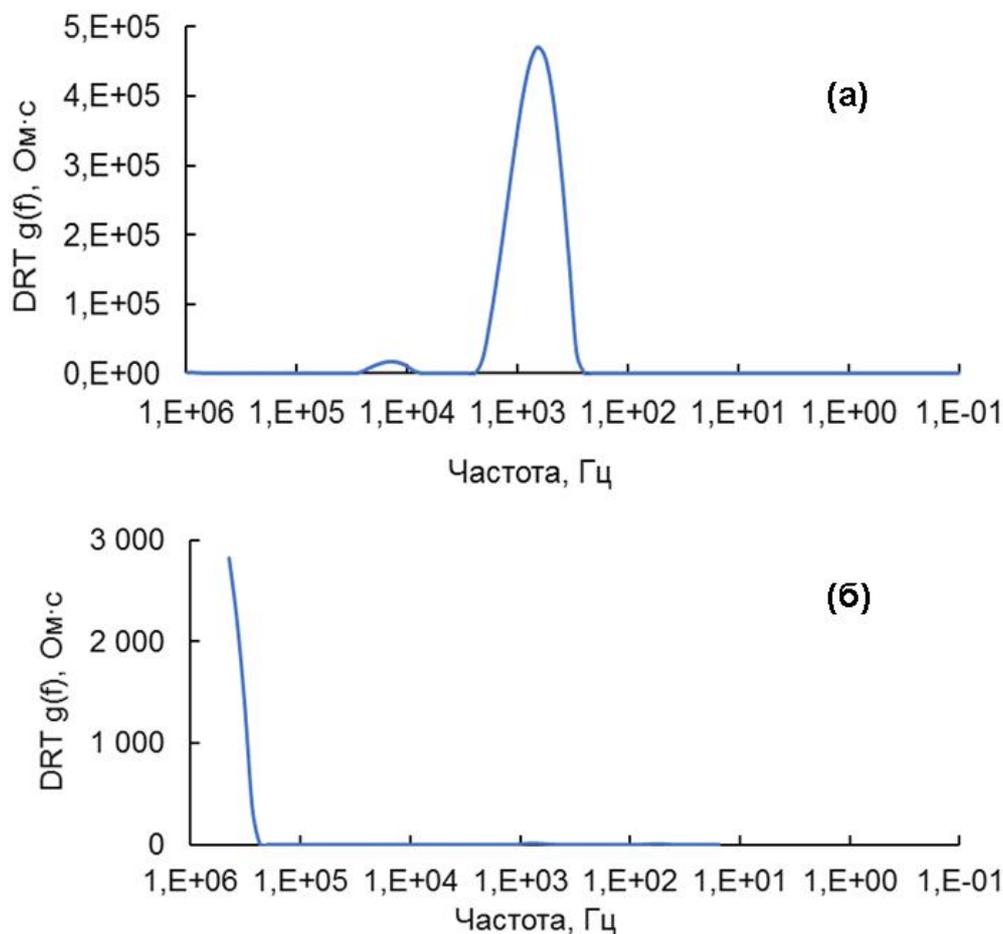


Рисунок 5.2.3. Кривые DRT для ячеек (а) Pt|CZY|STF|Pt, (б) Pt|STF|Pt при температуре 150°C.

Из рисунка 5.2.4 видно, что температурные зависимости проводимости плёнки (общая, объём и границы) близки к линейным. Энергия активации проводимости плёнки, рассчитанная из представленных на рисунке 5.2.4 данных, составляет 55 кДж/моль, что существенно меньше энергии активации для пленок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, осажденных на монокристаллах YSZ (107 кДж/моль, рисунок 5.1.3), и массивного керамического образца $\text{CaZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (102 кДж/моль [168, 76, 75]). Известно, что в поликристаллических цирконатах щелочноземельных элементов проводимость лимитируется сравнительно низкой проводимостью границ зерен, имеющей высокую энергию активации по сравнению с объемной проводимостью [19, 20, 157, 169]. Как показали результаты элементного анализа, при синтезе пленки CZY на STF ионы подложки

диффундируют в пленку. Вероятно, сегрегация примесных катионов на границах зерен приводит к уменьшению энергии активации зернограничной проводимости. Катионы стронция, титана и железа могут растворяться в решетке цирконата кальция, что будет приводить к изменению проводимости пленки. Важно, чтобы при этом в плёнке не появлялась значительная электронная проводимость.

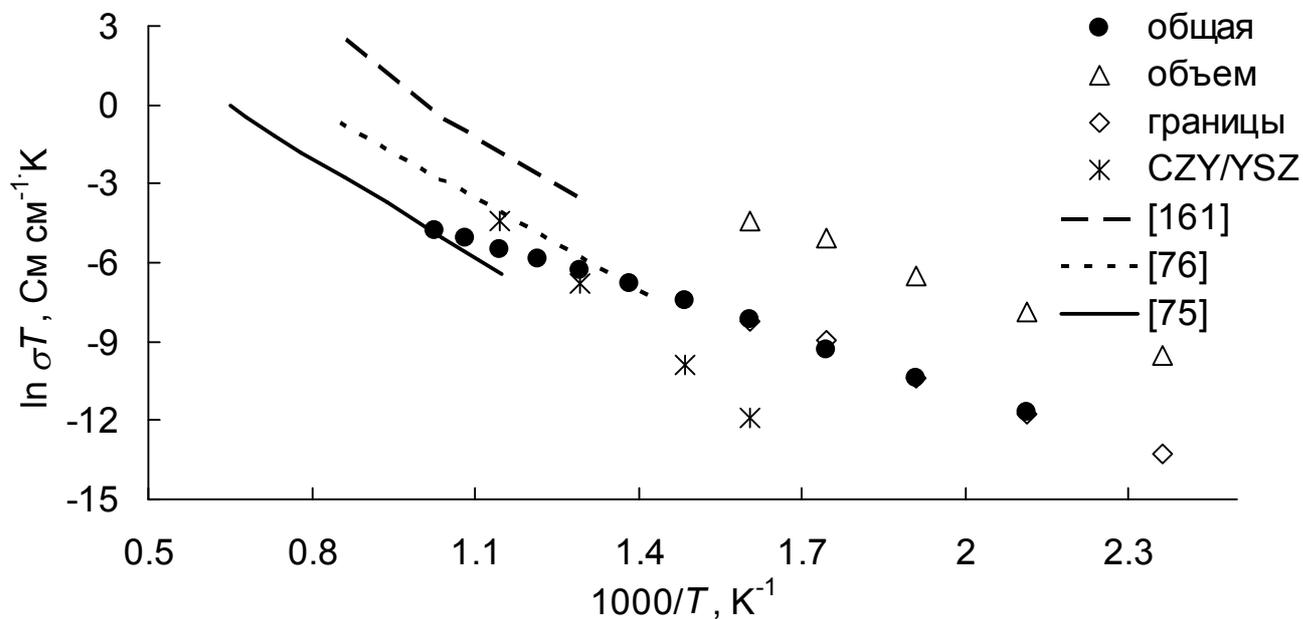


Рисунок 5.2.4. Температурная зависимость электропроводности плёнки CZY и массивных керамических образцов [168, 76, 75].

Для определения природы проводимости в плёнке CZY на подложке STF, в работе [170] определяли числа переноса методом ЭДС. Исследования проводили на кислородной концентрационной ячейке $pO_2(1), Pt|STF|SZY|Pt, pO_2(2)$ при фиксированном pH_2O , равном 610 Па, $pO_2(1) = 0.21$ атм, $pO_2(2) \sim 10^{-14} - 10^{-16}$ атм. Было показано, что числа переноса ионов в пленке CZY толщиной 6 мкм, осажденной на пористом несущем электроде STF, при температурах 500-600°C близки к единице (0.93-0.97, рисунок 5.2.5).

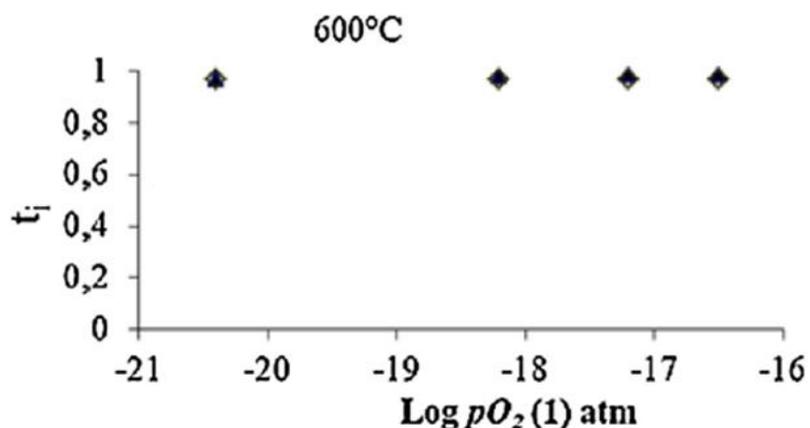


Рисунок 5.2.5. Зависимости чисел переноса в плёнке CZY от pO_2 при 600°C [170].

Таким образом, установлено, что диффузия ионов подложки STF в плёнку не приводит к существенному росту вклада электронной проводимости в плёнке CZY, но приводит к существенному изменению энергии активации проводимости за счёт диффузии катионов подложки.

5.3. Плёнка на композите Ni-CZS

Исследование электропроводности пленки проводили в электрохимической ячейке Pt|Ni-CZS|CZY|Pt с пленочным электролитом толщиной 2 мкм (20-кратное нанесение из растворов солей), полученным при послойных отжигах при 800°C (финальный 1000°C). Измерения проводили при температурах 450-700°C в атмосфере водорода. Переход из окислительной атмосферы в восстановительную осуществляли по следующей схеме: ячейку нагревали до 700°C на воздухе, затем продували аргоном в течение 1 часа, затем смесью аргона с водородом в соотношении 1:1 в течение 2 часов, после чего подавали влажный водород. Водород получали с помощью генератора водорода Кулон 6 (Россия). Влажность задавали циркуляцией водорода через барботёр, поддерживаемый при температуре 25°C ($p_{H_2O} = 3.17$ кПа).

Годографы импеданса ячейки Pt|Ni-CZS|CZY|Pt, измеренные в атмосфере влажного водорода при температурах 450-600°C, представляют собой суперпозицию двух полуокружностей, схематически показанных на рисунке 5.3.1. Высокочастотная полуокружность имеет емкость 10^{-9} Ф/см², что характерно для отклика границ зёрен электролита [167]. Так как пленка является мелкозернистой (рисунок 4.2.13 б), отклики объема и границ зерен могут перекрываться. В связи с этим высокочастотная полуокружность на спектрах импеданса сильно деформирована. Характеристическая емкость низкочастотного процесса имеет порядок 10^{-5} - 10^{-4} Ф/см², что типично для поляризационного сопротивления [167].

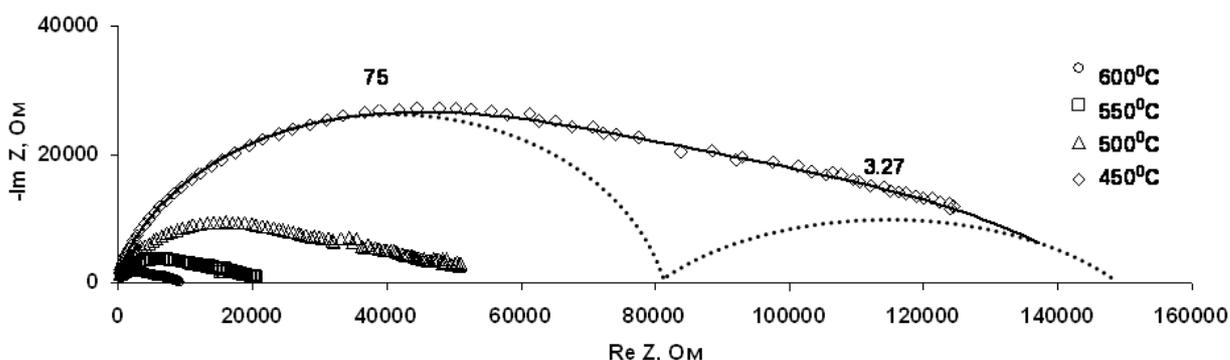


Рисунок 5.3.1. Годографы импеданса ячейки Pt|Ni-CZS|CZY|Pt в атмосфере водорода при температурах 450-600°C. Числа возле полуокружностей обозначают частоту в Гц.

Проводимость пленки CZY рассчитывали по формуле 3.4.1. Из рисунка 5.3.2 видно, что температурная зависимость проводимости пленки CZY на подложке Ni-CZS в координатах Аррениуса является линейной.

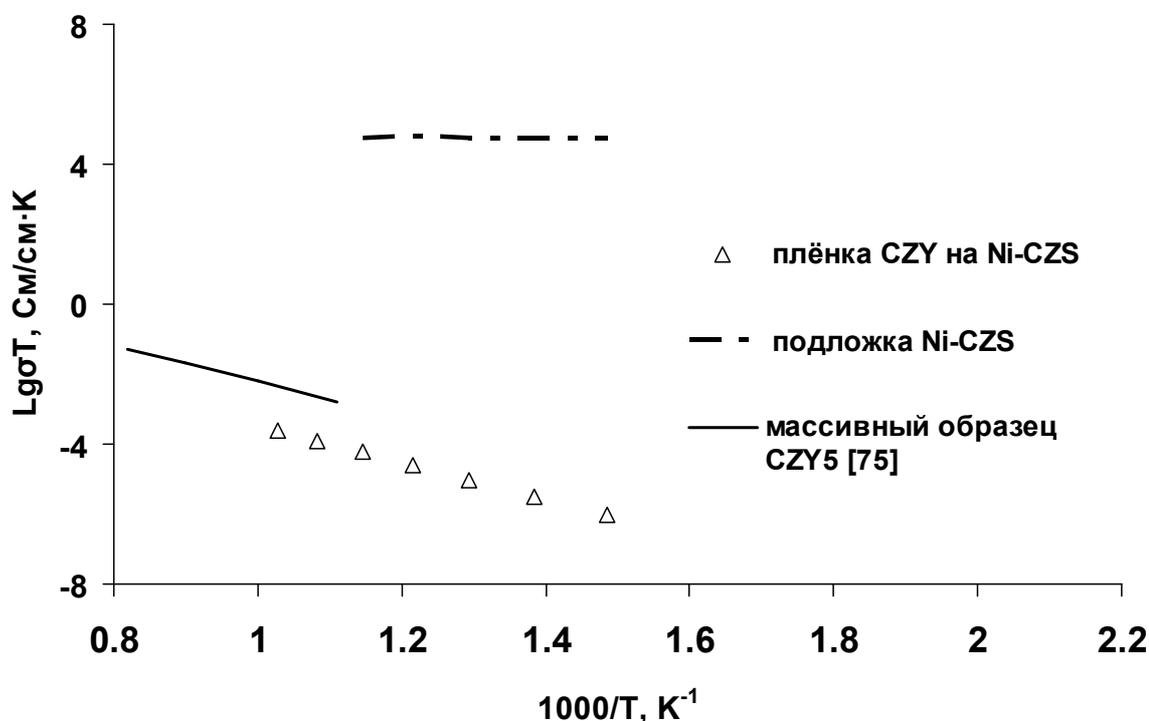


Рисунок 5.3.2. Температурная зависимость проводимости плёнки CZY на подложке Ni-CZS. Погрешность измерений не превышает размер символа.

Полученные значения проводимости пленки CZY несколько ниже значений проводимости для массивного образца CZY5 [75]. По всей вероятности, различие обусловлено мелкозернистой структурой и нанопористостью пленки, как было показано методом СЭМ (раздел 4.2.6), и связанным с этим высоким сопротивлением границ зерен. Энергия активации проводимости плёнки CZY на подложке Ni-CZS составляет 101 кДж/моль, что согласуется с данными для массивного образца CZY5 (102 кДж/моль [75]) и данными для плёнки на монокристалле YSZ (107 кДж/моль). Полученные данные позволяют заключить, что проводимость плёнки CZY на Ni-CZS обусловлена вкладом границ зёрен.

На рисунке 5.3.2 приведены данные проводимости подложки Ni-CZS во влажном водороде, полученные четырехзондовым методом. Можно видеть, что проводимость подложки носит безактивационный характер и составляет около 100 См/см, что на несколько порядков превышает проводимость пленки CZY. Таким образом, вклад подложки Ni-CZS в импеданс ячейки Pt|Ni-CZS|CZY|Pt пренебрежимо мал.

Как обсуждалось в разделе 4.2.6, пленка CZY, полученная на подложке NiO-CZS при послойных синтезах при 800°C, не содержит никель. После импедансных измерений в водороде был снова исследован элементный состав поверхности плёнки методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. В точке 1 и 2 (рисунок 5.3.3) был обнаружен никель с концентрацией 0.6 ат. %. По-видимому, восстановление NiO стимулирует диффузионные процессы.

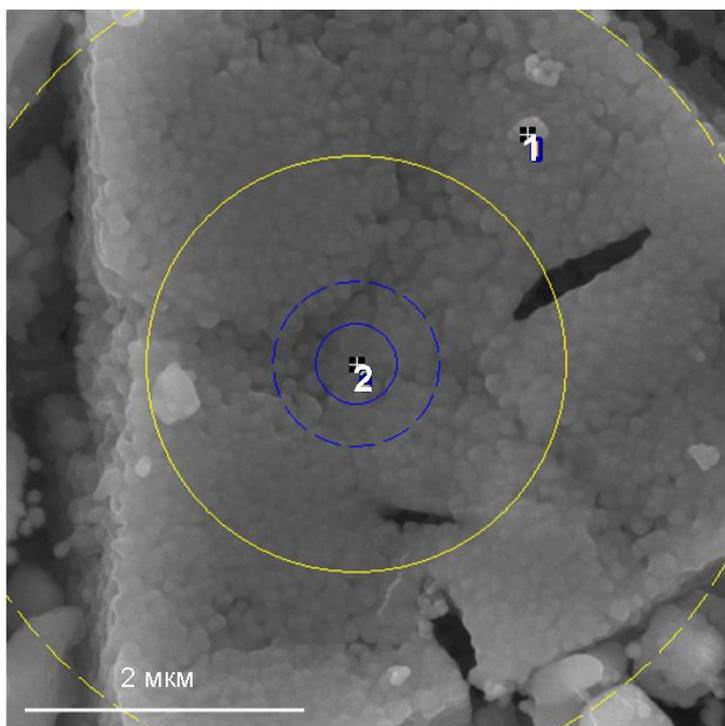


Рисунок 5.3.3. Микрофотография поверхности плёнки CZY на композите Ni-CZS после импедансных измерений в водороде.

Газопроницаемость плёнки CZY на подложке Ni-CZS после импедансных измерений в водороде увеличилась от 0 (до измерений) до $1.0 \cdot 10^{-5}$ мкм², что является следствием восстановления NiO и связанным с этим увеличением пористости подложки.

Сравнение проводимости плёнок CZY на разных подложках (рисунок 5.3.4) показывает, что плёнка на подложке YSZ имеет проводимость, близкую к литературным данным для керамического образца CZY5, а плёнка на подложке Ni-CZS уступает им по проводимости. Очевидно, это связано с мелкозернистой структурой и нанопористостью, которые характерны для пленки, полученной при послойных синтезах при 800°C. Плёнка CZY на подложке STF обладает наибольшей проводимостью и сравнительно низкой энергией активации. Снижение энергии активации проводимости плёнки CZY на подложке STF может быть связано с диффузией и сегрегацией катионов подложки на границах зерен в пленке. В плёнках на

подложках Ni-CZS также наблюдается диффузия никеля в плёнку, но она не оказывает заметного влияния на электропроводность плёнки CZY.

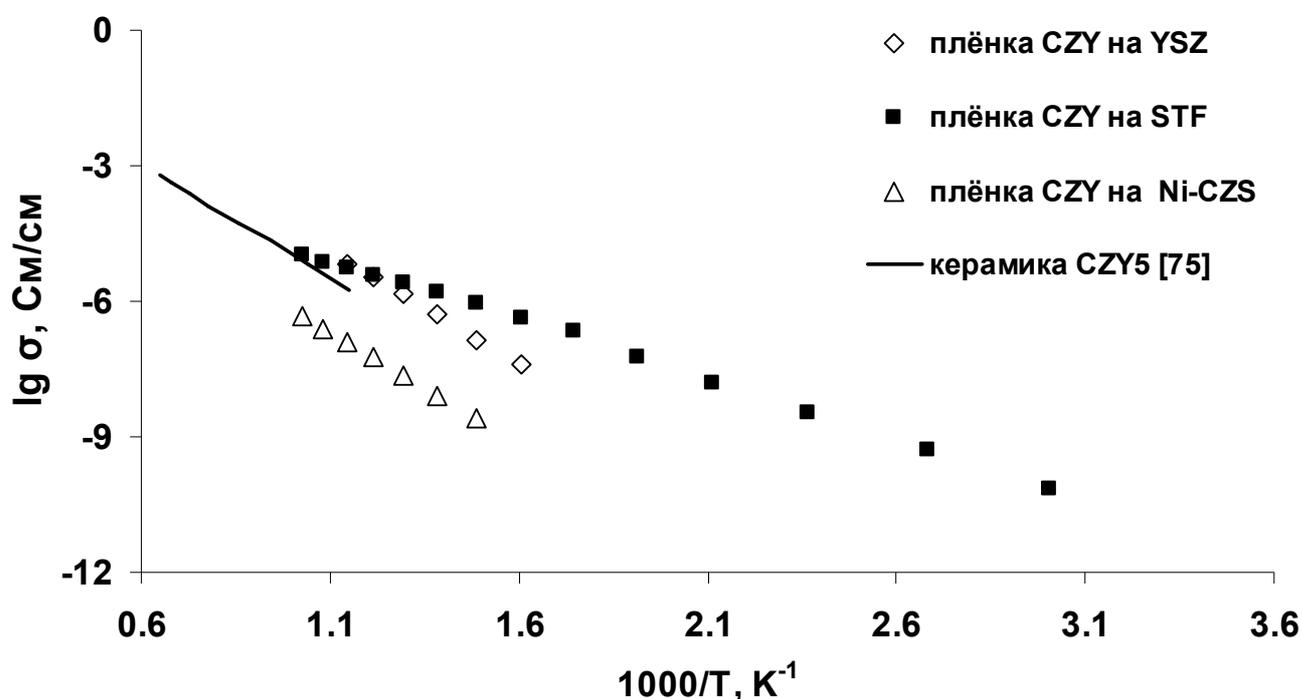


Рисунок 5.3.4. Температурные зависимости проводимостей плёнок CZY на разных подложках.

5.4. Выводы по главе 5

Установлено, что на проводимость пленок CZY влияет материал подложки. Плёнка на подложке STF имеет сравнительно низкую энергию активации (55 кДж/моль), что существенно меньше энергии активации для пленок $CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$, осажденных на монокристаллах YSZ (107 кДж/моль), на никель-кермете (101 кДж/моль) и массивного керамического образца $CaZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ (102 кДж/моль [75]). Предположено, что снижение энергии активации проводимости плёнки CZY на подложке STF обусловлено диффузией катионов подложки в пленку и их сегрегацией на границах зерен.

Показано, что проводимость плёнки CZY на композите Ni-CZS в атмосфере влажного водорода имеет проводимость, несколько меньшую проводимости массивного образца близкого состава ($CaZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$), что, вероятно, обусловлено высокой нанопористостью и, соответственно, более высоким межзеренным сопротивлением полученной пленки.

Глава 6. Электрохимические характеристики топливных ячеек с пленочным электролитом CZY на несущем аноде Ni-CZS

6.1. Изготовление топливных ячеек

Подготовка топливной ячейки для измерения её электрохимических характеристик проводилась в несколько этапов. Сначала были получены плёнки электролита CZY на пористом несущем аноде Ni-CZS. Плёнки 2 мкм получали осаждением из суспензии, а плёнки 4 мкм осаждением из растворов солей. Пористость несущего анода составляла 23 %.

Платиновый катод наносили на свободную поверхность пленки электролита путем окрашивания платиновой пастой с последующим припеканием при 1000°C в течение 2 часов на воздухе.

Были изготовлены ячейки с несущим анодом – $pO_2(2), Pt|Ni-CZY|CZY|Pt, pO_2(1)$ – и несущим электролитом – $pO_2(2), Pt|CZS|Pt, pO_2(1)$. Ячейка с несущим электролитом на основе цирконата кальция (CZS) и платиновыми электродами была изготовлена для более достоверной интерпретации электрохимических характеристик топливных ячеек с пленочным электролитом. Обозначения и конфигурации топливных ячеек приведены в таблице 6.1.1.

Таблица 6.1.1. Конфигурация и обозначения топливных ячеек.

Электролит	Конфигурация ячейки	Обозначение ячейки
CZY плёнка 2 мкм	$pO_2(2), Pt Ni-CZY CZY Pt, pO_2(1)$	C1
CZY плёнка 4 мкм	$pO_2(2), Pt Ni-CZY CZY Pt, pO_2(1)$	C2
CZS 880 мкм	$pO_2(2), Pt CZS Pt, pO_2(1)$	C3

Схема измерений приведена на рисунке 6.1.1. Ячейки C1-C3 поджимали к торцу YSZ-трубки и герметизировали с помощью стеклогерметика. Затем помещали в трубчатую печь, имеющую свой газовый контур, нагревали до температуры стеклования (950°C, скорость нагрева 100 град/ч), выдерживали 10 минут и охлаждали до температуры измерений – 800°C (скорость охлаждения 50 град/час).

Восстановление NiO до металлического никеля в композите NiO-CZS проводили по следующей схеме: сначала на образец подавали влажный аргон ($p_{H_2O} = 3169$ Па) в течение двух часов с расходом аргона 2л/ч, затем подавали смесь 10% H_2 + 90% Ar (расход 2 л/ч), далее увеличивали концентрацию водорода с шагом 10% и выдержками 1 час, после чего подавали

чистый водород с расходом 2 л/ч. В атмосфере водорода образец выдерживали в течение суток. Соотношение Ar/H_2 в смеси задавали с помощью регуляторов расхода газа РРГ-12, регулируемых блоком управления БУИП 3 (Элточприбор, Россия).

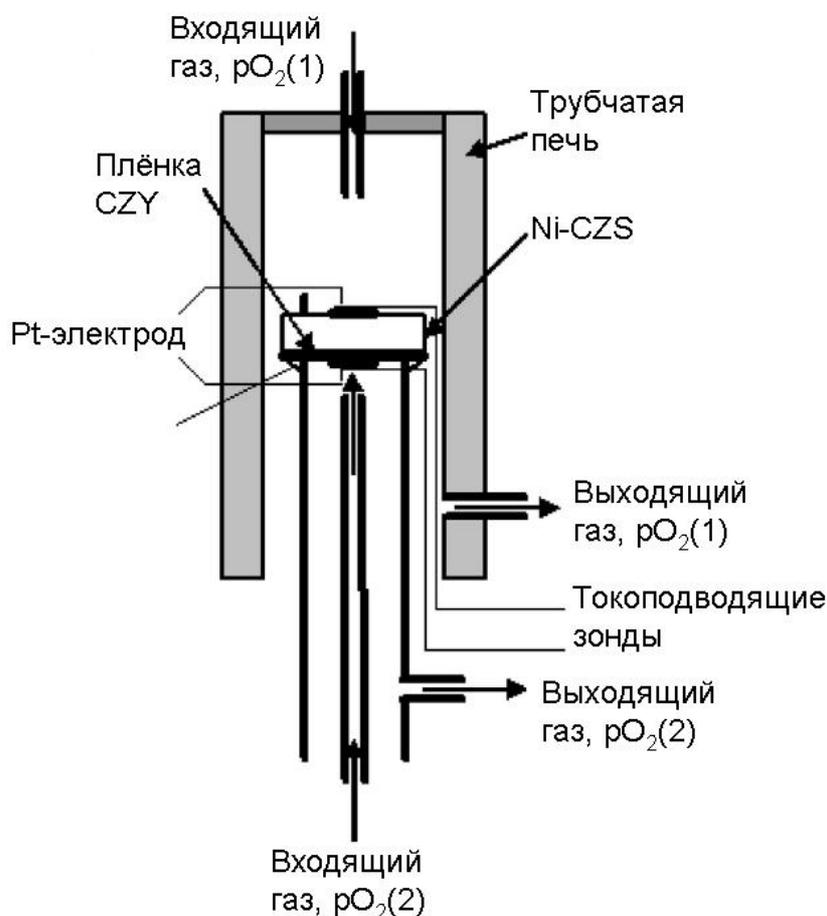


Рисунок 6.1.1. Схема установки для измерений электрохимических характеристик топливной ячейки.

6.2. Числа переноса ионов в пленочном электролите CZY на несущем аноде Ni-CZS

Для установления равновесия с газовой фазой топливные ячейки С1, С2 и С3 выдерживали в течении 24 часов при температуре $800^{\circ}C$ и постоянной подаче влажного воздуха на катод и влажного водорода на анод ($p_{H_2O} = 3169$ Па).

Изображение поперечного сечения полуэлемента «пленка CZY/NiO-CZS» (ячейка С1) представлено на рисунке 4.2.13. Годографы импеданса ячейки С1 были измерены при $600-700^{\circ}C$; можно выделить две части спектра: высокочастотная полуокружность, соответствующая отклику электролита, и низкочастотная дуга, соответствующая поляризационному сопротивлению электродов (рисунок 6.2.1). Видно, что поляризационное и омическое сопротивление ячейки С1 сопоставимы.

Поперечного сечение полуэлемента «пленка CZY/NiO-CZS» (ячейка C2) представлено на рисунке 4.2.14. Годографы импеданса ячеек C1 и C2 при 700°C представлены на рисунке 6.2.2. Толщина никель-кермета в обеих ячейках составляла 1.6 мм. Можно видеть, что в ячейке C2 преобладает вклад поляризационного сопротивления. Это может быть связано с разной электронной проводимостью электролита.

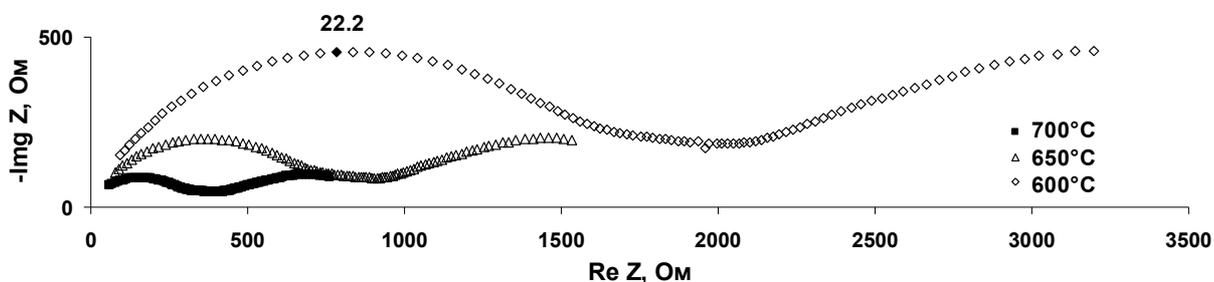


Рисунок 6.2.1. Годографы импеданса топливной ячейки C1 при температурах 600-700°C. На катоде влажный воздух; на аноде влажный водород ($p_{H_2O} = 3169$ Па). Число над окружностью обозначает частоту в кГц.

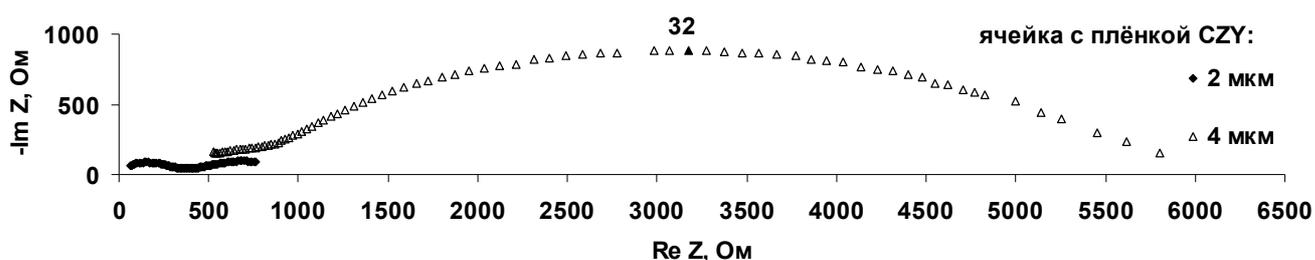


Рисунок 6.2.2. Спектры импеданса топливных ячеек C1 и C2 при 700°C. На катоде влажный воздух; на аноде влажный водород ($p_{H_2O} = 3169$ Па). Число над окружностью обозначает частоту в Гц.

Годографы импеданса топливной ячейки с несущим электролитом (C3) в условиях градиента p_{O_2} (на катоде влажный воздух, на аноде влажный водород; $p_{H_2O} = 3169$ Па) приведены на рисунке 6.2.3. Высокочастотная дуга, имеющая характерную ёмкость $6.6 \cdot 10^{-9}$ Ф/см², соответствует отклику электролита, а низкочастотная полуокружность с высокой ёмкостью ($2.6 \cdot 10^{-5}$ Ф/см²) обусловлена поляризацией электродов.

Из рисунка 6.2.3 видно, что в ячейке C3 с несущим электролитом преобладают омические потери. В ячейках с несущим электродом омическое сопротивление должно быть существенно ниже благодаря малой толщине электролита. Действительно, для ячейки C2 омическое сопротивление значительно меньше поляризационного. Однако, для ячейки C1 поляризационное и омическое сопротивление сравнимы. Причиной различного поведения ячеек C1 и C2 может быть разная толщина пленочного электролита и, соответственно, разное

содержание в ней никеля. В случае более тонкой пленки в ячейке С1 (2 мкм) содержание никеля в электролите выше, чем в ячейке С2 (4 мкм), вследствие чего возможно увеличение электронной проводимости электролита, что ведет к расширению зоны электродной реакции и снижению поляризационного сопротивления. Для того чтобы проверить это предположение, были измерены числа переноса ионов в пленочных электролитах ячеек С1 и С2.

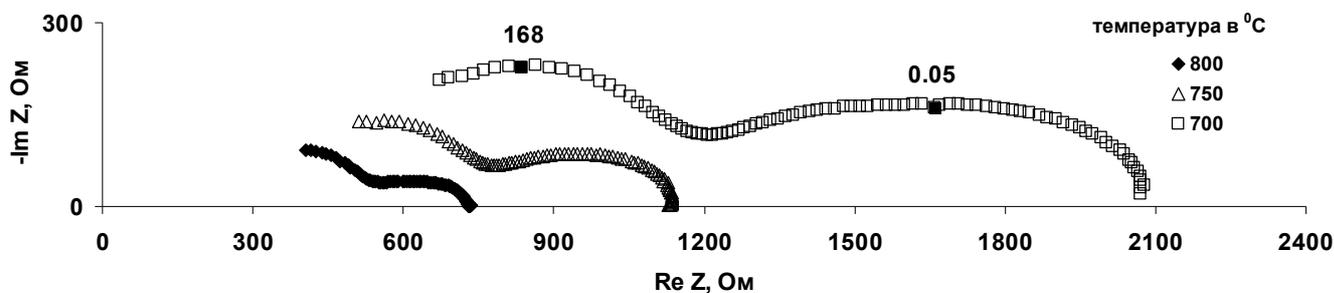


Рисунок 6.2.3. Годографы импеданса электрохимической ячейки С3 при температурах 700-800°C. На катоде влажный воздух; на аноде влажный водород ($p_{H_2O} = 3169$ Па) Числа у годографов обозначают частоту в кГц.

Числа переноса ионов определяли с помощью измерения НРЦ и спектров импеданса топливной ячейки, как описано в работе [171]. Теоретическое значение ЭДС (E_N) рассчитывали по формуле Нернста:

$$E_N = \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{p_{O_2}(1)}{p_{O_2}(2)}, \quad (6.2.1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – температура, F – постоянная Фарадея, $p_{O_2}(1)$ – парциальное давление кислорода на катоде ($p_{O_2}(1) = 0.21$ атм.), а $p_{O_2}(2)$ – парциальное давление кислорода на аноде.

Парциальное давление кислорода на аноде определяется константой равновесия реакции $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$ и описывается следующим уравнением:

$$p_{O_2}(2) = \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot K_p} \right)^2, \quad (6.2.2)$$

Поскольку на анод при атмосферном давлении подавали смесь водорода с парами воды ($p_{H_2O} = 0.03$ атм.), то p_{H_2} в такой смеси рассчитывали по уравнению:

$$p_{H_2} = 1 - p_{H_2O} \quad (6.2.3)$$

Константу реакции образования воды (K_p) рассчитывали для температур 600-800°C по формуле:

$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right), \quad (6.2.4)$$

где ΔG – Энергия Гиббса реакции образования молекулы воды.

Энергию Гиббса рассчитывали по уравнению 6.1.5 как разность энергии Гиббса продуктов и исходных компонентов реакции:

$$\Delta G = \Delta G_{H_2O} - \left(\Delta G_{H_2} + \frac{1}{2} \Delta G_{O_2} \right) \quad (6.2.5)$$

Для расчета $\Delta G(H_2O)$, $\Delta G(H_2)$ и $\Delta G(O_2)$ были определены ΔH и ΔS и C_p при температурах 600-800°C (973-1073 K) в соответствии с уравнениями:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6.2.6)$$

$$\Delta H = \Delta H_{298} + \int_{298}^T C_p dT \quad (6.2.7)$$

$$\Delta S = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{C_p dT}{T} \quad (6.2.8)$$

$$C_p = a + bT + cT^{-2}, \quad (6.2.9)$$

где a , b , c – справочные значения коэффициентов теплоёмкости.

Рассчитанные параметры K_p , $p_{O_2(2)}$, E_N при температурах 600-800°C приведены в таблице 6.2.1.

Таблица 6.2.1. Термодинамические параметры при температурах 600-800°C.

Температура, °C	$p_{O_2(2)}$, атм.	K_p	E_N , В
800	$3.96 \cdot 10^{-22}$	$1.55 \cdot 10^9$	1.10
750	$2.56 \cdot 10^{-23}$	$6.11 \cdot 10^9$	1.11
700	$1.25 \cdot 10^{-24}$	$2.76 \cdot 10^{10}$	1.12
650	$4.43 \cdot 10^{-26}$	$1.47 \cdot 10^{11}$	1.13
600	$1.07 \cdot 10^{-27}$	$9.44 \cdot 10^{11}$	1.14

Из рисунка 6.2.4 можно видеть, что теоретическое значение ЭДС Нернста и НРЦ ячейки с несущим электродом близки и увеличиваются с понижением температуры, тогда как НРЦ топливных ячеек с плёночным электролитом значительно меньше и снижается с понижением температуры. Высокая газоплотность пленок CZY (газопроницаемость составляла $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ мкм² для плёнок толщиной 2 и 4 мкм) позволяет исключить причину снижения НРЦ, связанную с дефектностью пленки.

Для изучения влияния негерметичности ячейки С1 на величину НРЦ были проведены измерения при разных скоростях подачи водорода – от 2 до 4 л/ч. Из рисунков 6.2.5. и 6.2.6 видно, что НРЦ ячейки изменяется незначительно, а годографы импеданса остаются практически неизменными. Таким образом, снижение НРЦ, связанное с негерметичностью ячеек, незначительно по сравнению с величиной его отклонения от теоретических значений.

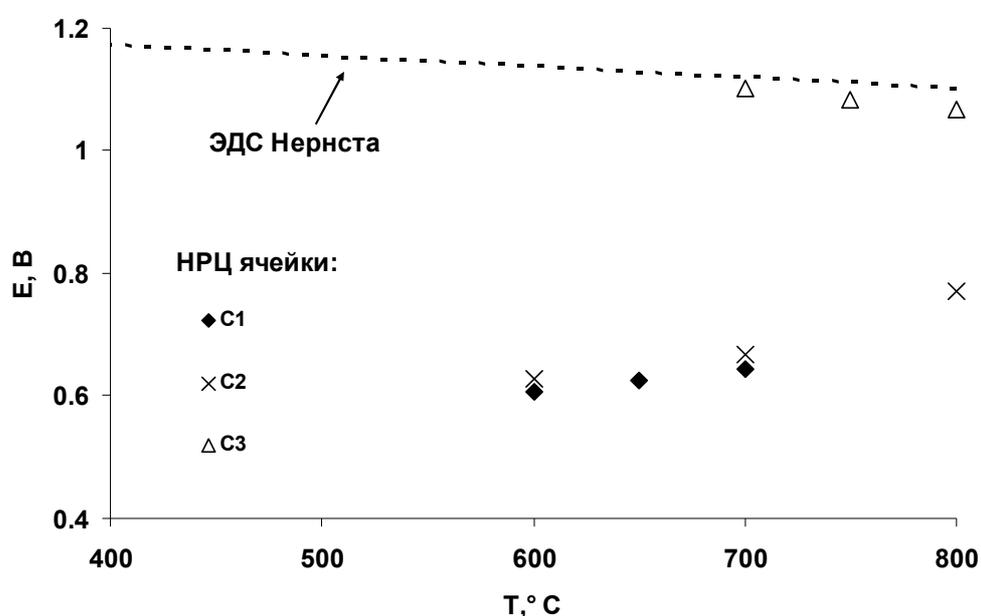


Рисунок 6.2.4. Зависимость ЭДС Нернста и НРЦ топливных ячеек С1, С2 и С3 от температуры.

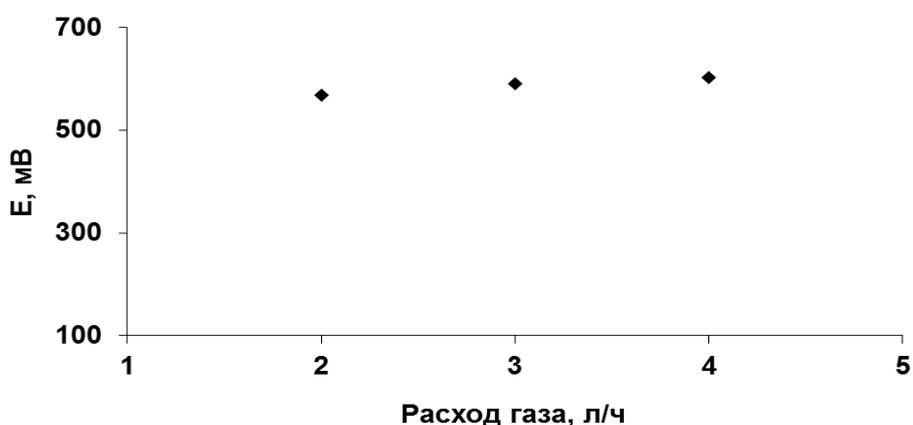


Рисунок. 6.2.5. Зависимость НРЦ ячейки С1 от скорости потока H₂.

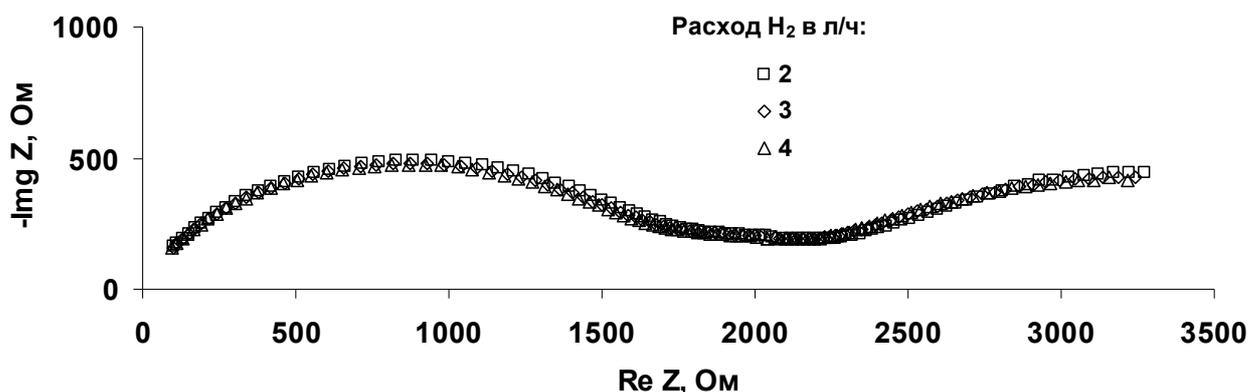


Рисунок 6.2.6. Годографы импеданса ячейки С1 при температуре 600°С и расходе водорода 2, 3 и 4 л/ч.

Числа переноса ионов можно рассчитать, как отношение измеряемого НРЦ (E_M) к теоретическому значению ЭДС Нернста (E_N) по формуле:

$$t_i = \frac{E_M}{E_N} \quad (6.2.10)$$

Следует отметить, что формулой (6.2.10) можно пользоваться только в случае неполяризуемых электродов, что на практике встречается довольно редко. Наличие электронной проводимости в электролите и поляризационного сопротивления электродов топливного элемента будет приводить к занижению чисел переноса ионов по сравнению с формулой (6.2.10), что необходимо учитывать для корректной оценки чисел переноса ионов. В работе Liu [171] показано отличие реальных чисел переноса ионов от рассчитанных по формуле 6.2.10.

В работе [172] был разработан подход по определению чисел переноса в смешанных проводниках с учётом поляризации электродов. Суть подхода заключается в использовании комбинации методов – метода электрохимического импеданса и измерения НРЦ топливной ячейки. Числа переноса ионов определяются в соответствии с формулой:

$$t_i = 1 - \frac{R_b}{R_t} \cdot \left(1 - \frac{E_M}{E_N} \right) \quad (6.2.11)$$

где R_t – общее сопротивление ячейки, R_b – сопротивление электролита. R_b и R_t можно определить из годографов импеданса.

Рассчитанные числа переноса ионов t_i , значения E_N и E_M , а также величины омического, поляризационного и общего сопротивления топливных ячеек С1, С2 и С3 приведены в таблицах 6.2.2 – 6.2.4 соответственно.

Таблица 6.2.2. Электрохимические характеристики топливной ячейки С1 при 600-700°C.

Температура, °C	$E_M, В$	$E_N, В$	$R_b, Ом \cdot см^2$	$R_t, Ом \cdot см^2$	$R_\eta, Ом \cdot см^2$	t_i
700	0.643	1.12	39	122	83	0.86
650	0.626	1.13	90	260	170	0.85
600	0.606	1.14	200	683	483	0.84

Таблица 6.2.3. Электрохимические характеристики топливной ячейки С2 при 600-800°C.

Температура, °C	$E_M, В$	$E_N, В$	$R_b, Ом \cdot см^2$	$R_t, Ом \cdot см^2$	$R_\eta, Ом \cdot см^2$	t_i
800	0.770	1.10	30	190.4	160.4	0.95
700	0.667	1.12	65.3	759	694	0.96
600	0.627	1.14	240	2946	2706	0.96

Таблица 6.2.4. Электрохимические характеристики топливной ячейки С3 при 700-800°C.

Температура, °C	$E_M, В$	$E_N, В$	$R_b, Ом \cdot см^2$	$R_t, Ом \cdot см^2$	$R_\eta, Ом \cdot см^2$	t_i
800	1.068	1.10	64.9	86.9	22	0.98
750	1.083	1.12	92.9	136.1	43.2	0.98
700	1.102	1.14	143.4	248.4	105	0.99

Можно видеть, что сопротивление электролита возрастает с увеличением толщины. Ячейка С2 имеет высокое поляризационное сопротивление по сравнению с ячейками С1 и С3. Числа переноса ионов в плёнке 2 мкм (ячейка С1) составляют 0.84-0.86, что значительно отличается от литературных данных для керамики цирконата кальция, допированного скандием ($t_i = 0.98$ по данным [17]), и от данных для плёнки CZY на подложке STF (0.93-0.97 работа

[163]). В плёнке CZY толщиной 4 мкм (ячейка С2) и в керамическом электролите CZS (ячейка С3) числа переноса ионов близки к единице (рисунок 6.2.7).

С учетом данных энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, указывающих на большее содержание никеля в более тонкой пленке (раздел 4.2.6), можно заключить, что диффузия никеля приводит к увеличению доли электронного переноса в пленочном электролите CZY. В тонкой плёнке – 2 мкм и ниже – высокая электронная проводимость электролита приводит к снижению поляризационного сопротивления электродов, тогда как в более толстой плёнке вклад электронной проводимости достаточно мал, а высокое поляризационное сопротивление приводит к снижению НРЦ.

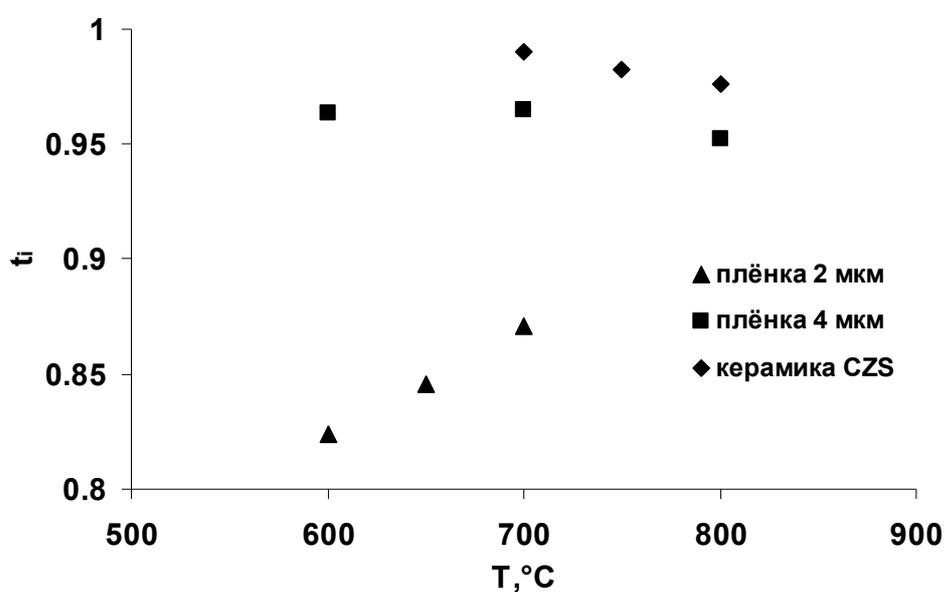


Рисунок 6.2.7. Числа переноса ионов в керамике CZS и плёночном электролите CZY толщиной 4 и 2 мкм.

6.3. Вольтамперные и мощностные характеристики единичных топливных ячеек. Анализ потерь мощности

Вольтамперные и мощностные характеристики топливных ячеек представлены на рисунках 6.2.8 – 6.2.10. Плотность мощности ячейки С1 невысока – 0.85 мВт/см² при 700°C (рисунок 6.2.8), что объясняется высоким вкладом электронной проводимости плёнки электролита. Однако, при той же температуре ячейка С2, в которой числа переноса ионов в электролите близки к единице, демонстрирует более низкую мощность – 0.15 мВт/см² (рисунок 6.2.10). Это связано с ростом поляризационного сопротивления ячейки из-за малой концентрации электронных носителей в более толстой пленке электролита. Ячейка с несущим электролитом (С3) обладает большей мощностью (рисунок 6.2.10) из-за сравнительно небольшого вклада поляризационного сопротивления.

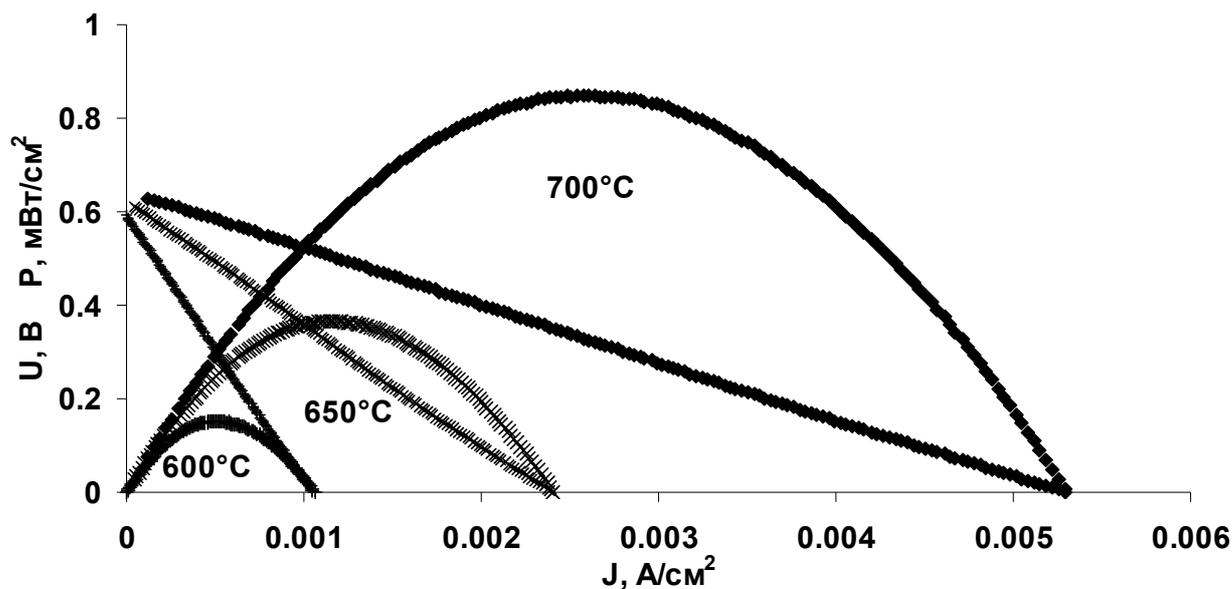


Рисунок 6.2.8. Вольтамперные и мощностные характеристики ячейки C1 при 600-700°C.

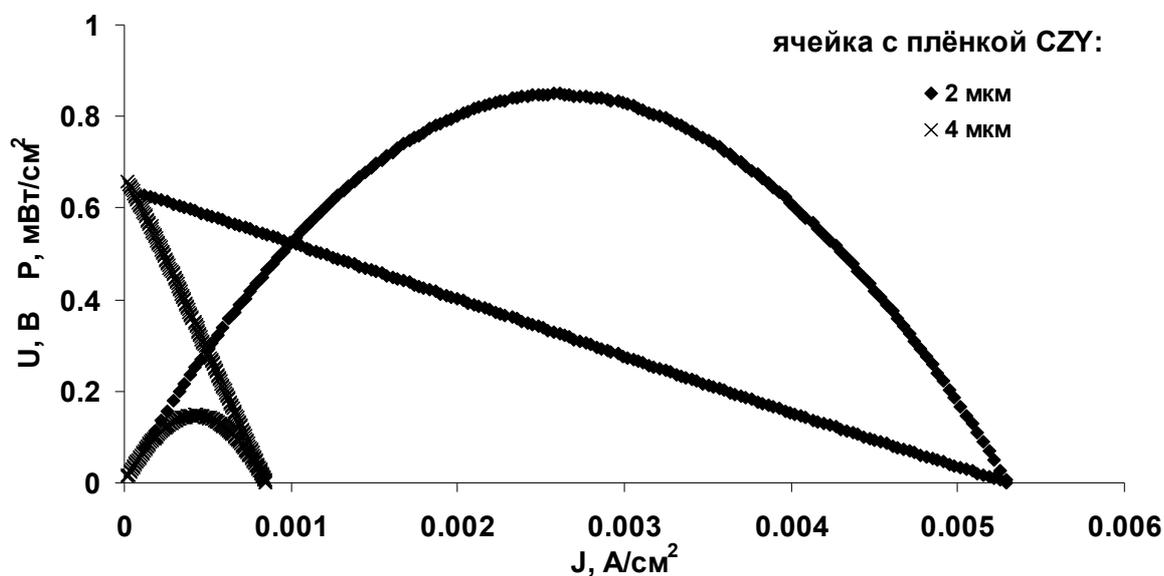


Рисунок 6.2.9. Вольтамперные и мощностные характеристики топливных ячеек C1 и C2 при 700°C.

Характеристики топливных ячеек с плёнкой CZY получились достаточно низкими по сравнению литературными данными для ячеек $\text{NiO-BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} \mid \text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} \mid \text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}\text{-BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($P = 330 \text{ мВт/см}^2$ при 650°C), где в качестве электролита использовали плёнку $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [126]. Причинами этого являются более низкая проводимость электролита CZY по сравнению с $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и высокое поляризационное сопротивление электродов (рисунок 1.9.6, глава 1.9). Для увеличения удельной мощности в ячейках с плёнкой CZY необходимо уменьшить толщину несущего анода Ni-CZY и оптимизировать его микроструктуру, чтобы снизить поляризационное сопротивление. Анализ

электрохимических характеристик топливных ячеек показал, что толщина плёночного электролита CZY на несущем никель-керметном аноде должна быть достаточно большой, так как диффузия никеля (протекающая в основном при синтезе пленки (1000°C), температура которого значительно выше температуры измерений) приводит к росту электронной проводимости в пленочной мембране.

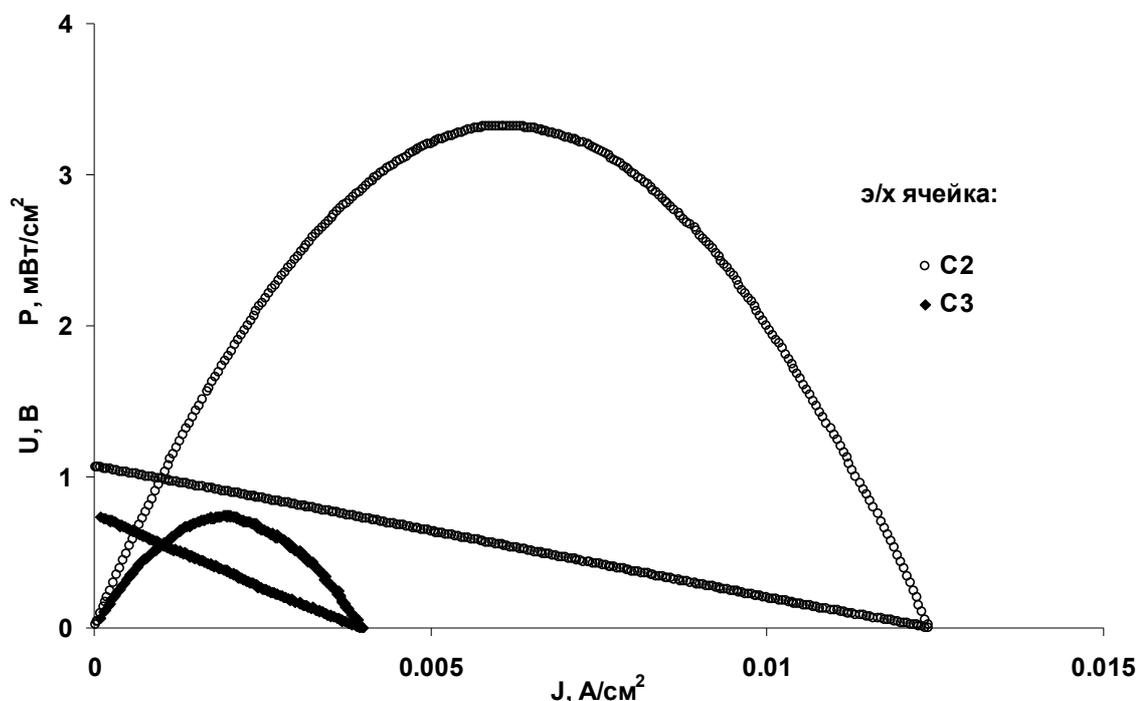


Рисунок 6.2.10. Вольтамперные и мощностные характеристики топливных ячеек C2 и C3 при 800°C.

Для анализа факторов, приводящих к низкой мощности топливных ячеек, проводили оценку потерь на электролите, катоде и аноде. Сопротивление электролита, в первом приближении, не зависит от приложенного внешнего тока, поэтому омические потери ($IR_{эл}$) определяли в бестоковом режиме и рассчитывали по формуле:

$$IR_{эл} = I \cdot R_b, \quad (6.2.12)$$

где R_b – омическое сопротивление электролита, определенное из спектра импеданса топливной ячейки, I – ток, пропускаемый через ячейку.

Для оценки вклада платинового катода в потери мощности топливной ячейки измеряли годографы импеданса симметричной ячейки C3 на воздухе при внешнем постоянном токе 0–1.45 мА (рисунок 6.2.11). Интервал пропускаемого тока был выбран исходя из вольтамперной зависимости ячейки C3 (рисунок 6.2.10).

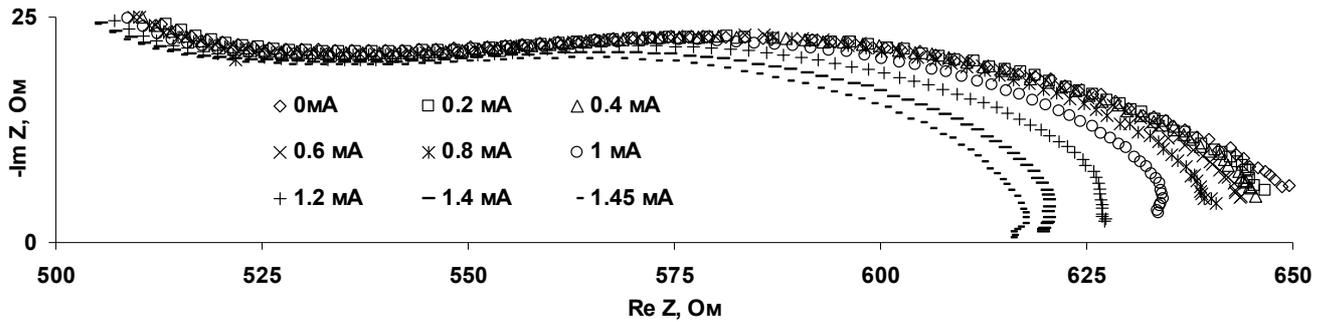


Рисунок 6.2.11. Годографы импеданса электрохимической ячейки С3 при 800°С на воздухе в зависимости от приложенного внешнего постоянного тока 0-1.45 мА.

Из рисунка 6.2.11 видно, что поляризационное сопротивление ячейки С3 слабо зависит от приложенного тока. Поэтому, в первом приближении, поляризационное сопротивление катода топливной ячейки можно считать равным $\frac{R_{\eta}}{2}$, где R_{η} – поляризационное сопротивление ячейки С3, а поляризационные потери на платиновом катоде топливной ячейки составляют:

$$IR_{\text{катод}} = I \cdot \frac{R_{\eta}}{2}, \quad (6.2.13)$$

где I – величина внешнего тока.

Путём вычитания омических и катодных потерь из напряжения ячейки были определены поляризационные потери на аноде в зависимости от тока.

Из рисунка 6.2.12 видно, что при 800°С в топливной ячейке с несущим электролитом (С3) преобладают омические потери. В ячейках с несущим анодом (рисунок 6.2.13) основные потери приходятся на анод Ni-CZS, поэтому для улучшения электрохимических характеристик топливных ячеек необходимо уменьшение толщины и улучшение микроструктуры несущего анода.

Для эффективной работы ТОТЭ с плёночным электролитом необходимо также учитывать омические потери. Из рисунка 6.2.14 видно, что наименьшей проводимостью обладают плёнки, полученные на Ni-CZS после послойных отжигов при 800°С, что может быть обусловлено их более высокой пористостью. Многократные отжиги при более высокой температуре (1000°С) позволяют получить более плотные плёнки. В связи с этим, плёнки толщиной 4 мкм, полученные на Ni-CZS после 30-кратного нанесения и синтеза при 1000°С, обладают наибольшей проводимостью.

Диффузия никеля из подложки Ni-CZS в пленку CZY не оказывает влияния на энергию активации проводимости плёнки, тогда как в случае с плёнкой, полученной на STF, энергия

активации значительно ниже литературных данных для керамики и данных для плёнки CZY на YSZ, что обусловлено уменьшением зернограничного сопротивления благодаря сегрегации катионов подложки на границах зёрен в пленке.

Из рисунка 6.2.14 можно так же наблюдать, что проводимость керамики CZS примерно на два порядка выше, чем керамических и пленочных образцов CZY. Поскольку увеличение проводимости электролита приводит к снижению внутреннего сопротивления ТОТЭ, можно полагать, что применение электролита CZS в виде плёнки позволит улучшить электрохимические характеристики топливных ячеек.

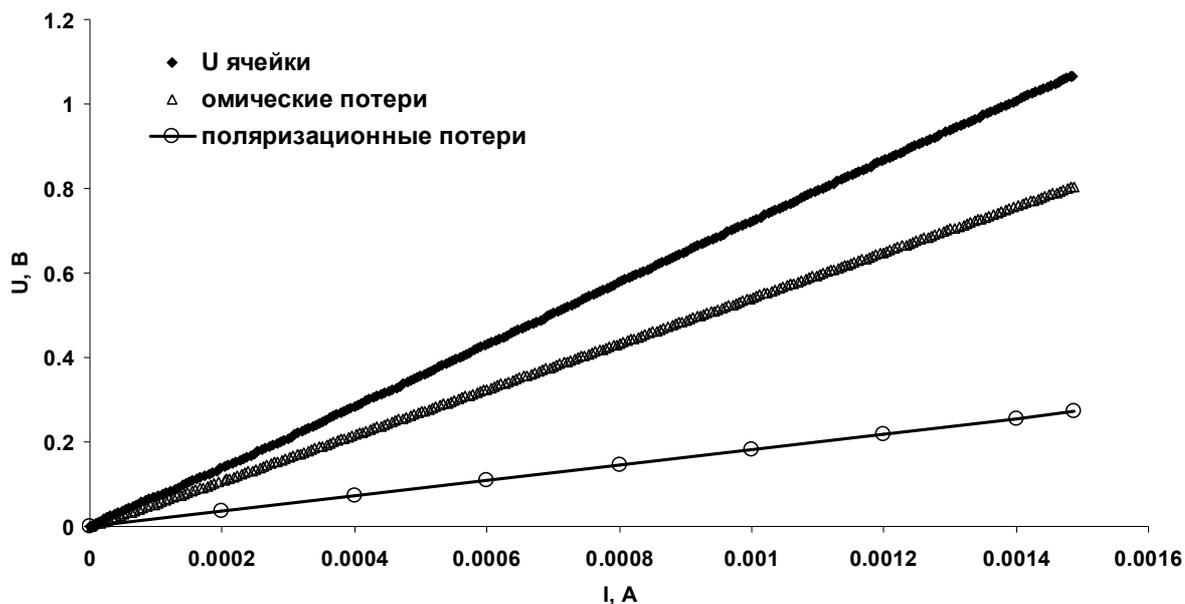


Рисунок 6.2.12. Омические и поляризационные потери в топливной ячейке с несущим электролитом при 800°C.

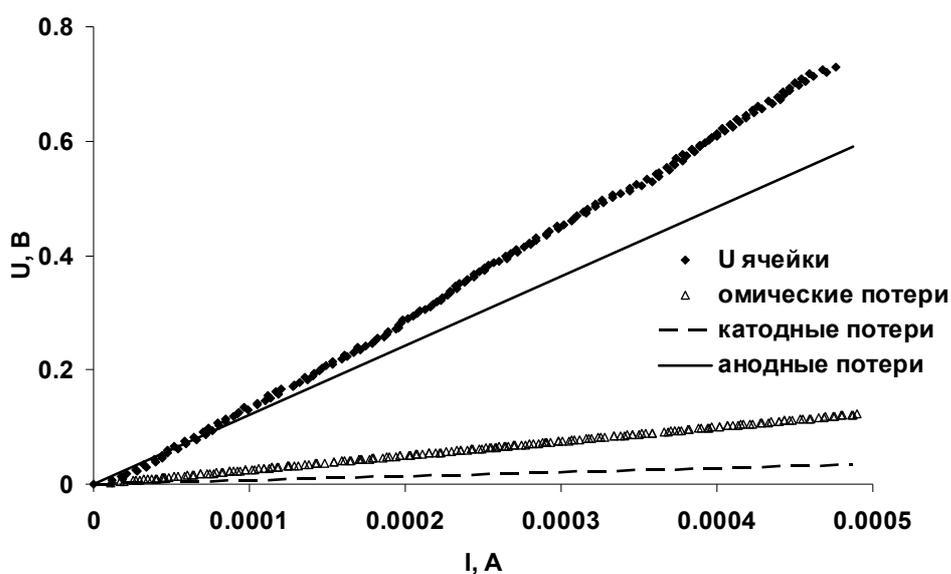


Рисунок 6.2.13. Омические, катодные и анодные потери в топливной ячейке C2 при 800°C.

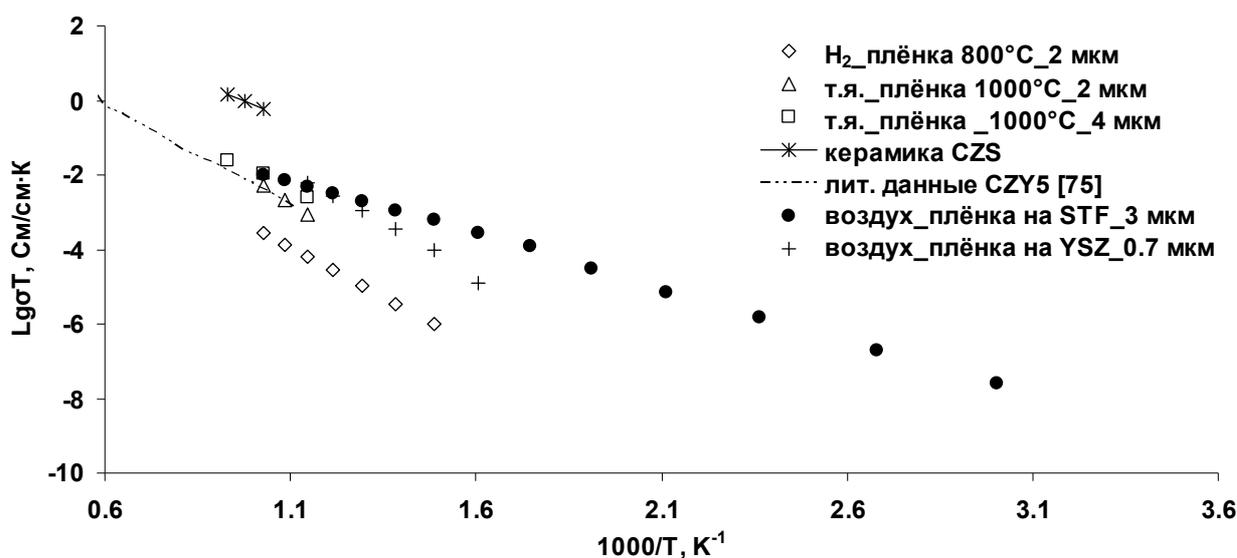


Рисунок 6.2.14. Температурные зависимости проводимости пленок CZY на Ni-CZS. Для сравнения приведены данные для плёнок на YSZ и STF, а также данные для керамики CZS и CZY5 [75] в координатах Аррениуса.

6.4. Выводы по главе 6

Впервые определены числа переноса ионов в плёнках CZY на несущем аноде Ni-CZS; показано, что числа переноса зависят от толщины пленки. При температуре 700°C в пленочном электролите толщиной 2 мкм число переноса ионов составляет 0.86, толщиной 4 мкм – 0.96, а в массивном электролите – 0.99. С учетом данных по элементному составу пленок CZY на несущем аноде Ni-CZS, указывающих на увеличение содержания никеля в пленочном электролите с уменьшением его толщины, сделано заключение, что диффузия никеля из несущего электрода в электролит влечет увеличение электронной проводимости. Таким образом, для обеспечения достаточно высоких чисел переноса ионов толщина пленочного электролита CZY на несущем Ni-керметном аноде должна быть не менее 4 мкм.

На основе сравнения результатов исследования электрохимических характеристик топливных ячеек с плёночным и несущим электролитом из цирконата кальция на несущем аноде Ni-CZS установлено, что основной причиной снижения мощности топливной ячейки с плёночным электролитом являются поляризационные потери на аноде.

Выявлено, что мощность топливных ячеек с плёночным электролитом возрастает с уменьшением толщины электролита (0.15 и 0.85 мВт/см^2 при толщине электролита 4 и 2 мкм при температуре 700°C). Причиной роста мощности является уменьшение поляризационного сопротивления из-за увеличения электронной составляющей проводимости электролита, благодаря чему происходит расширение зоны электродной реакции и снижение поляризационных потерь.

Выводы

1. На основе полученных данных по электропроводности, химическому и термическому расширению, химической устойчивости в контакте с цирконатом кальция потенциальных материалов несущих электродов – оксида $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и композитов цирконата кальция с металлами (Cu, Fe, Ni и Pd) – установлено, что в качестве несущих электродов для электролита $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ могут рассматриваться $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и композит Ni-цирконат кальция.
2. Показано влияние процессов взаимодействия в системе «плёночный электролит/несущий электрод» на фазовый и элементный состав плёнки электролита. Выявлено, что при химическом осаждении плёнок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ на подложках, содержащих CuO, Fe_2O_3 , формируются неоднородные пленки с высоким содержанием указанных оксидов. Установлено что плёнки, полученные на композите Pd- $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, вступают в химическое взаимодействие с подложкой, а так же содержат палладий. Показано, что плёнки $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, полученные на ферротитанате стронция и композите NiO- $\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ содержат катионы подложки – Sr, Ti, Fe и – Ni соответственно, концентрация которых снижается по мере удаления от границы с подложкой.
3. Установлено, что проводимость пленок CZY зависит от материала подложки. Плёнка на подложке STF имеет энергию активации (55 кДж/моль), значительно меньшую энергии активации для пленок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, осажденных на монокристаллах YSZ (107 кДж/моль), на никель-кермете (101 кДж/моль) и массивного керамического образца $\text{CaZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (102 кДж/моль).
4. Впервые показано, что число переноса ионов в плёнке CZY на несущем аноде Ni-CZS зависит от толщины пленки. Установлено, что при температуре 700°C в пленочном электролите толщиной 2 мкм число переноса ионов составляет 0.86, толщиной 4 мкм – 0.96, а в массивном электролите – 0.99. С учетом данных по элементному составу пленок CZY на несущем аноде Ni-CZS, указывающих на увеличение содержания никеля в пленочном электролите с уменьшением его толщины, сделано заключение, что диффузия никеля из несущего электрода в электролит приводит к увеличению электронной проводимости. Таким образом, толщина пленочного электролита CZY на несущем Ni-керметном аноде должна быть не менее 4 мкм для обеспечения достаточно высоких чисел переноса ионов.
5. На основе сравнения результатов исследования электрохимических характеристик топливных ячеек с плёночным и несущим электролитом из цирконата кальция на несущем аноде Ni-CZS установлено, что основной причиной снижения мощности топливной ячейки с плёночным электролитом являются поляризационные потери на аноде. Установлено, что

мощность топливных ячеек с плёночным электролитом возрастает с уменьшением толщины электролита (0.15 и 0.85 мВт/см² при толщине электролита 4 и 2 мкм при температуре 700°C). Показано, что причиной увеличения мощности является уменьшение поляризационного сопротивления из-за роста электронной составляющей проводимости электролита, благодаря чему происходит расширение зоны электродной реакции и снижение поляризационных потерь.

Список сокращений и условных обозначений

- ТОТЭ – твёрдооксидный топливный элемент
- ЭХГ – электрохимический генератор
- ЩЗЭ – щелочноземельный элемент
- CZY – допированный иттрием цирконат кальция состава $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$
- CZY5 – массивный керамический образец состава $\text{CaZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$
- STF – ферротитанат стронция состава $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$
- CZS – допированный скандием цирконат кальция состава $\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$
- CuO-CZS – композит оксида меди CuO с оксидом CZS в соотношении 56:44
- Fe_2O_3 -CZS – композит оксида железа Fe_2O_3 с оксидом CZS в соотношении 59:41
- NiO-CZS – композит оксида никеля NiO с оксидом CZS в соотношении 56:44
- Ni-CZS – композит металлического никеля с оксидом CZS в соотношении 50:50
- Cu-CZS – композит металлической меди с оксидом CZS в соотношении 50:50
- Fe-CZS – композит металлического железа с оксидом CZS в соотношении 50:50
- Pd-CZY – композит металлического палладия с $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ в соотношении 50:50
- YSZ (111) – монокристалл YSZ, ориентированный в направлении (111)
- STF-CZS – композит оксида никеля STF с оксидом CZS в соотношении 50:40% по массе
- РФА – рентгенофазовый анализ
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
- ТГ – термогравиметрия
- ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия
- YSZ – электролит ZrO_2+9 мол.% Y_2O_3
- ТЭ – топливный элемент
- $p\text{O}_2$ – парциальное давление кислорода
- $p\text{H}_2$ – парциальное давление водорода
- $p\text{H}_2\text{O}$ – парциальное давление паров воды
- In'_{Zr} – катионы индия в подрешётке циркония
- O^x_{O} – ионы кислорода в позициях кислорода
- $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ – кислородные вакансии
- h^{\bullet} – электронные дырки
- e^{\bullet} – электроны
- $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ – концентрация кислородных вакансий
- C_h – концентрация дырок

C_e – концентрация электронов

σ – общая проводимость

$\mu_{V_o^{\bullet\bullet}}$ – подвижность вакансий ионов кислорода

μ_h – подвижность дырок

μ_e – подвижность электронов

σ_o – проводимость ионов кислорода

σ_p – проводимость дырок

σ_e – проводимость электронов

OH_o^\bullet – гидроксид-ион в позиции кислорода

OH_i' – межузельный гидроксид-ион

H_i' – межузельный гидрид-ион

H_o^\bullet – гидрид-ион в позиции кислорода

ч.д.а. – квалификация хим-реактива «чистый для анализа»

ос.ч. – квалификация хим-реактива «особой степени чистый»

ч. – квалификация хим-реактива «чистый»

х.ч. – квалификация хим-реактива «химически чистый»

ТКЛР – температурный коэффициент линейного расширения

BSE – back scattered electron (обратно рассеянные электроны)

SE – second electrone (вторичные электроны)

ДЭС – двойной электрический слой

Q – элемент постоянной фазы

ω_{\max} – циклическая частоты, соответствующая максимуму полуокружности

n – показатель степени, определяющий характер частотной зависимости, отклонение от 1 характеризует степень неидеальности конденсатора.

C – электрическая ёмкость конденсатора

ε – диэлектрическая проницаемость материала

ε_0 – диэлектрическая проницаемость среды

d_b – размер зерна в керамике

d_{gb} – размер межзёренных границ в керамике

Список литературы:

1. Коровин Н.В. Топливные элементы и электрохимические установки / Н.В. Коровин. – Москва: МЭИ, 2007. – 280 с.
2. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика / Н.В. Коровин. – Москва: Энергоатомиздат, 1991. – 264 с.
3. Коровин Н.В. Электрохимические энергоустановки на основе топливных элементов / Н.В. Коровин // Теплоэнергетика. – 1994. – Т. 1. – С. 22-24.
4. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика / Н.В. Коровин // Изв. РАН. Сер. Энергетика. – 1997. – Т. 4. – С. 49-65.
5. Yajima T. Application of hydrogen sensor using proton conductive ceramics as a solid electrolyte to aluminium casting industries / T. Yajima, K. Koide, H. Takai, N. Fukatsu, H. Iwahara // Solid State Ionics. – 1995. – V. – 79. – P. 333-337.
6. Лидоренко Л.С. Электрохимические генераторы / Л.С. Лидоренко, Г.Ф. Мучник. – Москва: Энергоиздат, 1982. – 430 с.
7. Cheikh. A. Ionic Conductivity of Zirconia Based Ceramics From Single Crystals to Nanostructured Polycrystals / A. Cheikh, F. Madani, A. Tonari // Journal of the European Ceramic Society. – 2001. – V. 21. – P. 1837-1841.
8. Lee Y.H. Fabrication of Solid Oxide Fuel Cells Via Film Techniques / Y.H. Lee, G.J.Y. Cho, I. Chang, S. King, J.H. Lee, J.W. Son, S.W. Cha // Journal of Materials Science. – 2010. – V. 654-656. – P. 2787-2790.
9. Xin X. Fabrication of dense YSZ electrolyte membranes by a modified dry-pressing using nanocrystalline powders / X. Xin, Z. Lu, Q. Zhu, X. Huang, W. Su // Journal of Material Chemistry. – 2007. – V. 17. – P. 1627-1630.
10. Jiang S. Materials for High-Temperature Fuel Cells / S. Jiang, Y. Yan. – Germany: Wiley-VCH, 2013. – 158 с.
11. Iwahara H. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production / H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda // Solid State Ionics. – 1981. – V. 3-4. – P. 359-363.
12. Matsumoto H. Relation between electrical conductivity and chemical stability of BaCeO₃-based proton conductors with different trivalent dopants / H. Matsumoto, Y. Kawasaki, N. Ito, M. Enoki, T. Ishihara // Electrochemical and Solid-State Letters. – 2007. – V. 10. – №. 4. – P. B77-B80.
13. Medvedev D. Sulfur and carbon tolerance of BaCeO₃-BaZrO₃ proton-conducting materials / D. Medvedev, J. Lyageva, S. Plaksin, A. Demin, P. Tsiakaras // Journal of Power Sources. – 2015. – V. 273. – P. 716-723.

14. Bouwmeester H.J.M. The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry / H.J.M. Bouwmeester, A.J. Burggraaf - Boca Raton: CRC Press. Inc., 1997. – 481 p.
15. Janke D. Oxygen Probes Based on Calcia-Doped Hafnia or Calcium Zirconate for Use in Metallic Melts / D. Janke // Metallurgical Transactions B. - 1982. – V. 13B. – P. 227-235.
16. Bao J. Proton conduction in Al-doped CaZrO₃ / J. Bao, H. Ohno, N. Kurita, Y. Okuyama, N. Fukatsu // Electrochimica Acta. – 2011. – V. 56. – P. 1062-1068.
17. Горелов В.П. Проводимость CaZr_{1-x}Sc_xO_{3-α} (x=0.01–0.20) в сухом и влажном воздухе / В.П. Горелов, В.Б. Балакирева, А.В. Кузьмин, С.В. Плаксин // Неорганические Материалы. – 2014. – Т. 50. – №. 5. – С. 535-542.
18. Loken. A. Electrical conductivity and TG-DSC study of hydrotation of Sc-doped CaSnO₃ and CaZrO₃ / A. Loken, C. Kjoselseth, R. Haugrud // Solid State Ionics. – 2014. – V. 267. – P. 61-67.
19. Iwahara H. Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates / H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki, H. Suzuki // Solid State Ionics. – 1993. – V. 61. – P. 65-69.
20. Savaniu C.D. Canales-Vazquez J. Irvine J.T.S. Investigation of proton conducting BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}: BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95} core-shell structures / C.D. Savaniu, J. Canales-Vazquez, J.T.S. Irvine // Journal of Materials Chemistry – 2005. – V. 15. – P. 598-604.
21. Wang C. A study of the solid electrolyte Y₂O₃ doped CaZrO₃ / C. Wang, X. Xu, Y. Wen // Solid States Ionics. – 1988. – V. 28-30 – P. 542-545.
22. Курбат М. Электрические станции: достоинства и недостатки [Электронный ресурс] / М. Курбат // Интернет портал fb.ru. – 2013. – Режим доступа: <http://fb.ru/article/72125/elektricheskie-stantsii-dostoinstva-i-nedostatki>.
23. Липилин А.С. ТОТЭ и энергосистемы на их основе: состояние и перспективы / А.С. Липилин // Электрохимическая энергетика. – 2007. – Т. 7. – С. 61-72.
24. Мирзоев Г. Автомобиль на топливных элементах [Электронный ресурс] / Г. Мирзоев // Журнал наука и жизнь. – 2003. – № 8. – Режим доступа: <https://www.nkj.ru/archive/articles/3219>.
25. Рахмеева И. Bloom Energy и очередное «открытие Америки» [Электронный ресурс] / И. Рахмеева // Интернет портал energyland.info. – 2010. – Режим доступа: <http://www.energyland.info/analitic-show-42887>.
26. Колбина Л. Догоним призрак [Электронный ресурс] / Л. Колбина // Журнал Эксперт Урал. – 2009. - № 46. – Режим доступа: <http://www.acexpert.ru/archive/46-400/dogonim-prizrak.html>.
27. Figueiredo F.M.L. Electrolytes for solid oxide fuel cells / F.M.L. Figueiredo, F.M.B. Marques // Wires Energy Environ. – 2013. – V. 2. – P. 52-72.

28. Ishihara T. Recent progress in LaGaO₃ based electrolytes intermediate temperature SOFCs / T. Ishihara, J. Tabuchi, S. Ishikawa, J. Yan, M. Enoki, H. Matsumoto // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177. – P. 1949-1953.
29. Dudeck M. Ceramic electrolytes in the CeO₂-Gd₂O₃-SrO System – Preparation, Properties and Application for Solid Oxide Fuel Cells / M. Dudeck // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2012. – V. 7. – P. 2874-2879.
30. Uchida H. High temperature hydrogen sensor and steam sensor using barium cerium oxide (BaCeO₃-based) proton conducting ceramics / H. Uchida, K. Ogaki, H. Iwahara // *Proc. Electrochem Soc.* – 1987. – V. 87-89. – P. 172-179.
31. Wienstrijer S. Investigation of the fluence of zirconium substitution on the properties of neodymium-doped barium cerates / S. Wienstrijer, H.-D. Wiemhijfer // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 101-103. – P. 1113-1117.
32. Ryu K.H. Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO₃-BaZrO₃ solid solutions / K.H. Ryu, S.M. Haile // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 125. – P. 355-367.
33. Lybye D. Proton and oxide ion conductivity in LaScO₃ / D. Lybye, N. Bonanos // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 125. – P. 339-344.
34. Demin A. A SOFC based on a co-ionic electrolyte / A. Demin, P. Tsiakaras, E. Gorbova, S. Hramova // *J. Power Sour.* – 2004. - 131. – P. 231-236.
35. Janardhanan V.M. Three-phase boundary length in solid-oxide fuel cells: A mathematical model / V.M. Janardhanan, V. Heuveline, O. Deutschmann // *Journal of Power Sources*. – 2008. – V. 178. – P. 368-372.
36. Dervisoglu R. File: Solid oxide fuel cell protonic.svg [Электронный ресурс] / R. Dervisoglu // *Электронная энциклопедия Википедия*. – 2012. – Режим доступа: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solid_oxide_fuel_cell_protonic.svg.
37. Infortuna A. Microstructures of CGO and YSZ thin films by pulsed laser deposition / A. Infortuna, A.S. Harvey, L.J. Gauckler // *Adv. Funct. Mater.* – 2008. – V. 18. – P. 127-135.
38. Hwang S. The effect of cation nonstoichiometry on electrical conductivity of acceptor-doped CaZrO₃ / S. Hwang, G. Choi // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177. – P. 3099-3103.
39. Rosa I.L.V. A theoretical investigation of structural and electronic properties of orthorhombic CaZrO₃ / I.L.V. Rosa, M.C. Olivera, M. Assis, M. Ferrer, R.S. Andre, E. Longo, M.F.C. Gurgel // *Ceramic International*. – 2015. – V. 41. – P. 3069-3074.
40. Koopmans H.J.A. Powder neutron diffraction study of perovskites CaTiO₃ and CaZrO₃ / H.J.A. Koopmans // *Acta Crystallography*. – 1983. – V. 33. – P. 1323-1325.

41. Dudek M. Some observation on synthesis and electrolytic properties of nonstoichiometric calcium zirconate / M. Dudeck, E. Droezdz-Ciesla // *Journal of Alloys and compounds*. – 2009. – V. 475. – P. 856-854.
42. Hou Z.F. Ab initio calculations of elastic modulus and electronic structures of cubic CaZrO_3 / Z.F. Hou // *Physica B*. – 2008. – V. – 403. – P. 2624-2628.
43. Jonas S. A new nonsilicate refractory of low thermal expansion / S. Jonas, F. Nadachowski F., D. Szwagierczak // *Ceram. Int.* – 1998. – V. 24. – P. 211-216.
44. Yang X. A novel pressure-induced phase transition in CaZrO_3 / X. Yang, Q. Li, R. Liu, B. Liu, S. Jiang, K. Yang, J. Liu, Z. Chen, B. Zou, T. Ciu, B. Liu // *The Royal Society of Chemistry*. – 2014. – V. 16. – P. 4441-4446.
45. Dudek. M. Electrical properties of stoichiometric and non-stoichiometric calcium zirconate / M. Dudek, M. Bucko // *Solid State Ionics*. – 2003. – V. 157. – P. 183-187.
46. Pandit S.S. High-temperature ionic and electronic conduction in zirconate and hafnate compounds / S.S. Pandit // *Solid State Ionics*. – 1994. – V. 69 – P. 93-99.
47. Stoch P. Crystal structure and ab initio calculations of CaZrO_3 / P. Stoch, J. Szczerba, J. Lis, D. Mdej, Z. Pedzich // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – V. 32. – P. 665-670.
48. Nadler M.R. Preparation and properties of calcium zirconate / M.R. Nadler, E.S. Fitzsimmons // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1955. – V. 38. – P. 214-217.
49. Jonas S. A new non-silicate refractory of low thermal expansion / S. Jonas, F. Nadachowski, D. Szwagierczak // *Ceramics International*. – 1998. – V. 24. – P. 211-216.
50. Serena S. A corrosion behavior of $\text{MgO} / \text{CaZrO}_3$ refractory matrix by clincker / S. Serena, M.A. Sainz, A. Caballero // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2004. – V. 24. – P. 4523-4529.
51. Rog G. Calcium zirconate: preparation, properties and application to the solid oxide galvanic cells / G. Rog, M. Dudeck, A. Kozłowska-Rog, M. Bucko // *Electrochimica Acta*. – 2002. – V. 47. – P. 4523-4529.
52. Hwang S. Impedance spectroscopy of acceptor-doped CaZrO_3 with cation nonstoichiometry / S. Hwang, G. Choi // *Journal of Electroceramics*. – 2006. – V. 17. – P. 1091-1095.
53. Yajima T. Proton conduction in sintered oxides based on CaZrO_3 / T. Yajima, H. Kazeoka, T. Yogo, H. Iwahara // *Solid State Ionics*. – 1991. – V. 47. – P. 271-275.
54. Wang C. A study of the solid electrolyte Y_2O_3 doped CaZrO_3 / C. Wang, X. Xu, Y. Wen // *Solid States Ionics*. – 1988. – V. 28. – P. 542-545.
55. Davies. R. Cation dopant sites in the CaZrO_3 proton conductor: a combined EXAFS and computer simulation study / R. Davies, M. Islam, A. Chadwick, G. Rush // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 130. – P. 115-122.

56. Takahashi T. Proton Conduction in Perovskite type oxide solid solution / T. Takahashi, H. Iwahara // *Solid State Ionics, Rev. Chim. Miner.* – 1980. – V. 17. – P. 243-253.
57. Ishihara T. Perovskite oxide for solid oxide fuel cells / T. Ishihara – Dordrecht: Springer, 2009. – 302 p.
58. Kreuer K.D. Proton-Conducting Oxides / K.D. Kreuer // *Annual Review of Materials Research.* – 2003. – V. 33. – P. 333-359.
59. Дунюшкина. Л. Электрофизические свойства титанатов щелочноземельных элементов / Л. Дунюшкина // *Электрохимия.* – 2007. – Т. 43. – С. 942-948.
60. Kreuer K., Fuchs A., Maier J. H/D isotope effect of proton conductivity and proton conductivity mechanism in oxides / K. Kreuer, A. Fuchs, J. Maier // *Solid State Ionics.* – 1995. – V. 77. – P. 157-159.
61. Steinsvik S., Larring Y., Norby T. Hydrogen ion conduction in iron substituted strontium titanate, in $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ / S. Steinsvik, Y. Larring, T. Norby // *Solid State Ionics.* – 2001. – V. 143. – P. 103-105.
62. Kurita N. Protonic conduction domain of indium-doped calcium zirconate / N. Kurita, N. Fukatsu, K. Ito // *Journal of the Electrochemical Society.* – 1995. – V. 142. – P. 1552-1559.
63. Yajima T. CaZrO_3 -type hydrogen and steam sensors: trial fabrication and their characteristics / T. Yajima, H. Iwahara, K. Koide, K. Yamamoto // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 1991. – V. 5. – P. 145-147.
64. Yajima T. A new hydrogen sensor for molten aluminum / T. Yajima, K. Koide, N. Fukatsu, T. Ohashi, H. Iwahara // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 1993. – V. 14. – P. 697-699.
65. Горелов В.П. Ионная проводимость перовскитов $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.03-0.2$) в водородосодержащих атмосферах / В.П. Горелов, В.Б. Балакирева, А.В. Кузьмин // *Электрохимия.* – 2016. – Т. 11. – С. 1206-1212.
66. Dai L., Wang L., Shao G., Li Y. A novel amperometric hydrogen sensor base on nano-structured ZnO sensing electrode and $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte / L. Dai, L. Wang, G. Shao, Y. Li // *Sensors and Actuators B.* – 2012. – V. 173. – P. 85-92.
67. Lim D.-K. Partial Conductivities and Chemical Diffusivities of Mixed Protonic-Electronic Conducting $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ / D.-K. Lim, M.-B. Choi, C.-N. Park, E.D. Wachsman, S.-J. Song // *Journal of the Electrochemical Society.* – 2011. – V. 158. – P. B337-B342.
68. Shi Ch. First-Principles Study of Protonic Conduction in In-Doped AZrO_3 ($A=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) / Ch. Shi, M. Yoshino, M. Morinaga // *Solid State Ionics.* – 2005. – V. 176. – P. 1091-1096.
69. Tanaka M. Hydrogen Extraction Using One-End Closed Tube Made of CaZrO_3 -Based Proton-Conducting Ceramic for Tritium Recovery System / M. Tanaka, K. Katahira, Y. Asakura // *Journal of the Nuclear Science and Technology.* – 2004. – V. 41. – P. 61-67.

70. Kurita N. Measurements of the Electronic Conductivities of In-Doped CaZrO_3 by DC Polarization Technique / N. Kurita, Yue-P. Xiong, Y. Imai // *Ionic*s. – 2010. – V. 16. – P. 787-795.
71. Matsumoto H. Electrochemical Hydrogen Isotope Sensing via the High-Temperature Proton Conductor $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ / H. Matsumoto, H. Hayashi, T. Shimura // *Solid State Ionics*. – 2003. – V. 161. – P. 93-103.
72. Tanaka M. Effect of plated Platinum Electrode on Hydrogen Extraction Performance, using CaZrO_3 -based proton conduction ceramics for tritium recovery system / M. Tanaka, K. Katahira, Y. Asakura, T. Uda, H. Iwahara, I. Yamamoto // *Journal of Nuclear Science and Technology*. – 2004. – V. 41. – P.95-97.
73. Горелов В., Балакирева В., Шарова Н. Протонно-кислородная проводимость в замещенных перовскитах $\text{ATiO}_3\text{:M}$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{M} = \text{Sc}, \text{Mg}$) в восстановительной водородсодержащей атмосфере / В. Горелов, В. Балакирева, Н. Шарова // *Электрохимия*. – 1999. – Т. 35. – С. 438-440.
74. Shimura T. Protonic conduction in Rh-doped AZrO_3 ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}$ and Ca) / T. Shimura, K. Esaka, H. Matsumoto, H. Iwahara // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 149. – P. 237-246.
75. Bao J. Properties of Electrical Conductivity in Y-doped CaZrO_3 / J. Bao, Y. Okuyama, Z. Shi, N. Fukatsu, N. Kurita // *Material Transactions*. – 2012. – V 53. – P. 973-979.
76. Dudek M. Ceramic electrolytes based on $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1})\text{O}_3$ solid solution / M. Dudek, M. Bucko // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2010. – V. 14. – P. 565-570.
77. Gerstl M. The separation of grain and grain boundary impedance in thin yttria stabilized zirconia (YSZ) layers / M. Gerstl, E. Navickas, G. Friedbacher, F. Kubel, M. Ahrense, J. Fleig // *Solid State Ionics*. – 2011. – V. 185. – P. 32-41
78. Лягаева Ю.Г. Модифицирование $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ оксидом меди: влияние на структурные и транспортные свойства / Ю.Г. Лягаева, Г.К. Вдовин, И.В. Николаенко, Д.А. Медведев, А.К. Дёмин // *Физика и техника полупроводников*. – 2016. – Т. 50. – С. 854-858.
79. Han J. Synthesis and characterization of proton conductive $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ by a citric acid complexation method / J. Han, Z. Wen, J. Zhang, X. Xu, Z. Gu, Y. Liu // *Fusion Engineering and Design*. – 2010. – V. 85. – P. 2100-2104.
80. Zhang J. Fabrication and properties of $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ prepared by an auto-ignition combustion process / J. Zhang, Z. Wen, J. Han, Y. Liu, S. Song, T-L. Wen // *Ceramic International*. – 2011. – V. 37. – P. 943-949.
81. Suksamai W. Measurement of proton and oxide ion fluxes in a working Y-doped BaCeO_3 SOFC / W. Suksamai, I.S. Metcalfe // *Solid State Ionics*. – 2007. – V. 178. – P. 627-634.

82. Юшина Л.Д. Плёнки твёрдооксидных электролитов / Л.Д. Юшина. – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2012. – 138 с.
83. Иванов-Шиц А.К. Ионика твёрдого тела / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин – СПб: Издательство Санкт-Петербургского университета, 2000. – 616 с.
84. Hill T. Fabricating Pinhole-Free YSZ Sub-Microthin Films by Magnetron Sputtering for Micro-SOFC / T. Hill, H. Huang // International Journal of Electrochemistry. – 2011. – V. 2011. – P. 1-8.
85. An T. Growth and roughness depend wetting properties of CeO₂ films prepared by glancing angle deposition / T. An, X. Deng, S. Liu, S. Wang, J. Ju, C. Dou // Ceramic Internationals. – 2018. – V. 44. – P. 9742-9745.
86. Дунюшкина Л.А. Введение в методы получения плёночных электролитов для твёрдооксидных топливных элементов. / Л.А. Дунюшкина – Екатеринбург: УрО РАН, 2015. – 128 с.
87. Joseph M. Preparation of thin film of CaZrO₃ by pulsed laser deposition / M. Joseph, N. Sivakumar, P. Manoravi, S. Vanavarambam // Solid State Ionics. – 2001. – V. 144. – P. 339-346.
88. Oda A. Proton Conduction of SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ} Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering / A. Oda, T. Okumura, T. Higuchi // ESC Transactions. – 2013. – V. 57. – P. 1019-1023.
89. Pornprasertsuk R. Proton conductivity of Y-doped BaZrO₃: Pellets and thin films / R. Pornprasertsuk, O. Kosasang, K. Somroop, M. Horprathum, P. Limnonthakul, P. Chindaudom, S, Janawath // Solid State Sciences. – 2011. – V. 13. – P. 1429-1437.
90. Yu T. Fabrication and characterization of perovskite CaZrO₃ oxide thin films / T. Yu, C.H. Chen, X.F. Chen, W. Zhu, R.G. Krishnan // Ceramics Internationals. – 2004. – V. 30. – P. 1279-1282.
91. Yu T. Preparation and characterization of sol-gel derived CaZrO₃ dielectric thin films for high-k applications / T. Yu, W. Zhu, C.H. Chen, X.F. Chen, R.G. Krishnan // Physica B. – 2004. – V. 348. – P. 440-445.
92. Chen C. Metal-organic decomposition derived (Ca, Sr)ZrO₃ dielectric thin films on Pt coated Si substrate / C. Chen, D. Huang, W. Zhu, X. Yao // Applied surface science. – 2006. – V. 252. – P. 7585-7589.
93. Uchiyama K. Deposition of Proton Conductive Oxide Thin Films on a Porous Substrate for Fuel Cell Applications / K. Uchiyama, Y. Isse, Y. Hori, T. Nishida, Y. Uraoka // Transactions of the Material Research Society of Japan. – 2011. – V. 36. – P. 205-208.

94. Uchiyama K. Proton Conductivity Measurement of the Sol-gel Derived Yttrium-doped SrZrO₃ Thin Films for Fuel Cell Application / K. Uchiyama, Y. Isse, T. Nishida, Y. Uraoka // IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics (ISAF) – 2010. – doi: 10.1109/ISAF.2010.5712243.
95. Fabbri E. Tailoring the chemical stability of Ba(Ce_{0.8-x}Zr_x)Y_{0.2}O_{3-δ} protonic conductors for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs) / E. Fabbri, A.D. Epifanio, E.D. Bartolomeo, S. Licoccia, E. Traversa // Solid State Ionics. – 2008. – V.179. – P. 558-564.
96. Uchida H. Polarization at Pt electrodes of a fuel cell with a high temperature-type proton conductive solid electrolyte / H. Uchida, S. Tanaka, H. Iwahara // Journal of Applied Electrochemistry. – 1985. – V. 5. – P. 93-97.
97. Fabbri E. Tailoring the chemical stability of Ba(Ce_{0.8-x}Zr_x)Y_{0.2}O_{3-δ} protonic conductors for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs) / E. Fabbri, A. D'Epifanio, E. Di Bartolomeo, S. Licoccia, E. Traversa // Solid State Ionics. – 2008. – V. 179. – P. 558-564.
98. Hibino T. A Solid Oxide Fuel Cell Using Y-Doped BaCeO₃ with Pd-Loaded FeO Anode and Ba_{0.5}Pr_{0.5}CoO_{3-δ} Cathode at Low Temperatures / T. Hibino, A. Hashimoto, M. Suzuki, M. Sano // Journal of the Electrochemical Society. – 2002. V. 149. – P. A1503-A1508.
99. Fabbri E. Electrode materials: a challenge for the exploitation of protonic solid oxide fuel cells / E. Fabbri, D. Pergolesi, E. Traversa // Science and Technology of Advanced Materials. – 2010. – V. 11. – P. 1-9.
100. Essoumhi A. Synthesis and characterization of Ni-Cermet/proton conducting thin film electrolyte symmetrical assemblies / A. Essoumhi, G. Taillades, M. Taillades-Jacquín, D.J. Jones, J. Rozière // Solid State Ionics – 2008. – V. 179. – P. 2155-2159.
101. Chevallier L. Microstructural and electrical characterization of a Ni-BCY anode prepared by a novel humid route / L. Chevallier, M. Zunic, V. Esposito, E. Di Bartolomeo, E. Traversa // Solid State Ionics. – 2009. – V. 180. – P. 715-720.
102. Mather G.C. Synthesis and characterisation of Ni-SrCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-δ} cermet anodes for protonic ceramic fuel cells / G.C. Mather, F.M. Figueiredo, D.P. Fagg, T. Norby, J.R. Jurado, J.R. Frade // Solid State Ionics. – 2003. – V. 158. – P. 333-342.
103. Li M. Electrochemical performance and carbon deposition resistance of M-BaZr_{0.1}Ce_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} (M=Pd, Cu, Ni or NiCu) anodes for solid oxide fuel cells / M. Li, B. Hua, J. Pu, B. Chi, L. Jian // Scientific Reports. – 2015. – V. 5. – P. 1-7.
104. Jin Y. Improvement in Durability and Performance of Nickel Cermet Anode with SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-α} in Dry Methane Fuel / Y. Jin, H. Saito, K. Yamahara, M. Ihara // Electrochemical and Solid-State Letters. – 2009. – V. 12. – B8-B10.

105. Medvedev D.A. Development of the cathode materials for intermediate-temperature SOFCs based on proton-conducting electrolytes / D.A. Medvedev, E. Yu. Pikalova // WIT Transactions on Ecology and the Environment. – 2015. – V. 1. – P. 183-189.
106. Fabbri E. Composite Cathodes for Proton Conducting Electrolytes / E. Fabbri, S. Licoccia, E. Traversa, E.D. Wachsman // Fuel Cells. – 2009. – V. 2. – P. 128-138.
107. Hou J. A new cobalt-free proton blocking composite cathode $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ - $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ for $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ based solid oxides fuel cells / J. Hou, Z. Zhu, J. Qian, W. Liu // Journal of Power Sources. – 2014. – V. 264. – P. 67-75.
108. Blennow P. Effect of Sr/Ti-ratio in SrTiO_3 -based SOFC anodes investigated by the use of cone-shaped electrodes / P. Blennow, K. Hansen, R. Wallenberg, M. Mogensen // Electrochimica Acta. – 2006. – V. 52. – P. 1651-656.
109. Kharton V.V. Mixed conductivity and stability of A-site-deficient $\text{Sr}(\text{Fe,Ti})\text{O}_{3-\delta}$ perovskite / V.V. Kharton, A.V. Kovalevsky, E.V. Tsipsis, A.P. Viskup, E.N. Naumovich, J.R. Jurado, J.R. Frade // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2002. – V. 7. – P. 30-36.
110. Steinsvik S. The defect structure of $\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.8$) investigated by electrical conductivity measurement and electron energy loss spectroscopy (EELS) / S. Steinsvik, R. Bugge, J. Gjonnes, J. Taftø, T. Norby // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1997. – V. 58. – P. 969-976.
111. Jung W. C. Investigation of Cathode Behavior of Model Thin-Film $\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.35$ and 0.5) Mixed Ionic-Electronic Conducting Electrodes / W.C. Jung, H.L. Tuller // Journal of The Electrochemical Society. – 2008. – V. 155. – P. B1194-B1201.
112. Дунюшкина Л.А. Электродные материалы для твёрдооксидных топливных элементов с протонпроводящим электролитом на основе CaZrO_3 / Л.А. Дунюшкина, А.В. Кузьмин, В.М. Куимов, А.Ш. Халиуллина, М.С. Плеханов, Н.М. Богданович // Электрохимия. – 2017. – Т. 53. – С. 217-226.
113. Naoumidis A. Chemical interaction and diffusion on interface cathode/electrolyte of SOFC / A. Naoumidis, A. Ahmad-Khanlou, Z. Samardzidja, D. Kolar // Fresenius Journal of Anal. Chem. – 1999. – V. 365. – P. 277-281.
114. Ullmann H. Ionic/electronic mixed-conduction relations in parasite-type oxides by defect structure / H. Ullman, N. Trofimenko, A. Naoumidis, D. Stover // Journal of the European Ceramic Society. – 1999. – V. 19. – P. 791-796.
115. Yan K. Effects of sintering atmosphere on the interaction between doped yttrium chromite anode and yttria stabilized zirconia electrolyte / K. Yan, H. Kishimoto, K. Develos-Bagariano, K. Yamaji, T. Horita, H. Yokokawa // Solid State Ionics. – 2017. – V. 307. – P. 21-25.

116. Litzelman S.J. Heterogeneously doped nanocrystalline ceria films by grain boundary diffusion: Impact on transport properties / S.J. Litzelman, R.A. De Souza, B. Butz, H.L. Tuller, M. Martin, D. Gerthsen // *Journal of Electroceramics*. – 2009. – V. 22. – P. 405–415.
117. Li Z-P. Diffusion and segregation along grain boundary at the electrolyte-anode interface in IT-SOFC / Z-P. Li, T. Mori, G.J. Auchterlonie, J. Zou, J. Drennan, M. Miyayama // *Solid State Ionics*. – 2011. – V. 191. – P. 55-60.
118. Yoo C-Y. The effects of NiO addition on the structure and transport properties of proton conducting $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ / C-Y. Yoo, D.S. Yun, J.H. Joo, J.H. Joo // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 621. – P. 263-267.
119. Han D. Strategy to improve phase compatibility between proton conductive $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and nickel oxide / D. Han, Y. Otani, Y. Noda, T. Onishi, M. Majima, T. Uda // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – P. 19288-19297.
120. Shirpour M. Evidence for space charge effect in Y-doped BaZrO_3 from reduction experiment / M. Shirpour, R. Merkle, J. Maier // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 225. – P. 304–307.
121. Okuyama Y. Improvement of Protonic Ceramic Fuel Cells with Thin Film BCZY Electrolyte / Y. Okuyama, N. Ebihara, K. Okuyama, Y. Muzatani // *ESC Transactions*. – 2015. – V. 68. – P. 2545-2553.
122. Peng R. Electrochemical Properties of IT-SFC based on Proton Conducting Sm-doped BaCeO_3 Electrolyte Thin Film / R. Peng, Y. Wu, Y. Lizhai, M. Zongqiang // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177. – P. 389-393.
123. Li Y. Proton-conducting Micro-solid Oxide Fuel Cells with Improved Cathode Reactions by a Nanoscale Thin Film Gadolinium-doped Ceria Interlayer / Y. Li, S. Wang, P-C. Su // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 6. – P. 1-9.
124. Ranran P. Electrochemical properties of intermediate-temperature SOFCs based on proton conducting Sm-doped BaCeO_3 electrolyte thin film / P. Ranran, W. Yan, Y. Lizhai, M. Zongqiang // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177. – P. 389-393.
125. Itagaki Y. Anode-supported SOFC with thin film of proton-conducting $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ by electroforetic deposition / Y. Itagaki, Y. Yamamoto, H. Aono, H. Yahiro. – 2017. – *Journal of the Ceramic Soc. of Japan*. – V. 125. – P. 528-532.
126. Bi L. Proton-conducting solid oxide fuel cell (SOFC) with Y-doped BaZrO_3 / L. Bi, E.H. Daas, S.P. Shafi // *Electrochemistry Communications*. – 2017. – V. 80. – P. 20-23.
127. Sun W. Fabrication and performance of a proton-conducting solid oxide fuel cells based on a thin $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte membrane / W. Sun, L. Yan, Z. Shi, Z. Zhu, W. Liu // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V. 195. – P. 4727-4730.

128. Kariya T. Intermediate-temperature operation of solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) with thin film proton conductive electrolyte / T. Kariya, K. Uchiyama, H. Tanaka, T. Hirono, T. Kuse, K. Yanagimoto, M. Henmi, M. Hirose, I. Kimura, K. Suu, H. Funakubo // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2015. – V. 660. – P. 1-5.
129. Лупанова. Т.Н. Методическое пособие. Измерение размеров наночастиц методом динамического рассеяние света / Т.Н. Лупанова. – Москва: ИБГ РАН, 2013. – 13 с.
130. Lide D.R. CRC Handbook Chemistry and Physics, 85th Eddition / D.R. Lide. – Boca Raton: CRC Press, 2004. – 2656 p.
131. Князев А.В. Методическое пособие. Основы рентгенофазового анализа / А.В. Князев, Е.В. Сулейманов. – Нижний Новгород: ГОУ ВПО Нижегородский государственный университет им. Лобачевского, 2005. – 23 с.
132. Гоулдстейн Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в двух книгах. Перевод с англ. / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин, Ч. Фиори, Ф. Лифшин. – Москва: Мир, 1984. – 303 с.
133. Пирогов А.В. Методическое пособие. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия. / А.В. Пирогов, Н.В. Малехонова, А.И. Бобров, Н.О. Кривулин, Д.А. Павлов. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2014. – 73 с.
134. Guthrie J.V. Overview of X-ray Fluorescence [Электронный ресурс] / J.V. Guthrie // интернет портал archaeometry.missouri.edu. – 2012. – Режим доступа: http://archaeometry.missouri.edu/xrf_overview.html.
135. Толкачёва, А.С. Майенит: Синтез, структура и область существования: дис. ... кан. хим. наук: 02.00.04 / Толкачёва Анна Сергеевна. – Екб., 2013. – 102 с.
136. Жуковский В.М. Методическое пособие для студентов и аспирантов специализации «химия твёрдого тела». Импедансная спектроскопия твёрдых электролитических материалов / В.М. Жуковский, О.В. Бушкова. Екатеринбург: Уральский государственный университет им А.М. Горького, 2000. – 22 с.
137. Boucamp B. A Nonlinear Least Squares Fit procedure for analysis of immittance date of electrochemical systems / B. Boucamp // *Solid State Ionics*. – 1986. – V. 20. – P.31-44.
138. Boucamp B. A Package for impedance/admittance date analysis / B. Boucamp // *Solid State Ionics*. – 1986. – V. 136. – P. 18-19.
139. Куртеева А.А. Возможности регулирования микроструктуры и электропроводности несущих катодных подложек из La(Sr)MnO₃ / А. А. Куртеева, Н. М. Богданович, Д. И. Бронин, Н. М. Поротникова, Г. К. Вдовин, А. А. Панкратов, С. М. Береснев, Л. А. Кузьмина // *Электрохимия*. – 2010. – Т. 46. – С. 864-872.

140. Куртеева А.А. Единичные твёрдооксидные топливные элементы с несущим Ni-керметным анодом / А.А. Куртеева, С.М. Береснев, Д.А. Осинкин, Б.Л. Кузин, Г.К. Вдовин, В.Д. Журавлёв, Н.М. Богданович, Д.И. Бронин, А.А. Панкратов, И.Ю. Ярославцев // *Электрохимия*. – 2011. – V. 47. – P. 1478-1486.
141. Osinkin D.A. Thermal expansion, gas permeability, and conductivity of Ni-YSZ anodes produced by different techniques / D.A. Osinkin, D.I. Bronin, S.M. Beresnev, N.M. Bogdanovich, V.D. Zhuravlev, G.K. Vdovin, T.A. Demyanenko // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2014. – V. 18. – P. 149-156.
142. Зубович И.А. Неорганическая химия: Учебник для технологов спец. вузов / И.А. Зубович. – Москва: Высшая школа, 1989. – 432 с.
143. Matsumoto Y. New photocathode materials for hydrogen evolution: calcium iron oxide (CaFe_2O_4) and strontium iron oxide ($\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$) / Y. Matsumoto, M. Omae, K. Sugiyama, E. Sato // *The journal of Physical Chemistry*. – 1987. – V. 91. – P. 577-581.
144. Deshmukh S.B. Peppartion and characterization of zirconia based thick film resistor as ammonia gas sensor / S.B. Deshmukh, R.H. Bari, G.E. Patil, D.D. Kajale, G.H. Jain, L.A. Patil // *International journal on Smart Sensing and Intelligent Systems*. – 2012. – V. 5. – P. 540-558.
145. Кнунянц И.Л. Химическая энциклопедия / И.Л. Кнунянц – Москва: Большая Российская энциклопедия, 1992. – 639 с.
146. Samata H. Synthethis and Characterization CaPd_3O_4 Crystals / H. Sanata, S. Tanaka, S. Mizusaki, Y. Nagata, T. Ozawa, A. Sato, K. Kosuda // *Journal of Crystallization Process and Technology*. – 2012. – V. 2. – P. 16-20.
147. Jeon S.-Y. Hydrogen separation by Pd– $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ cermet composite membranes / S.-Y. Jeon, D.-K. Lim, M.-B. Choi, E.D. Wachsman, S.-J. Song, // *Separation and Purification Technology*. – 2011. – V. 79. – P. 337-341.
148. Bishop S.R. Chemical expansion of solid oxide fuel cell materials: A brief overview / S.R. Bishop // *Acta Mechanica Sinica*. – 2013. – V. 29. – P. 312-317.
149. Ram M. Eliminating chemical effects from thermal expansion coefficient measurements / M. Ram, Y. Tsur // *Journal of Electroceram*. – 2009. – V. 22. – P. 120-124.
150. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной химии / Л.М. Якименко. – Москва: Химия, 1977. – 264 с.
151. Noh H-S. Microstructure factors of electrodes affecting the performance of anode-supported thin film yttria-stabilized zirconia electrolyte ($\sim 1 \mu\text{m}$) solid oxide fuel cells / H-S. Noh, H. Lee, B-K. Kim, H-W. Lee, J-H. Lee, J-W. Son // *Journal of Power Sourcess*. – 2011. – V. 196. – P. 7169-7174.

152. Duniyushkina L.A. Microstructure, hardness and electrical behavior of Y-doped CaZrO₃ films prepared by chemical solution deposition / L.A. Duniyushkina, E.O. Smirnova, S.V. Smirnov, V.M. Kuimov, S.V. Plaksin // *Ionics*. – 2013. – V. 19. – P.511-515.
153. Дунюшкина Л.А. Синтез и электрические свойства плёнок CaZrO₃ на поверхности YSZ-электролита / Л.А. Дунюшкина, С.В. Плаксин, А.А. Панкратов, Л.А. Кузьмина, В.М. Куимов, В.П. Горелов // *Электрохимия*. – 2011. – Т.47. – С. 1361-1368.
154. Халиуллина А.Ш. Химический синтез и гранулометрический состав порошков CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} / А.Ш. Халиуллина, В.М. Куимов, С.А. Беляков, Л.А. Дунюшкина // *Журнал прикладной химии* – 2017. – Т. 90. – С. 279-285.
155. Duniyushkina L.A. Electrical conductivity of CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} films deposited from liquid solutions / L.A. Duniyushkina, S.V. Smirnov, V.M. Kuimov, V.P. Gorelov // *International journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – P. 18385-18391.
156. Duniyushkina L.A. The across-plane conductivity and microstructure of SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ} thin films / L.A. Duniyushkina, S.V. Smirnov, S.V. Plaksin, V.M. Kuimov, V.P. Gorelov // *Ionics*. – 2013. – V. 19 – P. 1715-1722.
157. Дунюшкина Л.А. Синтез, микроструктура и электрические свойства плёнок CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}, полученных на пористых подложках SrTi_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}. / Л.А. Дунюшкина, В.М. Куимов, А.А. Панкратов, О.Г. Резнических, А.Ш. Халиуллина // *Электрохимия*. – 2016. – Т. 52. – С. 1186-1192.
158. Badwal S.P.S. Stability of solid oxide fuel cell components /S.P.S Badwal // *Solid State Ionics*. – 2001. – V.143. – P. 39-46.
159. Liu X.Y. Comparative study of the sintering behaviors between YSZ and LZ/YSZ composite / X.Y. Liu, Z.H. Xu, G.Y. Liang // *Materials Letters*. – 2017. – V. 191. – P. 108-111.
160. Zhu W. Enhancement in three-phase boundary of SOFC electrodes by an ion impregnation method a modeling comparison / W. Zhu, D. Ding, C. Xia // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2008. – V.11. – P. B83-B86.
161. Guo X., Waser R. Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria / X. Guo, R. Waser // *Progress in Material Science*. – 2006. – V. 51. – P.151-210.
162. Дунюшкина, Л.А. Химическое осаждение и свойства плёночных твёрдооксидных электролитов на основе цирконата кальция и стронция: автореф. дис. ...док. хим. наук: 02.00.05 / Дунюшкина Лилия Адиевна. – Екб., 2017. – 44 с.
163. Самсонов Г.В. Справочник. Физико-химические свойства окислов / Г.В. Самсонов. – Москва: Металлургия, 1978. – 472 с.

164. Куимов В.М. Синтез и электропроводность плёнок электролита $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ на несущих композиционных электродах / В.М. Куимов, А.Ш. Халиуллина, А.А. Панкратов, Б.Д. Антонов, Л.А. Дунюшкина // *Электрохимия*. – 2018. – Т. 154. – С. 195-203.
165. Рипан Р. Неорганическая химия. Химия металлов / Р. Рипан, И. Четяну. – Москва: Мир, 1972. – 871 с.
166. Komie S. Dielectric relaxation analysis for 8 mol % YSZ single crystal / S. Komie, F. Munakata // *Journal of Materials Science*. – 2005. – V. 40. – P. 3887-3890.
167. Irvine J., Sinclair D. West A. Electroceramics characterization by impedance spectroscopy / J. Irvine, D. Sinclair, A. West // *Advanced Materials*. – 1990. – V. 2. – P. 132-138.
168. Lyagaeva J. Improved ceramic and electrical properties of CaZrO_3 -based proton-conducting materials prepared by a new convenient combustion synthesis method / J. Lyagaeva, N. Danilov, D. Korona, A. Farlenkov, D. Medvedev, A. Demina, I. Animitsa, P. Tsiakaras // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43. – P. 7184-7192.
169. Kreuer K.D. Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications / K.D. Kreuer, S. Adams, W. Munch, A. Fuchs, U. Klock, J. Maier // *Solid State Ionics*. – 2001. – V. 145. – P. 295-306.
170. Dunyushkina L.A. Deposition and Characterization of Y-doped CaZrO_3 Electrolyte film on a Porous $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Substrate / L.A. Dunyushkina, A.A. Pankratov, V.P. Gorelov, A. Brouzgou, P. Tsiakaras // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 202. – P. 39-46.
171. Liu M. Properties of Mixed-Conducting Electrolytes / M. Liu, H. Hu // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1996. – V. 143. – P. L109-L112.
172. Agarwal V. Electrochemical properties of $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ electrolyte films deposited on $\text{Ni-BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ substrates / V. Agarwal, M. Liu // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1997. – V. 144. – P. 1035-1040.