

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

На правах рукописи

Халиуллина Аделя Шамильевна

**ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В КЕРАМИЧЕСКИХ И
ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТОВ
СТРОНЦИЯ И КАЛЬЦИЯ**

Специальность 02.00.05 – Электрохимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук

Дунюшкина Лилия Адиевна

Екатеринбург – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	12
1.1 Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ).....	12
1.2 Твердооксидные электролиты.....	13
1.2.1 Кислород-ионные электролиты.....	14
1.2.2 Протонные электролиты.....	17
1.2.2.1 Структура и свойства материалов на основе CaZrO_3	18
1.2.2.2 Структура и свойства материалов на основе SrZrO_3	25
1.2.2.3 Структура и свойства материалов на основе BaZrO_3	30
1.3 Способы снижения рабочей температуры ТОТЭ.....	32
1.4 Методы получения пленочных электролитов.....	33
1.5 Электрические свойства пленок цирконатов кальция и стронция.....	37
1.6 Электродные материалы.....	43
1.7 Постановка цели и задач исследования.....	45
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	47
2.1 Рентгенофазовый анализ.....	47
2.2 Исследование микроструктуры и элементного состава.....	47
2.3 Синхронный термический анализ.....	48
2.4 Определение краевого угла смачивания.....	48
2.5 Измерение газопроницаемости.....	49
2.6 Измерение динамической вязкости.....	49
2.7 Седиментационный анализ.....	49
2.8 Измерение проводимости.....	50
2.9 Измерение чисел переноса.....	51
2.10 Метод распределения времен релаксации.....	52
2.11 Определение плотности.....	52
2.12 Исходные материалы и методы синтеза.....	53
2.12.1 Изготовление керамики $\text{Sr}_{1\pm x}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Zr}_{0.95}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.02-0.06$).....	54
2.12.2 Изготовление подложек.....	55
2.12.2.1 Композиты $\text{NiO-CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{NiO-CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	55
2.12.2.2 $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	56
2.12.2.3 YSZ.....	56
2.12.3 Получение пленок на основе цирконатов кальция и стронция.....	56
2.12.3.1 Пленки на основе цирконата кальция.....	57

2.12.3.2 Пленки на основе цирконата стронция.....	58
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИЙ МЕТОДА ХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРНОГО ОСАЖДЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ ПЛЕНОК.....	61
3.1 Исследование влияния состава дисперсионной среды на морфологию пленок.....	61
3.1.1 Приготовление и аттестация растворов для получения пленок цирконата стронция.....	61
3.1.2 Фазовый состав и морфология пленок цирконата стронция.....	62
3.2. Исследование влияния вязкости раствора на морфологию пленок.....	64
3.2.1 Получение пленок базовым растворным методом.....	64
3.2.2 Введение в раствор органических загустителей (ПВБ и ДАКМ).....	66
3.2.3 Получение пленок из суспензий.....	68
3.2.3.1 Получение порошков $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ методом Печини, из водных и спиртовых растворов солей.....	68
3.2.3.2 Морфология пленок цирконата кальция, полученных из суспензии.....	72
3.2.3.3 Получение пленок цирконата кальция из раствора солей, модифицированного добавкой порошка-прекурсора.....	73
3.3. Выводы к Главе 3.....	77
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИИ СТРОНЦИЯ И ДОПИРОВАНИЯ ИТТРИЕМ НА ПРОВОДИМОСТЬ ЦИРКОНАТА СТРОНЦИЯ	78
4.1 Фазовый состав SZ_x и SZY_x ($x = 0.94-1.02$).....	78
4.2 Микроструктура и химический состав SZ_x и SZY_x ($x = 0.94-1.02$).....	79
4.3 Электропроводность образцов SZ_x и SZY_x	83
4.4 Выводы к Главе 4.....	91
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОВОДИМОСТИ ПЛЕНОК ЦИРКОНАТОВ КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ.....	93
5.1 Получение пленок.....	93
5.2 Морфология пленок.....	93
5.3 Электропроводность пленок цирконатов кальция и стронция на подложках STF.....	96
5.4 Выводы к Главе 5.....	102
ГЛАВА 6. ПРИРОДА ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В МАССИВНЫХ И ПЛЕНОЧНЫХ ТВЕРДООКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА СТРОНЦИЯ	104
6.1 Фазовый состав и микроструктура пленки $\text{Sr}_{0.98}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	104

6.2 Числа переноса ионов кислорода и протонов в керамической мембране SZY0.98 в окислительных условиях.....	105
6.3 Числа переноса ионов кислорода в пленочной и керамической мембранах SZY0.98 в условиях воздух/водород.....	110
6.4. Определение проводимости $\text{Sr}_{0.98}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода.....	115
6.5 Выводы к Главе 6.....	119
ВЫВОДЫ	120
Список сокращений и условных обозначений.....	122
Список литературы.....	124

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

С увеличением мирового населения и повышением уровня жизни неуклонно возрастает энергопотребление. В связи с этим актуальной является разработка эффективных и экологически чистых способов получения электроэнергии, одним из которых является прямое преобразование химической энергии топлива в электричество с помощью твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), в которых возможно достижение значений КПД до 70% [1]. Достоинствами ТОТЭ являются толерантность к топливу, отсутствие вредных выбросов, бесшумность и безопасность [2]. Однако ТОТЭ имеют ряд недостатков, которые препятствуют их массовому производству. Основной из них – высокая рабочая температура (800–1000 °С), вследствие чего ужесточаются требования к материалам, снижается рабочий ресурс, возрастают затраты на производство и эксплуатацию ТОТЭ, что приводит к высокой стоимости получаемой электроэнергии.

Снижение рабочих температур ТОТЭ возможно при использовании электролитов с протонной проводимостью вместо традиционных кислород-ионных электролитов. Ряд оксидных соединений обладают способностью растворять водород или водяной пар в своей кристаллической решетке во влажных и водородсодержащих атмосферах. В результате образуются заряженные протонные дефекты, которые участвуют в переносе заряда в проводниках подобного типа. Такие оксидные соединения относят к классу высокотемпературных протонных проводников. Протонные электролиты обладают важным преимуществом перед кислород-ионными – в них достигается высокая ионная проводимость при значительно более низких температурах (400–600 °С) за счет сравнительно низкой энергии активации протонной проводимости и высокой подвижности протонов. Наиболее высокую протонную проводимость демонстрируют оксиды на основе ВаСеО₃ с перовскитоподобной кристаллической структурой. Но низкая стабильность в атмосферах, содержащих углекислый газ, пары воды, сероводород ограничивает применение церата бария в ТОТЭ [3, 4]. Поэтому поиск материалов электролитов с приемлемой протонной проводимостью, устойчивых в рабочих условиях ТОТЭ, остается актуальным. Типичными представителями семейства протонных электролитов являются оксиды на основе цирконатов щелочноземельных элементов (ЩЗЭ), также имеющие структуру типа перовскита. Хотя цирконаты уступают по проводимости церату бария, они обладают высокой механической прочностью, химической и термической стабильностью, необходимыми для применения в электрохимических устройствах (водородные датчики, электролизеры, ТОТЭ) [5, 6]. Протонная проводимость в цирконатах ЩЗЭ активно изучалась с 80-х годов XX века, когда Ивахара с соавторами обнаружил протонную проводимость в ряде оксидов АВО₃ со структурой перовскита [5]. Однако до настоящего

времени остается неясным влияние на проводимость таких факторов, как нестехиометрия по катиону А, распределение примеси в кристаллической решетке, состав и строение межзеренных границ и других, следовательно, актуальным является их изучение.

Дальнейшее снижение рабочей температуры ТОТЭ возможно при уменьшении толщины электролита, и соответственно внутреннего сопротивления элемента. В последние десятилетия значительные усилия направлены на получение и исследование пленочных электролитных мембран и разработке ТОТЭ с пленочным электролитом. Много работ посвящено изучению пленок кислород-ионного электролита на основе диоксида циркония [7].

Основная конфигурация ТОТЭ с пленочным электролитом, разрабатываемая в настоящее время, - пленочный электролит на несущем электроде (катоде или аноде). Пленочная мембрана должна обладать достаточной химической и механической устойчивостью в условиях работы топливного элемента и иметь высокую газоплотность для исключения взаимного разбавления катодного и анодного газа. Несущий электрод в такой конструкции обеспечивает механическую прочность топливной ячейки, следовательно, должен иметь достаточную толщину. Вместе с тем, большая толщина несущего электрода затрудняет диффузию электрохимически активного компонента газовой фазы, вследствие чего увеличиваются поляризационные потери и уменьшается мощность топливной ячейки. Для обеспечения доступа газов к трехфазной границе несущий электрод должен иметь высокую пористость. Кроме того, цирконаты кальция и стронция, как все твердооксидные электролиты, являются тугоплавкими и требуют спекания при очень высоких температурах (1600–1700 °С) для достижения высокой плотности [8, 9], а электроды – сравнительно легкоплавкие оксиды металлов или композиты, состоящие из жесткой керамической матрицы и диффузионно-подвижной металлической фазы. Таким образом, для создания ТОТЭ с пленочным электролитом на несущем электроде необходимо решение задачи получения плотной пленки тугоплавкого материала на пористой сравнительно легкоплавкой подложке. Высокотемпературное спекание пленки, осажденной на несущем электроде, может повлечь взаимодействие материалов, а также изменение морфологии электрода.

Проблема взаимодействия материалов в процессе синтеза и эксплуатации пленочных электролитов является более острой, чем в случае массивных электролитов, что накладывает жесткие требования как на выбор материалов электролита и электродов, так и методов осаждения пленок. Известно, что химическое растворное осаждение дает возможность получать газоплотные пленки твердооксидных электролитов при относительно низких температурах (~1000 °С) [10]. Это является важным преимуществом с точки зрения снижения интенсивности взаимодействия пленки и подложки. Однако метод растворного осаждения имеет и недостатки, основным из которых является необходимость многократного нанесения раствора и

последующего синтеза для достижения требуемой толщины и газоплотности пленки, что делает процесс нетехнологичным. Поэтому актуальной задачей является разработка модификаций растворного метода, применимых в производстве ТОТЭ.

Таким образом, развитие пленочных технологий и исследование факторов, влияющих на проводимость протонных электролитов на основе цирконатов ЩЗЭ, для использования в ТОТЭ являются актуальными. Поэтому **целью диссертационной работы** являлась разработка методов модификации химического растворного осаждения пленок и установление особенностей переноса заряда в пленочных и керамических твердооксидных электролитах на основе цирконатов стронция и кальция.

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

1. Выявление влияния модификаций химического растворного метода, таких как изменение состава дисперсионной среды, введение органических добавок и дисперсной фазы на морфологию пленок электролитов на основе цирконатов кальция и стронция.
2. Установление особенностей электропроводности пленочных твердооксидных электролитов на основе цирконатов кальция и стронция.
3. Изучение влияния состава (катионная нестехиометрия, допирование), парциального давления кислорода и водяного пара на электропроводность цирконата стронция. Разработка модели образования заряженных дефектов.
4. Исследование природы проводимости массивного и пленочного электролита на основе цирконата стронция.

Научная новизна и теоретическая значимость работы:

1. Установлены закономерности влияния характеристик спиртово-водных солевых растворов (вязкости, содержания воды в растворе, размера частиц дисперсной фазы) на морфологию пленок цирконатов кальция и стронция, получаемых с помощью химической растворной технологии.
2. Впервые показано, что состав поверхностного слоя цирконата стронция отличается от состава объема, а предел растворимости иттрия составляет около 2 мол. %.
3. Впервые показано влияние нестехиометрии стронция на общую, объемную и зернограничную проводимость $Sr_{1-x}ZrO_{3-\delta}$ и $Sr_{1\pm x}Zr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ ($x = 0-0.06$). Установлен состав, обладающий наиболее высокой проводимостью – $Sr_{0.98}Zr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$. Предложена модель образования дефектов, описывающая особенности проводимости в исследуемых системах.
4. Впервые определены числа переноса ионов кислорода и протонов в керамической и пленочной мембранах $Sr_{0.98}Zr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$. Установлено, что в режиме работы топливного элемента (воздух/водород) при температуре 600 °С число переноса ионов достигает 0.97 и 0.99

соответственно для пленочной мембраны на несущем Ni-керметном аноде и массивной мембраны. Во влажном воздухе перенос заряда осуществляется в основном протонами – число переноса протонов составляет 0.87 при температурах 500–600 °С на воздухе в условиях градиента pH_2O (40 Па – 4240 Па).

Практическая значимость работы:

1. Результаты оптимизации процесса получения пленок электролита на пористых несущих электродах химическим раствором методом могут быть использованы при создании твердооксидных пленочных мембран для электрохимических устройств. Установлено, что введение в солевой раствор органических загустителей (1 масс.% поливинилбутираля (ПВБ), 15 об.% диэтаноламида кокосового масла (ДАКМ)) с целью увеличения вязкости приводит к появлению микротрещин в пленке. При использовании суспензий покрытия имеют большую толщину и пористость. Оптимальным для получения плотной пленки является введение в раствор неорганических солей порошка-прекурсора, полученного из этого же раствора (1 г на 40 мл раствора).
2. Показана принципиальная возможность использования оксида со смешанной электронно-ионной проводимостью $SrTi_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ и Ni-кермета в качестве несущих электродов для пленочного электролита на основе $SrZrO_3$ в ТОТЭ.
3. Полученные в работе данные по проводимости и числам переноса в керамическом и пленочном образцах $Sr_{0.98}Zr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ могут быть использованы при разработке среднетемпературных ТОТЭ.

Методология и методы исследования:

Методологической основой настоящего диссертационного исследования является совокупность как специальных, так и общенаучных методов научного познания. В работе был использован комплекс современных экспериментальных методов исследования физико-химических свойств, выбор которых соответствует решаемым задачам. Для установления режимов термообработки образцов использовали методы термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для аттестации фазового состава и морфологии образцов был использован комплекс методов: рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой. Открытую пористость керамических образцов определяли методом гидростатического взвешивания в керосине (ГОСТ 2409 – 95, ИСО 5017–88). Плотность образцов определяли методом, основанном на измерении геометрических размеров с помощью микрометра и

взвешивании их на аналитических весах. Гранулометрический анализ порошков проводили методом седиментационного анализа. Смачивающую способность раствора определяли путем измерения краевого угла смачивания взвешиванием мениска. Динамическая вязкость была определена при помощи вибрационного вискозиметра. Газопроницаемость пленок на несущих электродах определяли методом пропускания воздуха через образец под давлением (ГОСТ 11573-98). Проводимость пленок и керамических образцов изучали методом импеданса. Числа переноса определяли с помощью измерения спектров импеданса и напряжения разомкнутой цепи газовых концентрационных ячеек.

Для интерпретации полученных экспериментальных данных применялись современные методы моделирования. Расшифровку результатов РФА проводили с использованием базы рентгендифракционных данных ICDD PDF-2. Обработку годографов импеданса проводили на основе метода эквивалентных схем с помощью программы EQUIVCRT и метода распределения времен релаксации. Для анализа результатов по электропроводности цирконата стронция в зависимости от содержания стронция и допирования использовали построение модели образования дефектов в сложном оксиде.

Положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования фазового и элементного состава, микроструктуры и проводимости керамики $Sr_{1-x}ZrO_{3-\delta}$ и $Sr_{1-x}Zr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$. Модель образования дефектов.
2. Результаты исследования состава и микроструктуры пленок на основе цирконатов кальция и стронция, полученных с помощью химической растворной технологии на подложках Ni-кермет и $SrTi_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$.
3. Результаты исследования проводимости пленок $Sr_{0.98}Zr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ на несущем электроде $SrTi_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, полученных химическим растворным методом.
4. Данные по числам переноса носителей заряда в керамической и пленочной мембранах $Sr_{0.98}Zr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$

Степень достоверности: Достоверность результатов настоящего исследования обеспечена использованием комплекса аттестованных высокоточных современных приборов и апробированных методов исследования, апробацией результатов в рецензируемых изданиях, а также на российских и международных конференциях.

Личный вклад: Личный вклад автора состоит в подборе, изучении и анализе литературных данных, в получении и подготовке образцов, включая адаптацию методов синтеза, проведении экспериментов и обработке полученных результатов. Постановку цели и задач, обсуждение и

анализ экспериментальных результатов проводили совместно с научным руководителем в.н.с., д.х.н. Дунюшкиной Л.А. Аттестация образцов проведена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» и при технической поддержке ведущих сотрудников центра: микрофотографии образцов получены н.с. Панкратовым А.А. и м.н.с. Фарленковым А.С., рентгенограммы образцов получены с.н.с., к.х.н. Антоновым Б.Д. и с.н.с., к.х.н. Плаксиным С.В., седиментационный анализ порошков проводился м.н.с. Беляковым С.А., определение краевого угла смачивания проводила ст.н.с., к.х.н. Кулик Н.П., шлифы поперечного сечения образцов для элементного анализа были сделаны н.с., к.х.н. Ереминым В.А., элементный анализ порошков проводил с.н.с., к.х.н. Москаленко Н.И., данные ТГ и ДСК получены н.с., к.х.н. Ильиной Е.А., н.с., к.х.н. Першиной С.В., н.с. и к.х.н. Резницких О.Г., измерение газопроницаемости образцов проводил старший лаборант Терехин А.А. Анализ данных импедансной спектроскопии методом DRT проводил с.н.с., к.х.н. Осинкин Д.А., старший инженер Таразанов Б.Т. изготавливал несущие части измерительных ячеек и печи для синтеза образцов и проведения экспериментов.

Апробация работы: Результаты работы были представлены и обсуждены на семи Российских и международных конференциях: XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Санкт-Петербург, 9 – 13 сентября 2019 г.; 14-я Конференция с международным участием «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», Черногловка, 13 – 16 сентября 2018 г.; 1-я Международная конференция по интеллектоёмким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твёрдых электролитов), Екатеринбург, 18 – 22 сентября 2017 г.; 22-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 26 – 30 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, 27 – 29 апреля 2016 г.; 18-я Международная конференция по твердофазным протонным проводникам, Осло (Норвегия), 18 – 23 сентября 2016 г.; Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» Черногловка. 29. июня – 3 июля 2015 г.

Публикации: Основные результаты, изложенные в диссертационной работе, опубликованы в 21 научной публикации, в том числе в 7 статьях в российских и зарубежных научных журналах, рекомендованных ВАК, и 14 тезисах докладов российских и международных конференций.

Структура и объем работы: Диссертационная работа изложена на 139 страницах, содержит 79 рисунков и 8 таблиц. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка

сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы, содержащего 170 наименований.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ)

Топливные элементы (ТЭ) – это электрохимические устройства, преобразующие химическую энергию водорода и углеводородов в электричество с высоким коэффициентом полезного действия (КПД) [1]. Высокий КПД (до 70%) достигается благодаря прямому преобразованию энергии химической реакции в электричество, минуя малоэффективные процессы горения. Наиболее распространенной является классификация ТЭ по природе применяемого электролита. ТЭ подразделяются на щелочные, фосфорно-кислотные, карбонатно-расплавные, твердополимерные и твердооксидные. Кроме того, ТЭ разделяют по рабочей температуре на низкотемпературные (25–150 °С), среднетемпературные (150–300 °С), и высокотемпературные (до 1000 °С) топливные элементы.

Преимуществами ТОТЭ являются толерантность к виду топлива и его чистоте [2] (в качестве топлива могут выступать любые углеводороды, например, спирты, природный газ, отходы сельского хозяйства, уголь, торф), отсутствие необходимости использовать дорогостоящую платину. В процессе работы ТОТЭ выделяют минимальное количество загрязняющих веществ и имеют низкий уровень шума.

Конструкция единичной топливной ячейки представляет собой электролит и расположенные с его противоположных сторон пористые электроды (анод и катод). В катодное пространство к воздушному электроду подводят окислитель (воздух), где молекулярный кислород восстанавливается до ионной формы, а в анодное пространство подводят водородсодержащее топливо или водород, где происходит его окисление. В результате электроны, освобожденные на аноде в окислительном процессе, направляются по внешней электрической цепи к катоду, где участвуют в восстановлении кислорода. Происходит генерация электрического тока. Продукты, образующиеся в процессе химических реакций, отводятся от электродов, что позволяет непрерывно функционировать устройству.

Основным недостатком ТОТЭ являются высокие рабочие температуры (800–1000 °С). Решением проблемы снижения рабочих температур является уменьшение толщины электролита или поиск материала электролита с более высокой электропроводностью. В последние десятилетия значительные усилия направлены на получение и исследование пленочных мембран и разработке ТОТЭ с несущим электродом.

В ТОТЭ электролитная мембрана должна быть газоплотной, чтобы препятствовать перетеканию газов по порам, а электрод должен обладать достаточной пористостью для

незатрудненного подвода газообразных топлива или окислителя к трехфазной границе (электролита, электрода, газовой фазы). Кроме того, электрод должен обладать каталитической активностью и высокой электронной проводимостью.

Одной из наиболее важных характеристик топливного элемента является ЭДС, которая определяется уравнением Нернста [11]:

$$E_0 = -\frac{\Delta G}{nF} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{P_0(c)}{P_0(a)}, \quad (1.1)$$

где ΔG – изменение энергии Гиббса, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, F – постоянная Фарадея, n – число электронов, участвующих в процессе, P – парциальные давления электрохимически активного компонента газовой фазы.

Величина напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) топливного элемента всегда меньше величины ЭДС; к снижению НРЦ приводит наличие электронной проводимости в электролите, и связанные с этим поляризационные и омические потери, степень газоплотности электролитной мембраны, а также степень герметичности катодного и анодного пространств в топливной ячейке.

Потери в топливном элементе можно классифицировать на:

1. Активационные потери. Они возникают из-за замедленного протекания реакции на границах «катод – электролит» и «анод – электролит». Увеличение температуры и использование более эффективного катализатора приводит к уменьшению этих потерь.
2. Омические потери. Эти потери связаны с относительно малой скоростью ионного переноса в электролите. Решением является уменьшение толщины электролита или увеличение его проводимости.
3. Концентрационные потери, которые обусловлены затруднением подвода исходных реагентов или отвода продуктов реакции от электродов. Решением этой проблемы является увеличение пористости электродов до ~ 40 %.

Поэтому измеряемое напряжение ячейки при разомкнутой цепи меньше теоретического, вычисленного из уравнения Нернста.

1.2 Твердооксидные электролиты

По знаку носителей электрического заряда твердые электролиты классифицируются на катионпроводящие и анионпроводящие. Катионпроводящие электролиты проводят по катионам щелочных металлов. Типичными представителями соединений с проводимостью по катионам являются соединения со структурой β -натрий глинозема (β - $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$), γ - LiPO_4 , антифлюорит (Li_2O), β -кристобалит (SiO_2). К анионпроводящим электролитам относят материалы со

структурой флюорита (CeO_2 , ZrO_2), со структурой апатита ($\text{La}_x\text{Si}_6\text{O}_{12+1.5x}$, $\text{La}_x\text{Ge}_6\text{O}_{12+1.5x}$), перовскита (BaCeO_3 и BaZrO_3), шеелита (CaWO_4), браунмиллерита ($\text{Ca}_2(\text{Fe,Al})\text{O}_5$), пирохлора ($\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$) и другие. По типу носителя заряда твердые электролиты подразделяются на кислородпроводящие O^{2-} и протонпроводящие H^+ .

Электролит ТОТЭ должен отвечать следующим требованиям:

1. Обладать высокой кислородной или протонной проводимостью, а также высокими числами переноса ионов или протонов.
2. Проявлять термическую и химическую устойчивость. Электролиты должны обладать высокой химической стабильностью в окислительных и восстановительных атмосферах, и по отношению к градиенту химического потенциала кислорода. Кроме того, электролит не должен вступать в реакцию с компонентами топливной ячейки.
3. Материалы электролита и электродов должны иметь близкие значения коэффициента термического расширения (КТР).
4. Электролит должен быть газоплотным; это необходимо для предотвращения перемешивания газообразных топлива и окислителя, которое приводит к снижению эффективности ТОТЭ.

1.2.1. Кислород-ионные электролиты

К кислород-ионным электролитам относятся оксиды на основе ZrO_2 , CeO_2 , LaGaO_3 , $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. В литературе достаточно широко представлены эти классы соединений, однако наиболее изученным является диоксид циркония, допированный оксидом иттрия (YSZ) (Рисунок 1.1).

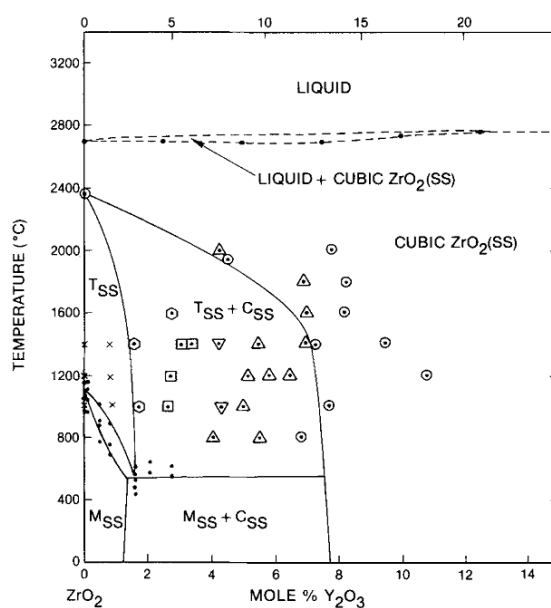


Рисунок 1.1 – Фазовая диаграмма $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ [12]

Допирование ZrO_2 8–16 мол.% Y_2O_3 приводит к стабилизации кубической структуры флюорита и образованию кислородных вакансий, которые обеспечивают ионный перенос.

Образование кислородных вакансий описывается реакцией:



Условием электронейтральности является равенство:

$$[Y'_{Zr}] = 2[V_o^{\bullet\bullet}] , \quad (1.3)$$

где Y'_{Zr} – ион иттрия с отрицательным зарядом в позиции иона Zr^{4+} , $V_o^{\bullet\bullet}$ – кислородная вакансия.

В окислительных и восстановительных атмосферах взаимодействие оксида с атмосферой описывается соответственно реакциями:



где h^{\bullet} – электронная дырка, e' – электрон.

Наряду с ионной проводимостью при высоких и низких парциальных давлениях кислорода присутствует электронная и дырочная проводимости, определяемая выражениями:

$$[V_o^{\bullet\bullet}] \cdot p_{O_2}^{1/2} \Leftrightarrow K_h \cdot C_h^2 , \quad (1.6)$$

$$[V_o^{\bullet\bullet}] \cdot C_e^2 \Leftrightarrow K_e \cdot p_{O_2}^{-1/2} , \quad (1.7)$$

где C_h – концентрация электронных дырок, K_h – константа равновесия реакции с участием электронных дырок, C_e – концентрация электронов, K_e – константа равновесия реакции с участием электронов.

Общее условие электронейтральности можно записать в виде:

$$[Y'_{Zr}] + e' = 2[V_o^{\bullet\bullet}] + h^{\bullet} . \quad (1.8)$$

Если предположить, что $[Y'_{Zr}] \approx 2[V_o^{\bullet\bullet}]$, то

$$[V_o^{\bullet\bullet}] \approx \frac{[Y'_{Zr}]}{2} . \quad (1.9)$$

При подстановке полученного выражения (1.9) в уравнение (1.6), получаем:

$$\frac{[Y'_{Zr}]}{2} \cdot p_{O_2}^{1/2} = K_h \cdot C_h^2 . \quad (1.10)$$

Зависимость концентрации электронных дырок от парциального давления кислорода может быть представлена в виде:

$$C_h = \left(\frac{[Y'_{Zr}]}{2 \cdot K_h} \right)^{1/2} \cdot p_{O_2}^{1/4}. \quad (1.11)$$

При подстановке выражения (1.9) в уравнение (1.7), концентрация электронов от парциального давления кислорода приобретает вид:

$$C_e = \left(\frac{2 \cdot K_e}{[Y'_{Zr}]} \right)^{1/2} \cdot p_{O_2}^{-1/4}. \quad (1.12)$$

Общую проводимость электролита можно выразить через парциальные проводимости:

$$\sigma = \sigma_o + \sigma_e + \sigma_h, \quad (1.13),$$

где σ_o – проводимость по ионам кислорода, σ_h – проводимость по дыркам, σ_e – проводимость по электронам.

$$\sigma_o = 2e \cdot \mu_{V_o^{\bullet\bullet}} \cdot [V_o^{\bullet\bullet}], \quad (1.14)$$

$$\sigma_h = e \cdot \mu_h \cdot C_h, \quad (1.15)$$

$$\sigma_e = e \cdot \mu_e \cdot C_e, \quad (1.16)$$

где $\mu_{V_o^{\bullet\bullet}}$, μ_h , μ_e – подвижности вакансий кислорода, электронов и дырок, соответственно.

После подстановки (1.14) – (1.16) в уравнение (1.13), выражение для общей проводимости принимает вид:

$$\sigma = 2e \cdot \mu_{V_o^{\bullet\bullet}} \cdot [V_o^{\bullet\bullet}] + e \cdot \mu_h \cdot \left(\frac{[Y'_{Zr}]}{2 \cdot K_h} \right)^{1/2} \cdot p_{O_2}^{1/4} + e \cdot \mu_e \cdot \left(\frac{2 \cdot K_e}{[Y'_{Zr}]} \right)^{1/2} \cdot p_{O_2}^{-1/4}. \quad (1.17)$$

Обозначим $\sigma_h^o = e \cdot \mu_h \cdot \left(\frac{[Y'_{Zr}]}{2 \cdot K_h} \right)^{1/2}$ и $\sigma_e^o = e \cdot \mu_e \cdot \left(\frac{2 \cdot K_e}{[Y'_{Zr}]} \right)^{1/2}$. Тогда выражение (1.17) преобразуется

к виду (1.18), которое определяет общую проводимость как сумму парциальных проводимостей: ионной, электронной и дырочной, причем последние две зависят от парциального давления кислорода:

$$\sigma = \sigma_o + \sigma_h^o \cdot p_{O_2}^{1/4} + \sigma_e^o \cdot p_{O_2}^{-1/4}. \quad (1.18)$$

Экспериментально полученные авторами работы [13] значения парциальных проводимостей $ZrO_2 - 8 \text{ мол. \% } Y_2O_3$ при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ показаны на рисунке 1.2.

Максимальные значения проводимости YSZ имеет при допировании ZrO_2 8 мол. % Y_2O_3 [14]. Достаточный уровень проводимости электролита YSZ достигается при высоких температурах ($800-1000 \text{ }^\circ\text{C}$). Использование высоких рабочих температур вызывает ряд проблем, взаимодействие материалов электрода, электролита, герметиков и интерконнекторов, возникновение механических напряжений и разрушении керамических элементов из-за разницы

в КТР и, как следствие, происходит деградация ячейки. Решением этих проблем является снижение рабочих температур ТОТЭ. В связи с этим, многочисленные исследования направлены на поиск материалов электролита, в которых достигается высокая проводимость в среднетемпературном интервале (500–700 °С). Допирование ZrO_2 оксидом иттербия и скандия обеспечивает более высокую проводимость по сравнению с допированием оксидом иттрия [15, 16], но более высокая цена сырья ограничивает их применение.

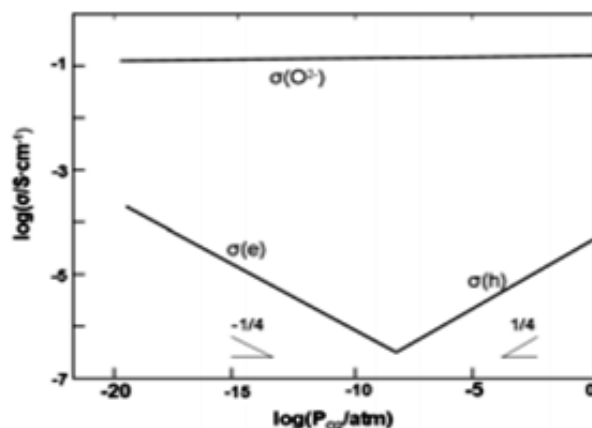


Рисунок 1.2. Зависимость проводимости YSZ от pO_2 [13]

1.2.2. Протонные электролиты

Оксидные материалы, которые в водородсодержащих атмосферах и атмосферах, содержащих пары воды, проявляют протонную проводимость, относят к протонным электролитам. В протонных электролитах заряженные частицы, содержащие водород (H^+ , OH^- , H_3O^+ , NH_4^+) являются носителями тока [17]. Реализация протонного транспорта в высокотемпературных протонных электролитах требует присутствия дефектов (кислородных вакансий). Взаимодействие кислородных вакансий с водородсодержащими компонентами газовой фазы ведет к образованию протонных дефектов и, соответственно, протонной проводимости:



где OH_o^{\bullet} — протон, локализованный на ионе кислорода.

Преимущества протонных электролитов перед кислород-ионными:

- Реализуется более высокая ионная проводимость в температурном диапазоне 400–600 °С за счет более высокой подвижности протонных носителей заряда;
- В ТОТЭ на протонном электролите реализуются более высокие значения ЭДС по сравнению с ТОТЭ на основе кислород-ионных электролитов [18];

- В протонных ТОТЭ возможна более полная утилизация топлива, если в его качестве используется водород, что приводит к увеличению КПД.

В 1980 гг Ивахара с коллегами [5, 19] обнаружили протонную проводимость в оксидах со структурой перовскита на основе SrZrO_3 , SrCeO_3 и LaYO_3 . В дальнейших исследованиях проводили поиск новых протонпроводящих электролитов [19]. Протонной проводимостью могут обладать материалы не только перовскитного типа, но и материалы со структурой флюорита, апатита и шеелита. Наиболее высокие значения проводимости показывает BaCeO_3 , но нестабильность в атмосферах, содержащих углекислый газ, препятствуют применению церата бария в ТОТЭ [3, 4]. Поэтому не прекращается поиск материалов с высокой протонной проводимостью и химически стабильных в атмосферах, содержащих углекислый газ и пары воды.

1.2.2.1. Структура и свойства материалов на основе CaZrO_3

Одним из наиболее устойчивых материалов является цирконат кальция со структурой перовскита. Он существует в двух полиморфных формах – высокотемпературной и низкотемпературной. Низкотемпературная модификация цирконата кальция орторомбическая, а высокотемпературная – кубическая. При комнатной температуре CaZrO_3 имеет структуру искаженного перовскита с пространственной группой Pbnm и параметрами решетки: $a = 0.5598$ нм, $b = 0.8040$ нм, $c = 0.5781$ нм [20]. При высоких температурах цирконат кальция обладает перовскитной кубической структурой, которая соответствует пространственной группе $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Фазовая диаграмма системы $\text{CaO} - \text{ZrO}_2$ приведена на Рисунке 1.3

Цирконат кальция является механически прочным [21–23] и жаростойким материалом с температурой плавления 2350 ± 20 °С [24]. CaZrO_3 обладает химической и термической стабильностью [25, 26] и устойчивостью к коррозии при контакте с щелочными и щелочноземельными оксидами [27]. Благодаря этим свойствам керамика на основе цирконата кальция широко применяется в качестве огнеупоров и люминесцентных материалов [27–29].

Образование дефектов в CaZrO_3 , допированном акцепторными примесями (Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Ln_2O_3), может быть описано квазихимическим уравнением (1.2). Согласно уравнению (1.2), замещение акцепторной примесью циркония приводит к образованию вакансий кислорода. Их наличие необходимо для образования и транспорта протонных дефектов в оксидах. Реакция взаимодействия паров воды с оксидом описывается уравнением (1.19).

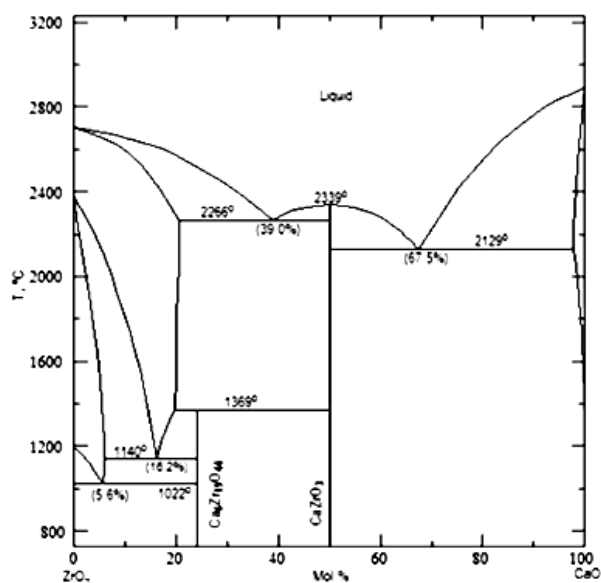


Рисунок 1.3. Фазовая диаграмма CaO-ZrO₂ [8]

В ряде работ показано, что введение редкоземельных элементов таких, как Sc³⁺, Y³⁺, La³⁺, In³⁺ в подрешетку циркония увеличивает проводимость керамики CaZrO₃ [30–35]. Электролит из допированного цирконата кальция может применяться в электролизерах, водородных датчиках и ТОТЭ. Вследствие низкой электронной проводимости цирконаты ШЗЭ рассматриваются как кандидаты для использования в микроволновой технике в качестве диэлектриков [36, 37].

Авторы [35] указали, что керамика на основе CaZrO₃ является ионным проводником при высоких температурах. Авторы работы [38] отметили, что CaZrO₃ проявляет ионную проводимость и обладает низкой электронной проводимостью. Авторы [39] показали, что CaZrO₃, допированный Y₂O₃, Al₂O₃ и MgO обладает высокой ионной проводимостью, низкой электронной проводимостью, химической стабильностью и устойчивостью к тепловому удару.

В работе [40] электрохимическими методами в различных условиях исследовали керамику CaZrO₃, допированную In, Ga и Sc. Традиционным методом синтеза твердых электролитов на основе цирконата кальция является твердофазный метод [40–42]. В работе [40] в качестве исходных материалов использовали CaCO₃, ZrO₂ и M₂O₃ (M = In, Sc, Ga). Порошки смешивали в этаноле и отжигали на воздухе при 1100–1400 °C в течение 10 часов с последующим помолом, после чего их прессовали в таблетки и спекали при 1400–1650 °C в течение 10 часов. Плотность керамики составила 95% от теоретической. Синтезированные оксиды показали смешанную протонную и дырочную проводимость в атмосфере с относительно высоким парциальным давлением кислорода (pO_2) и содержащей пары воды [40]. В водородной атмосфере в диапазоне температур 600–1000 °C оксиды на основе CaZrO₃ становились чисто протонными проводниками [40].

Благодаря высокой протонной проводимости и химической стабильности цирконат кальция, допированный индием, представляет собой перспективный материал для применения в качестве водородных сенсоров для расплавленных солей. В работах [41, 42] исследовали транспортные свойства CaZrO_3 , допированного 1 мол.% $\text{In}_{0.5}$. Порошки для керамики готовили твердофазным методом из ZrO_2 , CaCO_3 и In_2O_3 , затем с помощью изостатического прессования формировали образцы и отжигали при 1673 К в течение 10 часов на воздухе, затем перетирали и прессовали в таблетки. Таблетки спекали при 1873 К в течение 10 часов. Плотность образцов составила выше 98% от теоретической. Измерения проводимости показали, что в области высоких $p\text{O}_2$ наблюдается дырочная и ионная проводимости (Рисунок 1.4) [41, 42].

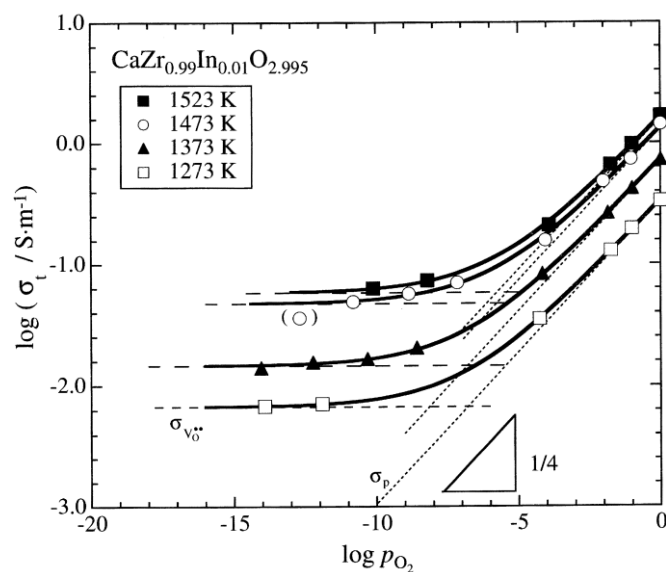


Рисунок 1.4 – Общая проводимость $\text{CaZr}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{O}_{2.995}$ в сухой атмосфере от парциального давления кислорода [42]

При тех же $p\text{O}_2$ во влажной атмосфере по сравнению с сухой увеличивается ионная проводимость и уменьшается дырочная (Рисунок 1.5) [41].

На электротранспортные свойства влияет нестехиометрия CaZrO_3 [21, 25, 35, 42–44]. Избыток CaO или ZrO_2 приводит к увеличению ионной проводимости по сравнению со стехиометрическим CaZrO_3 [43]. Однако, авторы [44, 45] приводят данные о снижении величины проводимости при избытке ZrO_2 . Наилучшие результаты по электропроводности для состава $(\text{CaO})_x(\text{ZrO}_2)_{1-x}$ получены при $x = 51\text{--}52$ мол.%, а большее увеличение приводит к снижению ионной проводимости [21, 25].

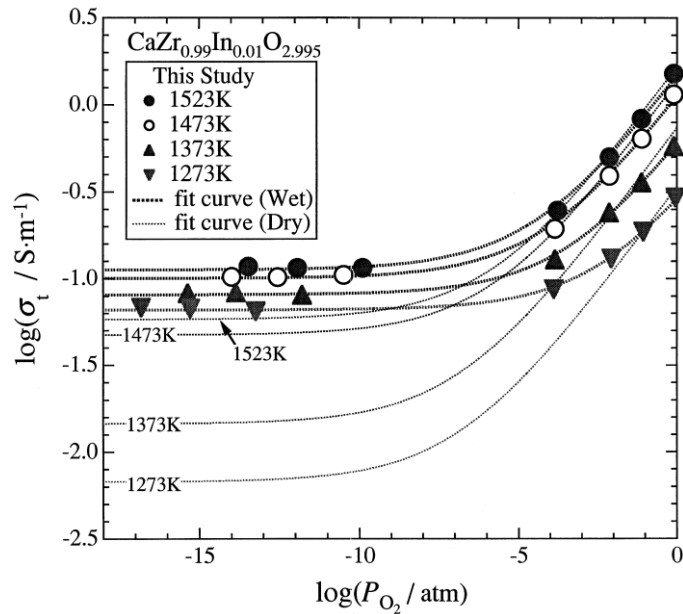


Рисунок 1.5 – Общая проводимость $\text{CaZr}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{O}_{2.995}$ во влажных условиях $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.037$ атм от парциального давления кислорода [41]

Авторы работы [23] не приводят данные по электропроводности керамики CaZrO_3 , полученной литьем и прокаливанием, однако указывают, что после спекания суспензии при 1200 и 1300 °C, образцы были неоднородными. Присутствовали фазы CaZrO_3 , кубический $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ и моноклинный ZrO_2 (Рисунок 1.6). После спекания при 1400 и 1500 °C фаза моноклинного диоксида циркония не наблюдалась (Рисунок 1.6). Следовательно, даже если формирование CaZrO_3 начинается около 1100 °C, необходимы температуры выше 1300 °C для того, чтобы прореагировал весь ZrO_2 .

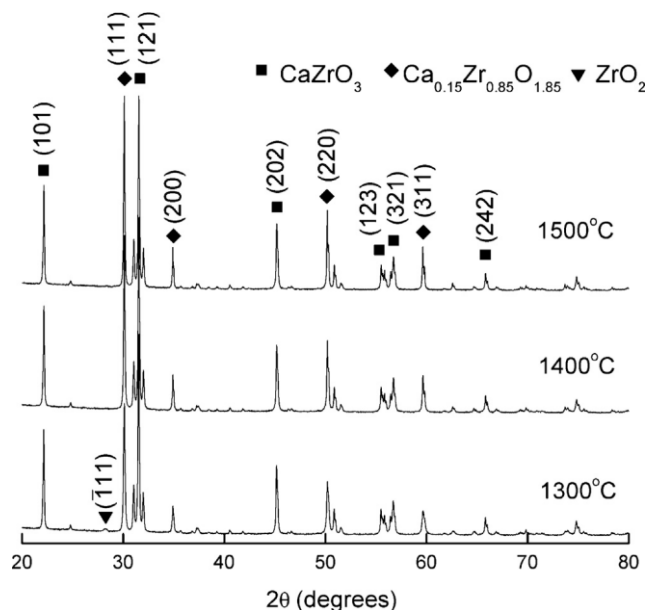


Рисунок 1.6. Рентгенофазовый анализ CaZrO_3 , спеченных при 1300, 1400 и 1500 °C [23]

В работе [35] авторы показали, что в керамике составов $\text{Ca}_{1-x}\text{ZrO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.10$) проводимость на воздухе быстро снижается с увеличением x из-за значительного снижения проводимости границ зерен. Керамические образцы получали твердофазным методом с предварительным отжигом при 1350°C в течение 4 часов и спеканием образцов при температуре 1700°C в течение 4 часов. Стехиометрический CaZrO_3 проявлял смешанную ионную и электронную p -типа проводимости в области высоких $p\text{O}_2$ и чисто ионную проводимость в области низких $p\text{O}_2$ (Рисунок 1.7). Подобная зависимость наблюдалась и для нестехиометрического материала $\text{Ca}_{1-x}\text{ZrO}_{3-\delta}$, который был получен соосаждением [35].

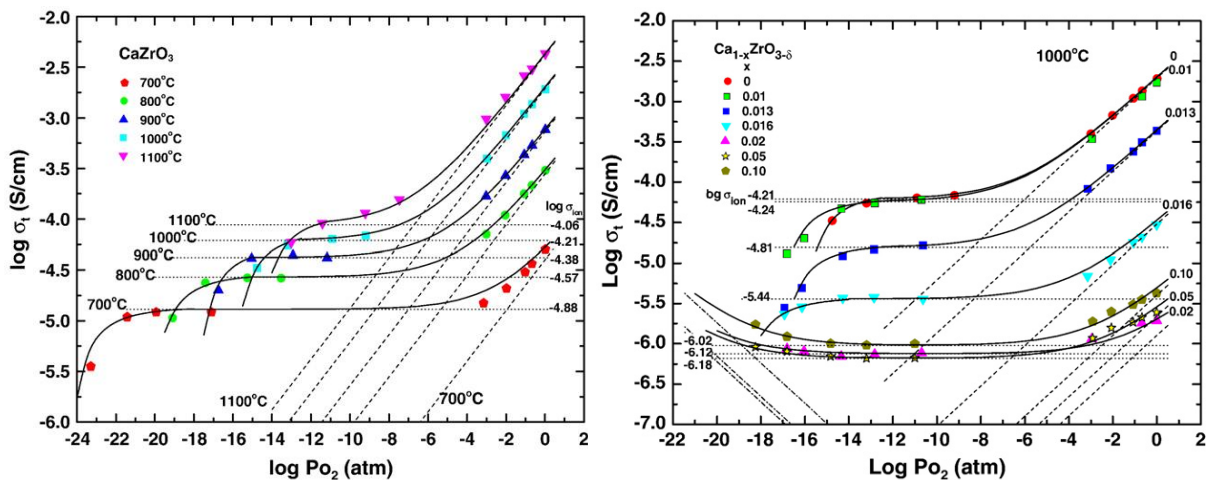


Рисунок 1.7 – Зависимость общей проводимости CaZrO_3 и $\text{Ca}_{1-x}\text{ZrO}_{3-\delta}$ от $p\text{O}_2$ [35]

Значительное влияние на электропроводность и энергию активации проводимости оказывает подготовка образцов (метод синтеза, условия прессования и температура спекания, стехиометричность состава) [35, 40, 42, 43–46]. Импеданс-спектр стехиометрического цирконата кальция характеризуется высокочастотной полуокружностью, отвечающей отклику границ зерен, в то время как импеданс-спектр нестехиометрического разделяется на две высокочастотные полуокружности (объемную составляющую и зернограничную) [43]. Электропроводность у нестехиометричного цирконата кальция выше, что обеспечивается дополнительными кислородными вакансиями, которые создаются при избытке CaO (Рисунок 1.8) [43].

В работах [6, 30, 47] авторы исследовали CaZrO_3 , допированный оксидами иттрия и алюминия. Образцы с плотностью 96% получали твердофазным способом. При содержании Al_2O_3 более 0.3 мол.% наблюдалось образование второй фазы – $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, которая ухудшала проводимость [6]. Введение в $\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ сверхстехиометрической добавки Al_2O_3 до 0.3 масс.% приводило к увеличению проводимости [48]. При больших содержаниях оксида алюминия образовывались алюминаты кальция, с которыми связывали снижение проводимости

и авторы работы [6]. Влияние сверхстехиометрической добавки Al_2O_3 на межзеренное сопротивление цирконата кальция, допированного 5 мол.% Sc_2O_3 , полученного методом сжигания растворов исследовали в работе [48].

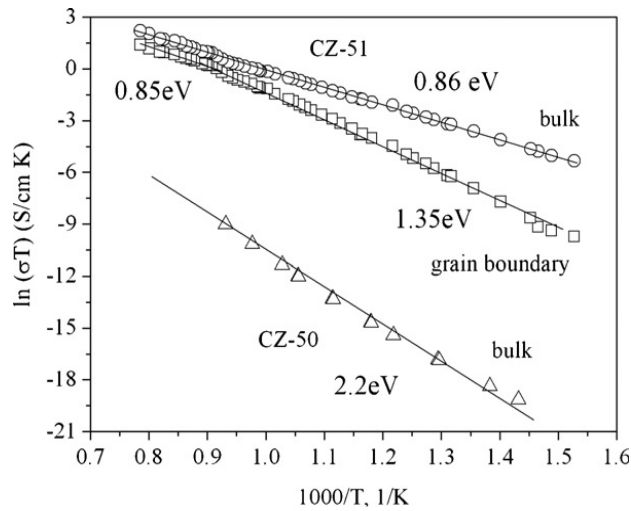


Рисунок 1.8– Температурные зависимости объема и границ зерен для стехиометрического CaZrO_3 (CZ50) и нестехиометрического CaZrO_3 (с избытком CaO) (CZ51) [43]

Исследования керамики CaZrO_3 , допированной иттрием, показали, что однофазные образцы образуются при содержании Y_2O_3 до 5 мол.% [30]. При большем количестве оксида иттрия в образце присутствовали фазы CaZrO_3 , CaO и Y_2O_3 [30]. Как и в случае с Al-допированным цирконатом кальция, было показано, что доминирующими носителями заряда являются протоны [6, 30]. Аррениусовские зависимости проводимости CaZrO_3 , допированного 5 мол.% Y_2O_3 , демонстрировали значения электропроводности выше, чем у CaZrO_3 , допированного 1 мол.% Y_2O_3 (Рисунок 1.9) [30]. Таким образом, увеличение количества акцепторной примеси до определенного значения обычно приводит к увеличению концентрации носителей заряда, что увеличивает проводимость.

В этой же работе было продемонстрировано, что при более высоких температурах (1100–1400 °C) дырочная проводимость становится доминирующей, тогда как протонная проводимость доминирует в водородсодержащей атмосфере [30].

В работах [49, 50] авторы также показали, что керамика $\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ является дырочным проводником при высоких $p\text{O}_2$ и чисто ионным проводником при средних и низких $p\text{O}_2$. Кроме того, авторы смогли выделить вклад протонной и кислород-ионной проводимости. При 700 °C носителями зарядов являются протоны, хотя доля их проводимости уменьшается при увеличении температуры, а доля кислород-ионной проводимости наоборот увеличивается, что подтверждают и данные, полученные в работе [51]. Доминирование ионной проводимости сохраняется до температуры 750 °C для образца с составом $\text{CaZr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, причем допирование

10% Sc_2O_3 не приводит к образованию второй фазы, но значительно улучшает электропроводность в среднетемпературном диапазоне. Для чистого CaZrO_3 электропроводность составила $1.69 \cdot 10^{-7}$ – $1.58 \cdot 10^{-4}$ См/см при 400–1300 °С, а для допированного 10% Sc_2O_3 значения электропроводности определены в диапазоне $2.03 \cdot 10^{-5}$ – $6.5 \cdot 10^{-3}$ См/см [51]. Для образцов, полученных твердофазным методом, величина электропроводности при температуре 600 °С была равна $3.95 \cdot 10^{-4}$ См/см [51].

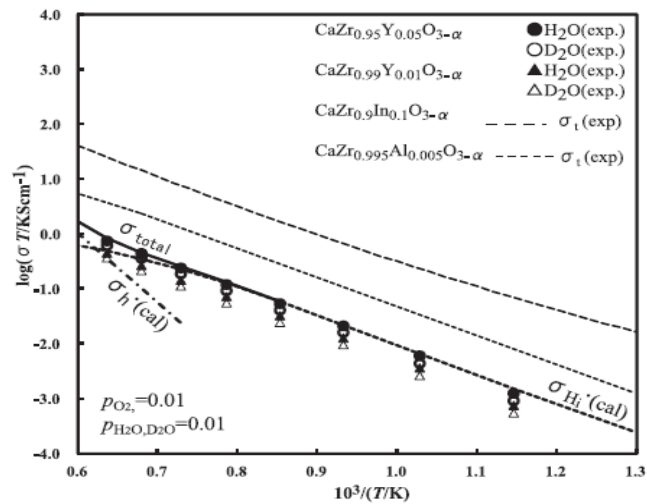


Рисунок 1.9 – Температурная зависимость проводимости в водороде (а) и кислороде (б) [30]

Авторы [52, 53] провели сравнение электрических свойств керамик $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, полученных прокаливанием геля, полученного из карбоната кальция, нитратов циркония и иттрия с добавлением этиленгликоля и лимонной кислоты. Авторы объяснили более высокую проводимость при использовании нитрат–цитратного метода полной диффузией индия в подрешетку циркония, что приводит к более высокой кислородной дефицитности в решетке, следовательно, к более высокой концентрации протонов в водородсодержащей атмосфере. Кроме того, авторы [52] отметили, что проводимость керамики, полученной цитратным методом выше за счет более высокой плотности образцов и большей концентрации кислородных дефектов вдоль границ зерен, что приводит к более быстрому переносу протонов, следовательно, к более высокой проводимости границ зерен.

Исследование нестехиометрии цирконата кальция, допированного 1% оксида магния или оксида индия показало, что с увеличением дефицита кальция проводимость ухудшается вследствие уменьшения кислородных вакансий, созданных введением акцептора магния или индия [54]. В сравнение, для $\text{Ba}_{1-x}\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ увеличение проводимости происходит при небольшом недостатке бария $x = 0.01$, в то время как недостаток $x = 0.04$ приводил к значительному ее снижению [55].

Проанализировав данные по электрохимическим свойствам керамических образцов нельзя сделать точные выводы о влиянии катионной нестехиометрии, типе и количестве допанта на величину проводимости, поскольку на свойства материала оказывает влияние технология изготовления керамических образцов, гомогенность распределения элементов в составе, размер зерна. Все эти факторы оказывают воздействие на электрохимические характеристики материала.

1.2.2.2. Структура и свойства материалов на основе SrZrO_3

SrZrO_3 является одной из фаз в системе $\text{ZrO}_2 - \text{SrO}$. Цирконат стронция кристаллизуется в четырех полиморфных модификациях; орторомбической, псевдотетрагональной, тетрагональной и кубической [56–58]. Значение температуры плавления цирконата стронция в различных источниках отличаются друг от друга. Согласно фазовой диаграмме, приведенной на Рисунке 1.10, температура плавления равна 2646°C . Другие значения, приводимые для состава SrZrO_3 , составляют $2750 \pm 20^\circ\text{C}$ [24] и 2800°C [59]. Таким образом, считается, что температура плавления составляет приблизительно 2700°C .

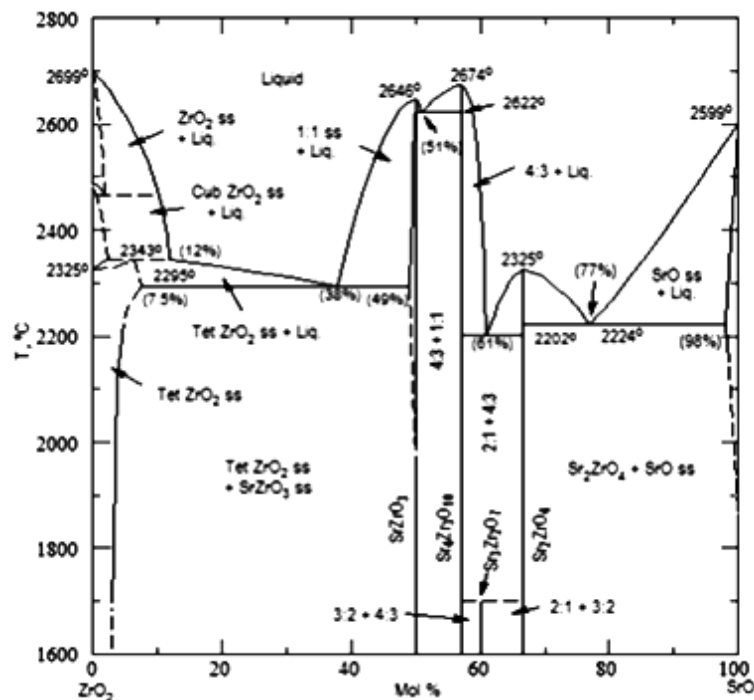


Рисунок 1.10 – Диаграмма состояния системы $\text{SrO} - \text{ZrO}_2$ [8]

Низкотемпературной орторомбической форме SrZrO_3 отвечает пространственная группа Pnma [57], хотя в некоторых работах [60] ее относят к Pbnm . С увеличением температуры происходят фазовые переходы с повышением симметрии: в псевдотетрагональную модификацию с пространственной группой Cmcm , далее следуют переходы в тетрагональную с

пространственной группой $I4/mcm$ и в высокотемпературную кубическую $Pm\bar{3}m$. Температуры фазовых переходов также разнятся по данным различных исследований. Параметры решеток фаз $SrZrO_3$ приведены в Таблице 1.1.

Таблица 1.1. Параметры решеток фаз $SrZrO_3$

Фаза	$Pm\bar{3}m$	$I4/mcm$		$Cmcm$			$Pnma$		
Параметр	a (Å)	a (Å)	b (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Эксперимент [56]	4.154	5.870	8.309	8.270	8.273	8.259	5.786	5.815	8.196
Теория [57]	4.196	5.935	8.393	8.266	8.368	8.318	5.847	5.911	8.295

Существование цирконата стронция в нескольких фазовых модификациях может быть причиной разрушения материала, поскольку при переходе из орторомбического типа структуры в псевдотетрагональный происходит увеличение объема. Вследствие низкой теплопроводности и хорошей химической стабильности $SrZrO_3$ может применяться в качестве термобарьерных покрытий [61–63]. Благодаря своим диэлектрическим свойствам может применяться в конденсаторах [64, 65].

Цирконат стронция, также как цирконат кальция, является высокотемпературным протонным проводником и имеет перспективы применения в качестве электролита для твердооксидных топливных элементов. Этот материал может также применяться в водородных сенсорах и электролизерах. Авторы работы [19] показали, что числа переноса протонов уменьшаются с повышением температуры и возрастают с увеличением парциального давления паров воды. Увеличение энергии активации проводимости также свидетельствует о смене доминирующих носителей заряда (протонов) в среднетемпературном диапазоне на ионы кислорода в высокотемпературной области. Цирконат стронция при допировании катионами редкоземельных элементов показывает рост проводимости по сравнению с недопированным $SrZrO_3$ за счет создания дополнительных кислородных вакансий [66–68].

Основным способом получения цирконата стронция и его твердых растворов, так же как и цирконата кальция, является твердофазный синтез. В работе [69] синтезировали $SrZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ при $x=0; 0.05$ из карбоната стронция, оксида циркония и оксида иттрия. Смесь перетирала, изостатически прессовали и отжигали при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 часов на воздухе. Концентрация допанта (5 мол.% Y_2O_3) была выбрана исходя из результатов исследований [67, 68], в которых показано, что максимальная проводимость цирконата стронция наблюдалась при допировании $\sim 5\text{--}6$ мол.% Y_2O_3 . Следует отметить, что имеются разные точки зрения по поводу предела растворимости Y_2O_3 в цирконатах ШЗЭ. Некоторые авторы считают, что вторая фаза

появляется при количестве допанта больше 8–10% [32, 70], а другие говорят о пределе растворимости до 20% [66, 71, 72].

Интересные данные получили в работе [66] при выполнении исследований по выделению доли протонной проводимости из общей на керамических образцах SrZrO_3 , $\text{SrZr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Zr}_{0.95}\text{O}_{3-\delta}$. Импедансная спектроскопия показала, что для состава $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Zr}_{0.95}\text{O}_{3-\delta}$ характерна высокочастотная и среднечастотная полуокружности, которые можно отнести к объему и границам зерен, причем вклад границ зерен уменьшался с увеличением температуры. Импеданс-спектры SrZrO_3 и SrZrO_3 , допированного иттрием не разделялись на объем и границы зерен при температурах выше 500 °С. Для недопированного цирконата стронция величина проводимости практически не зависела от $p\text{O}_2$, что указывает на ионный характер проводимости [66]. При высоких $p\text{O}_2$ (10 Па) в SrZrO_3 доминирующими носителями являются электронные дырки. Значительное снижение проводимости при низких $p\text{O}_2$ (10^{-9} Па) могло быть связано со снижением протонной проводимости при данных парциальных давлениях кислорода [66]. Проводимость $\text{SrZr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{3-\delta}$ оказалась выше проводимости SrZrO_3 за счет создания дополнительных кислородных вакансий. С введением иттрия увеличился вклад в кислород-ионную проводимость, но также наблюдался прирост и протонной, и электронной р-типа проводимостей. Кроме того, авторы [66] показали (Рисунок 1.11), что при 800 °С преобладающим является вклад протонной проводимости, который уменьшается с повышением температуры.

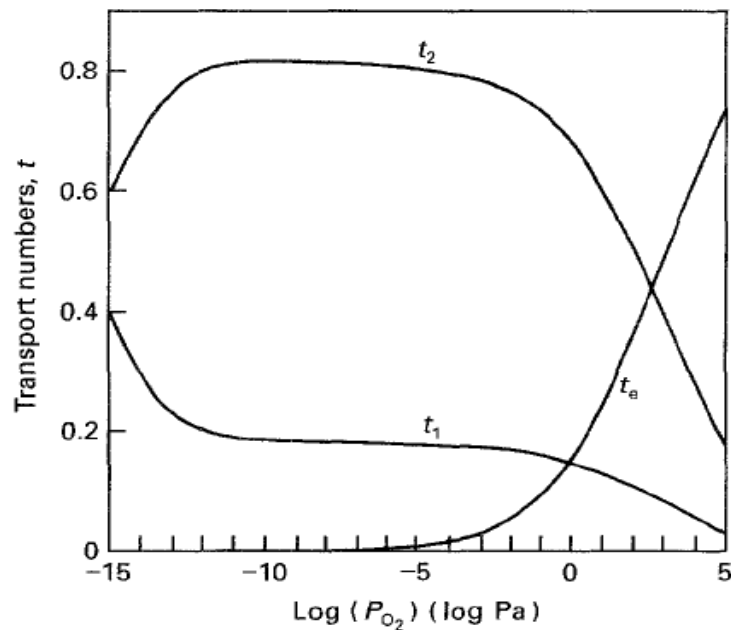


Рисунок 1.11 – Зависимость чисел переноса от парциального давления кислорода для $\text{SrZr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{2.92}$ при 800 °С (t_1 – числа переноса кислород-ионов, t_2 – числа переноса протонов, t_e – числа переноса электронных дырок) [66]

При высоких pO_2 (100 Па) доминирующими носителями зарядов становятся электронные дырки. В составе $Sr_{0.95}La_{0.05}Zr_{0.95}O_{3-\delta}$ замещение стронция лантаном подавило проводимость р-типа при высоких pO_2 , которая наблюдалась для чистого и допированного иттрием цирконата стронция. При низких pO_2 в $Sr_{0.95}La_{0.05}Zr_{0.95}O_{3-\delta}$ определяющей стала электронная проводимость n-типа. Энергии активации $SrZrO_3$, $SrZr_{0.84}Y_{0.16}O_{3-\delta}$ и $Sr_{0.95}La_{0.05}Zr_{0.95}O_{3-\delta}$ составили 1.41, 0.61 и 1.20 эВ, соответственно [66].

$SrZrO_3$ получали и методом горения, известного за рубежом как Solution Combustion Synthesis (SCS), из водных растворов цирконила азотнокислого, нитрата стронция и топлива (мочевина, глицина) с добавлением нитрата аммония [73]. Величина проводимости при ~ 650 °С составила примерно $3.2 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что является достаточно низким значением (Рисунок 1.12). Энергия активации проводимости была равна 0.66 эВ. Методика подготовки образцов и их характеристики в работе не указаны. Возможными причинами столь низкой электропроводности, предположительно, может быть низкая концентрация кислородных вакансий, а также мелкозернистость и пористость керамики.

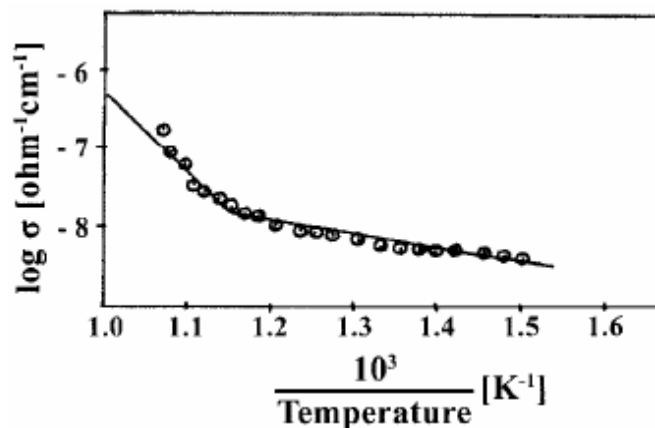


Рисунок 1.12 – Температурная зависимость проводимости $SrZrO_3$ [73]

Исследования проницаемости по водороду и электрических свойств в композитах $(1-y)(SrZrO_3) - y(SrFeO_3)$ [74] позволили авторам предположить высокую долю протонной проводимости в $SrZr_{0.99}Fe_{0.01}O_{3-\delta}$. В дальнейшем авторы работы [75] исследовали электрическую проводимость и транспортные свойства для состава $SrZr_{0.99}Fe_{0.01}O_{3-\delta}$. Образец готовили твердофазным способом из карбоната стронция, оксида циркония и оксида железа. Порошки неоднократно перемалывали в среде спирта в планетарной мельнице и отжигали при 1200 °С, после чего их прессовали в таблетки и спекали при 1800 °С в течение 5 часов. Электропроводность образца такого состава оказалась выше электропроводности чистого цирконата стронция, но ниже электропроводности $SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (Рисунок 1.13). Энергия активации проводимости для состава $SrZr_{0.99}Fe_{0.01}O_{3-\delta}$ составила 0.63–0.66 эВ. В области

высоких значений pO_2 проводимость для этого состава относится к р-типу, а при низких значениях pO_2 показывает ионный характер.

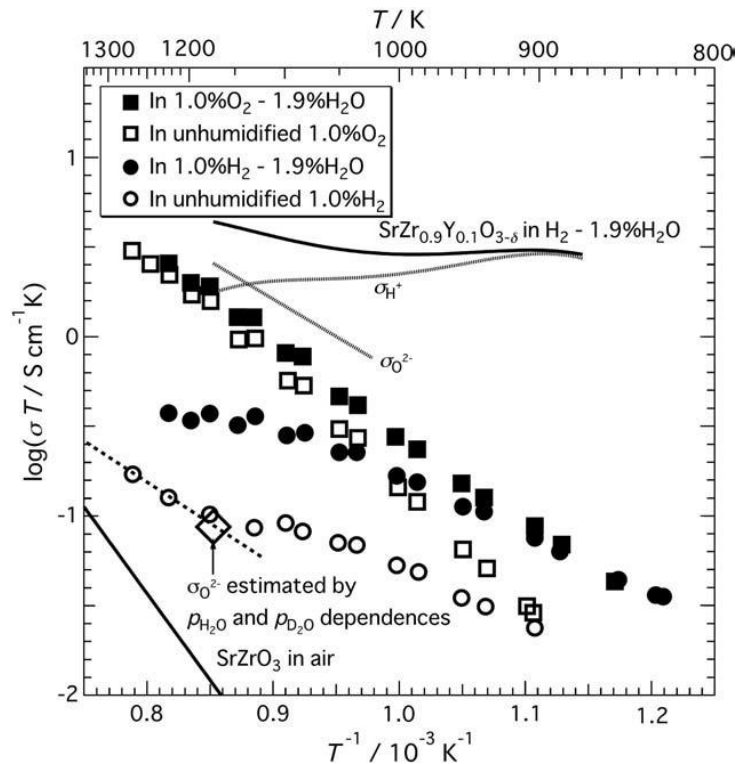


Рисунок 1.13 – Общая проводимость $SrZr_{0.99}Fe_{0.01}O_{3-\delta}$ в различных атмосферах [75].

Литературные данные для состава $SrZrO_3$ на воздухе [76], для состава $SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ во влажном водороде [74]

В работе [77] приводятся данные о появлении второй фазы кубического ZrO_2 в соединении $Sr_{1-y}ZrO_{3-\delta}$ и $Sr_{1-y}(Zr_{1-x}Dy_x)O_{3-\delta}$ при $y \geq 0.5$. Для исследования проводимости авторы [77] выбрали состав $Sr_{0.98}(Zr_{0.9}Dy_{0.1})O_{3-\delta}$, поскольку он является наиболее проводящим (Рисунок 1.14). Образец готовили твердофазным методом из карбоната стронция, оксидов циркония и диспрозия. Навески смешивали в мельнице, после чего отжигали при $1350\text{ }^\circ\text{C}$. Затем порошок изостатически прессовали в таблетки и отжигали при $1650\text{--}1700\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов на воздухе. Импеданс спектры представляли собой две частично наложенные друг на друга и пересекающиеся полуокружности. Высокочастотная часть отвечала отклику объема зерен, а низкочастотная относилась к отклику границ зерен. Вид спектров импеданса существенно менялся от влажности, что свидетельствует о высокой чувствительности образца $Sr_{0.98}(Zr_{0.9}Dy_{0.1})O_{3-\delta}$ к содержанию водяных паров в атмосфере и наличию протонной проводимости. Импеданс спектр $Sr_{0.98}ZrO_{3-\delta}$ представлял собой одну полуокружность, относящуюся к границам зерен, причем общее сопротивление почти не зависело от влажности, что указывает на незначительный вклад протонной проводимости.

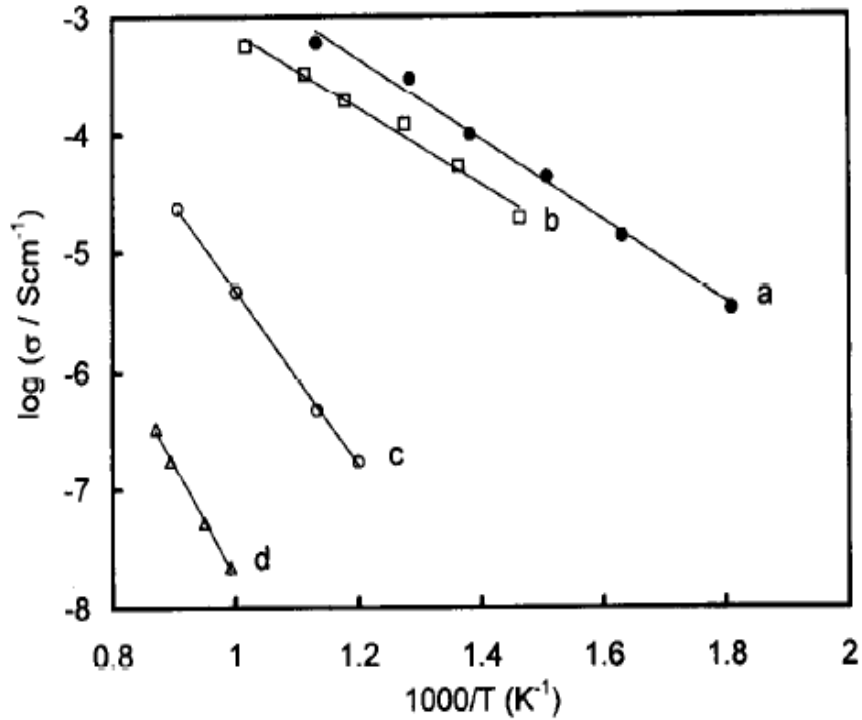


Рисунок 1.14 – Температурные зависимости Аррениуса для составов: a – $\text{Sr}_{0.98}\text{Zr}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, b – $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.9}\text{Dy}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$, c – $\text{Sr}_{0.98}\text{ZrO}_{3-\delta}$, d – $\text{Sr}_{0.95}(\text{Zr}_{0.95}\text{Dy}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}$ [77]

К настоящему моменту в литературе недостаточно информации по влиянию метода синтеза на электротранспортные свойства материалов на основе SrZrO_3 . В большинстве работ исследования проводили на образцах, полученных твердофазным методом. Поэтому и имеющиеся литературные данные по влиянию метода синтеза на микроструктуру и на электрохимические свойства весьма ограничены. В большинстве работ не проводилось систематического и полного исследования фазового состава, плотности полученной керамики, морфологии поверхности и связи этих параметров с величиной проводимости. Следует отметить и противоречивость полученных данных по величине проводимости, которые различаются на несколько порядков у различных авторов.

1.2.2.3 Структура и свойства материалов на основе BaZrO_3

Температура плавления цирконата бария составляет 2690 ± 20 °C [59]. При комнатной температуре BaZrO_3 обладает перовскитоподобной кубической структурой с пространственной группой $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ и параметром решетки 4.182 \AA [78]. Авторы работы [78] приводят данные удельной плотности, которая составляет 6.23 г/см^3 . Среди цирконатов ШЗЭ цирконат бария обладает наименьшим коэффициентом температурного расширения, наиболее близким к Al_2O_3 , что позволяет использовать цирконат бария в качестве термобарьерных покрытий для

алюминиевых сплавов. Керамика на основе цирконата бария обладает хорошими диэлектрическими свойствами, благодаря которым ее используют в электронике. Как и цирконаты стронция и кальция, цирконат бария обладает люминесцентными свойствами [79].

$BaZrO_3$ проявляет высокую ионную проводимость при температурах выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [80] и является достаточно хорошим протонным проводником, превосходящим по проводимости многие соединения со структурой перовскита, в том числе цирконаты кальция и стронция [81].

По данным работы [82], объемная проводимость $BaZrO_3$ при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ достигает почти 10^{-5} См/см. Авторы работы [83] показали, что в $Ba(Zr_{0.8}Y_{0.2})O_{3-\delta}$ доминирует протонная проводимость в присутствии воды или водорода при температурах $600\text{ }^\circ\text{C}$ и ниже. В сухой атмосфере в области низких pO_2 проводимость преимущественно ионная, а в сухой окислительной атмосфере доминирующей является электронная проводимость p-типа. В работе [84] исследовано влияние допанта (Sc, Y, Dy, Ho) на проводимость $BaZr_{0.93}R_{0.07}O_{3-\alpha}$. Результаты показали, что наибольшего значения достигает проводимость цирконата бария, допированного иттрием [84].

Для практического использования необходима высокоплотная крупнозернистая керамика, поскольку высокое сопротивление межзеренных границ негативно влияет на проводимость цирконатов [85, 86]. Температура спекания керамических образцов на основе цирконата бария достигает $1800\text{--}2000\text{ }^\circ\text{C}$, следовательно, возникает необходимость использования дорогостоящих вакуумных печей, либо введения в материал спекающих добавок, которые могут повлечь изменение состава и свойств [87–89]. Кроме того, при высоких температурах происходит испарение оксида бария, что приводит к значительному изменению состава и, соответственно, физико-химических свойств [81]. Для предотвращения потерь бария проводят спекание цирконата в засыпке из порошка такого же состава, либо помещают в печь с образцами насыщенную барием керамику [87–89]. Другой способ – введение в шихту избытка оксида бария, однако в этом случае на межзеренных границах могут оставаться следы оксида бария, который при взаимодействии с газовой фазой может превращаться в гидроксид и карбонат бария, что приводит к деградации керамики [90].

Указанные обстоятельства существенно осложняют получение плотных пленок на основе цирконата бария. Как обсуждалось выше, с увеличением температуры обжига пленки на поверхности несущего электрода интенсивнее протекает взаимодействие, деградирует микроструктура электрода. При получении пленок потери бария будут более значительными из-за высокой удельной поверхности, а использование засыпки приведет к повреждению пленки.

Поэтому, несмотря на более высокую проводимость цирконата бария, настоящая работа посвящена изучению особенностей переноса заряда в цирконатах стронция и кальция.

1.3 Способы снижения рабочей температуры ТОТЭ

ТОТЭ являются самыми высокотемпературными среди всех других типов ТЭ. Это обусловлено свойствами твердого электролита, в котором достаточный уровень проводимости достигается при температурах 800–1000 °С. Высокие рабочие температуры обеспечивают большую скорость окислительно-восстановительных реакций, которые проходят на трехфазной границе. Вместе с тем эти же высокие рабочие температуры приводят к окислению или коррозии большинства металлов, к взаимодействию между материалами электролита и электрода, что уменьшает срок службы топливного элемента. Поэтому в последнее время большое количество работ посвящено проблеме снижения рабочих температур ТОТЭ до 500–700 °С. Топливные элементы, работающие в этом диапазоне температур, получили название среднетемпературных ТОТЭ. Одним из их преимуществ является возможность использования в переносных устройствах, автомобилях, а также для обеспечения электроэнергией отдельных помещений.

Для снижения рабочих температур ТОТЭ до 500–700 °С используют два подхода: (1) за счет применения электролита со значительно более высокой ионной проводимостью и электродных материалов с более высокой каталитической активностью, (2) путем снижения внутреннего сопротивления электролита за счет уменьшения его толщины [91]. Результаты исследований показывают, что уменьшение толщины электролита позволяет снизить рабочую температуру ТОТЭ с 800–1000 °С до 400–650 °С [92, 93].

Разрабатываются две конфигурации топливных ячеек с пленочным электролитом – с несущим воздушным электродом (катодом) и с несущим топливным электродом (анодом). Несущий электрод должен обеспечивать механическую прочность топливной ячейки, следовательно, для этого он должен иметь достаточную толщину. Вместе с тем, большая толщина несущего электрода затрудняет диффузию электрохимически активного компонента газовой фазы к электролиту. Вследствие этого увеличивается поляризация электрода и уменьшается мощность топливной ячейки. Для обеспечения доступа газа к трехфазной границе пленочный электролит необходимо формировать на подложках с высокой пористостью. Размеры открытых пор в электроде нередко сравнимы или превышают толщину пленочного электролита. Поэтому очевидно, что получение пленок электролита на пористом электроде сопряжено с рядом трудностей.

Для упрощения задачи осаждения газоплотной пленки электролита применяют двухслойные электроды, с пористым коллекторным слоем и более плотным и тонким функциональным слоем, на котором легче получить газоплотную пленку электролита [94, 95].

В литературе преобладают данные о свойствах пленок на плотных подложках, нежели пористых, поскольку плотные подложки (кремниевые, сапфировые и др.) применяются в микроэлектронике и получили более широкое распространение. Использование монокристаллических подложек также облегчает процесс осаждения пленок, исследование и последующее изучение электрических свойств.

Измерение электрических свойств пленочных электролитов проводят в продольном и поперечном направлении. Для измерения электрических свойств в продольном направлении подходят плотные диэлектрические подложки (корунд, сапфир, YSZ), а для измерения в поперечном направлении используют электропроводящие подложки из платины, никель-кермета и другие.

1.4. Методы получения пленочных электролитов

Основные способы получения пленок твердых электролитов можно разделить две группы: на физические и химические [93, 96]. Основой физических методов является перенос атомов материала пленки от мишени к подложке с дальнейшей конденсацией и формированием покрытия. Основные стадии – это генерация газовой фазы, перенос частиц к подложке и конденсация частиц на поверхности [93]. Физические методы получения пленок требуют высокого вакуума, поэтому их еще называют вакуумными методами. Вакуум необходим, чтобы избежать взаимодействия частиц твердой фазы с газовой фазой и обеспечить беспрепятственный транспорт атомов к подложке.

Вакуумные методы по механизму перевода твердофазной мишени в газовую фазу подразделяются на:

- термическое испарение мишени;
- ионное распыление мишени;

При ионном распылении быстрые частицы (ионы) взаимодействуют с поверхностью мишени твердого электролита посредством упругих столкновений. В результате осуществляется передача атомам мишени энергии и импульса от ионов. При энергии, превышающей энергию связи отдельного атома с остальными, он может покинуть поверхность и перейти в газовую фазу с последующим переносом и осаждением на подложку. Термическое испарение заключается в нагреве материала в высоком вакууме до температуры, при которой давление собственных паров превышает давление остаточных газов в рабочем пространстве вакуумной камеры. Затем происходит перенос испарившихся частиц к подложке и конденсация на ее поверхности. Газовые потоки, образующиеся при испарении и распылении твердофазной

мишени, обладают различными значениями энергии частиц, плотностью потоков и степенью ионизации. Различные характеристики газовых потоков, образующиеся при испарении и распылении мишени, приводят к различной структуре пленок и, соответственно, свойствам. Наиболее распространенными среди вакуумных (физических) методов получения пленок твердооксидных электролитов являются электронно-лучевое и лазерное испарение [97–100], а также катодное и магнетронное распыление на постоянном и переменном токе [101–103].

Химические методы отличаются от вакуумных механизмом формирования пленок. Химические методы основаны на осаждении жидких или газообразных прекурсоров с последующим формированием пленки на подложке в процессе химического взаимодействия. Среди химических методов получения выделяют газофазные и жидкофазные. К последним относят золь-гель метод и получение пленок из истинных растворов.

Основные стадии химического метода включают приготовление прекурсора, его нанесение на подложку, высушивание и высокотемпературную обработку. При газофазном осаждении основные стадии заключаются в подготовке смеси прекурсора и инертного газа, транспорте частиц газовой фазы к подложке, их адсорбции на поверхности подложки, разложении прекурсора на поверхности подложки, десорбции газообразных продуктов реакции и их удалении из реакционной камеры [96].

Таким образом, наиболее экономичным и технологически простым способом получения пленок твердых электролитов является химический метод с использованием жидких прекурсоров. Его достоинствами являются возможность получения пленок сложного катионного состава и варьирования микроструктуры с помощью изменения параметров жидкофазного прекурсора и режима термообработки. Кроме того, химический растворный метод позволяет получать пленочные электролиты на подложках произвольной формы, следовательно, этот метод можно использовать для разработки ТОТЭ как планарной, так и трубчатой конструкции.

В отдельную группу выделяют электрохимические методы [96]. Основой электрохимических методов является процесс электролиза при пропускании электрического тока через электролитный раствор (расплав). При этом происходит растворение анода, а на поверхности катода образуется покрытие. Основной стадией электрохимического метода является электролиз или электрофорез.

Ряд авторов для получения пленок YSZ на пористой подложке применяли метод электрофоретического осаждения [104–106]. В работе [104] отмечена его перспективность для формирования тонкой пленки электролита. Электрофоретической обработке подвергается суспензия, состоящая из порошка YSZ и этанола. Частицы порошка осаждаются на противоположно заряженные электроды при пропускании постоянного тока. Преимуществами

этого метода является короткое время образования осаждаемой пленки, легкий контроль ее толщины и морфологии [104–106]. Регулировать параметры пленок можно за счет времени осаждения и величины приложенного потенциала. В работе [104] прекурсором выступала суспензия, содержащая наночастицы порошка YSZ в этиловом спирте с добавкой органического связующего поливинилбутирала. Высокотемпературную обработку проводили при 1400 °С.

В работе [107] исследовали пленки YSZ, полученные электрофоретическим осаждением. Пленку YSZ, толщиной 20 мкм получили на NiO – YSZ аноде, а в качестве катода использовали Pt. Тестирование электрохимической ячейки (H₂/NiO – YSZ/YSZ/Pt/N₂) проводили в режиме топливного элемента. Плотность мощности достигала 200 мВт/см² при плотности тока 0.5 А/см² и температуре 700 °С. Авторы работы [108] исследовали электрохимическую ячейку с пленкой YSZ, полученной электрофоретическим осаждением (толщина пленки составила 10 мкм) на NiO – YSZ несущем аноде и композитном катоде La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-δ} – YSZ. На пористый никель-керметный анод наносили плотный углеродный слой, который выгорал при высокотемпературной обработке после осаждения пленки электролита. Плотность мощности электрохимической ячейки достигла 144 мВт/см² при 700 °С и 434 мВт/см² при 800 °С.

Более высокие характеристики показали электрохимические ячейки с одно- и двухслойным пленочным электролитом YSZ на несущем аноде Ni-YSZ и катодом La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-δ} [103]. Пленку YSZ получали методом катодного распыления и последующей обработки поверхности электронным пучком. При тестировании электрохимической ячейки в режиме работы топливного элемента удалось добиться мощности 200–250 мВт/см² при 650 °С [103] благодаря уменьшению толщины электролита (3–5 мкм) и уплотнения пленки электронным лучом.

Другим часто используемым способом для получения пленок электролита является метод импульсного-лазерного осаждения [98–100, 109]. Его преимущество заключается в осаждении любого материала при сохранении стехиометрии многокомпонентной системы. Осаждение пленки проводили на Pt подложку, нагретую до 780 °С, чтобы усилить рекристаллизацию, после чего осажденную пленку отжигали при 800 °С в атмосфере кислорода. Таким образом, были получены пленки со столбчатой морфологией и толщиной 0.6 и 1.5 мкм [109].

Широко применяется для получения пленок электролита золь-гель метод. Способы нанесения покрытий подразделяются на центрифугирование («spin-coating») [110, 111] и окунание («dip-coating») [112, 113]. Они также были успешно применены для получения пленок на основе диоксида циркония, оксида церия и цирконатов ЦЗЭ [64, 114–120]. Эти методы включают нанесения прекурсора с органическим полимеризующим веществом, сушкой и кристаллизацией в температурном диапазоне 300–1200 °С. Так были получены пленки CeO₂ и

YSZ с толщинами 0.4–0.7 мкм на подложках Al_2O_3 . Авторы работ [118, 121] отметили, что пленки имели преимущественную ориентацию зерен (текстуру), которая образовывалась при сравнительно низких температурах (до 1200 °C). На размер зерен и морфологию пленки влияла температура термообработки подложки [118]. В работах [64, 122] методом центрифугирования были получены пленки на основе CaZrO_3 и SrZrO_3 . Пленки получали из буюксида циркония, растворенного в уксусной кислоте, и водных растворов ацетата кальция или ацетата стронция. Растворы сливали и перемешивали до образования сложного оксида. Затем наносили на подложки со скоростью 4000 оборотов в минуту и прокачивали при 250 и 450 °C для удаления органических компонентов. Полученные пленки отжигали в трубчатой печи при 550–700 °C в атмосфере кислорода. Кристаллизация пленок CaZrO_3 начиналась с 600 °C [64, 122]. Пленки, прокаленные при температуре 650 и 700 °C, состояли из плотных и мелких кристаллов, а толщина пленки составила порядка 140 нм [122]. Аналогичный метод использовался и в работе [65]. Исходными материалами для получения пленок $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{ZrO}_3$ являлись $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (ацетат кальция), $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (ацетат стронция), $\text{Zr}[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}-\text{CH}_3)_4]$ (ацетилацетонат циркония) или $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ (буюксид циркония). Прекурсоры отдельно растворяли в уксусной кислоте (CH_3COOH) и перемешивали при нагревании до прозрачного цвета, затем соединяли в стехиометрическом соотношении. Нанесение проводили посредством центрифугирования через фильтр, затем сушили при 230 и 400 °C и отжигали при 550–750 °C. Кристаллизация пленок происходила при 650 °C, но при этом согласно ДСК температура кристаллизации составила 684 °C [65].

Жидкофазная технология, сравнительно часто используемая для получения пленок [64, 65, 111–121] является простой в применении и экономичной, которая не требует дорогостоящего оборудования и вакуума. Жидкофазная технология позволяет получать однофазные пленки сложного состава, гибко варьируя состав. Изменяя температуру и длительность отжига, а также вязкость прекурсора можно контролировать размер зерна и толщину пленки [123].

Кроме описанных методов пленки электролитов получали комбинированным методом – поверхность пленки, нанесенной методом магнетронного распыления обрабатывали электронным пучком для увеличения газоплотности [103]. Также для получения пленок YSZ использовали методы шликерного литья [124] и трафаретной печати [125].

Наиболее экономичным и технологически простым методом является получение пленок с использованием растворов, который будет использован в данной работе. Основными достоинствами химической растворной технологии является возможность получать пленки практически любого состава, варьировать микроструктуру и свойства пленок с помощью изменения параметров жидкофазного прекурсора и режима синтеза. Синтез пленок из растворов

непосредственно на подложке обеспечивает более прочное сцепление между пленкой и подложкой и протекает при сравнительно низких температурах.

1.5 Электрические свойства пленок цирконатов кальция и стронция

При переходе от массивных образцов к пленкам могут значительно изменяться физико-химические свойства [22, 126–129]. На свойства тонкой пленки большое влияние оказывает состав и морфология подложки. Например, электропроводность тонких пленок состава YSZ может как увеличиваться, так и снижаться по сравнению с массивными керамическими образцами того же состава [109, 118, 130].

Значительное влияние на свойства пленочных электролитов может оказывать метод получения. Границы зерен оказывают большее влияние на общую электропроводность пленок [109, 112, 129]. С ростом размера зерна электропроводность повышается за счет уменьшения зернограничного сопротивления. Следует отметить большую чувствительность пленок к примесям и введенным добавкам, чем у массивных образцов [131, 132].

Влияние на электрические свойства пленочных электролитов может оказывать разделение зарядов на межзеренных границах. Представления о повышенной концентрации заряженных дефектов в области границ раздела в гетерогенных системах были развиты в работах [11, 133, 134]. Пространственное разделение заряда объясняет высокое сопротивление межзеренных границ в твердых оксидах по сравнению с сопротивлением объема. Модель пространственного разделения заряда была применена для твердых оксидов со структурой флюорита (ZrO_2 и CeO_2) [129]. Согласно имеющимся представлениям на межзеренных границах имеется ядро, заряженное положительно, а примыкающие области, обедненные вакансиями кислорода, заряжены отрицательно. Для ионных проводников, сравнительно низкая концентрация кислородных вакансий в области межфазных границ приводит к снижению ионной проводимости межзеренных границ и материала в целом.

С уменьшением размера зерна большее влияние начинают оказывать межзеренные границы, поскольку увеличивается их протяженность. Поэтому при переходе от микронного к нанометровому масштабу, свойства материала становятся более чувствительными к его микроструктуре.

В работах [115, 129] была исследована электропроводность пленок цирконатов ЦЗЭ в поперечном направлении методом электрохимического импеданса. Пленки были получены из растворов неорганических солей с помощью химической растворной технологии. Готовые растворы наносили на монокристаллические подложки YSZ (оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия) методом погружения подложки в раствор с последующим

синтезом при температуре 1000 °С. Было показано, что размер зерен в пленке чувствителен к длительности отжига и ориентации монокристаллической подложки [129, 135]. Авторами [136] был отмечен факт, что ориентация подложки оказывает влияние на величину проводимости пленок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. На подложке с ориентацией (110) была получена пленка с самой высокой проводимостью, величина которой была близка к проводимости массивного образца (Рисунок 1.15). Энергии активации проводимости пленок составили 1.06 ± 0.3 эВ [129].

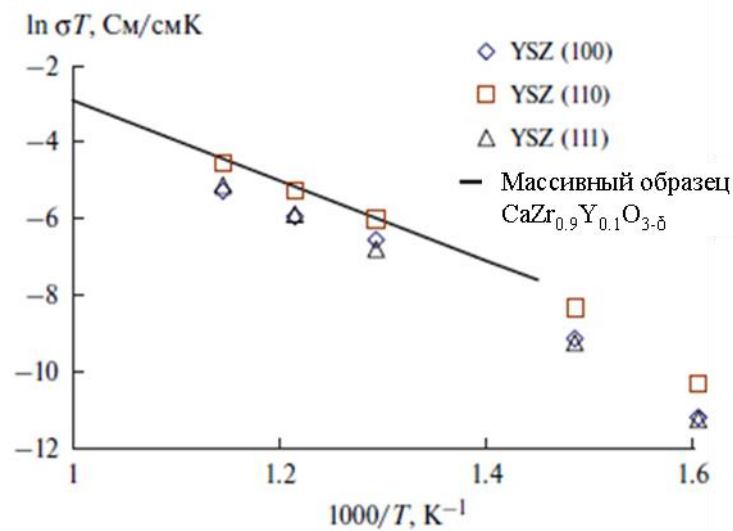


Рисунок 1.15 – Температурные зависимости проводимости границ зерен пленок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, полученных на подложках YSZ с ориентациями (100), (110) и (111) в сравнении с массивным образцом $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [129]

Сопротивление мелкозернистых пленок твердооксидных электролитов определяется межзеренными границами. Так, для пленки $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ с размером зерна ~ 100 нм проводимость при температуре 350 °С составила $(5.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-9}$ См/см в пленке со средним размером зерна около 100 нм, а в пленке с размером зерна ~ 500 нм почти на порядок выше – $(4.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-8}$ См/см [129].

Импеданс-спектр пленки $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ толщиной 2 мкм, полученной на никель-кержмете из неорганических растворов солей в этаноле методом окунания подложки в раствор, представляет собой суперпозицию двух полуокружностей (Рисунок 1.16) [128].

Высокочастотная полуокружность имеет характерную емкость $\sim 10^{-9}$ Ф/см². Емкость такой величины соответствует отклику границ зерен. Низкочастотная полуокружность с емкостью 10^{-4} – 10^{-5} Ф/см² характерна для поляризационного отклика электрохимической ячейки. Энергия активации проводимости пленки на никель–кержмете составила 1.1 эВ.

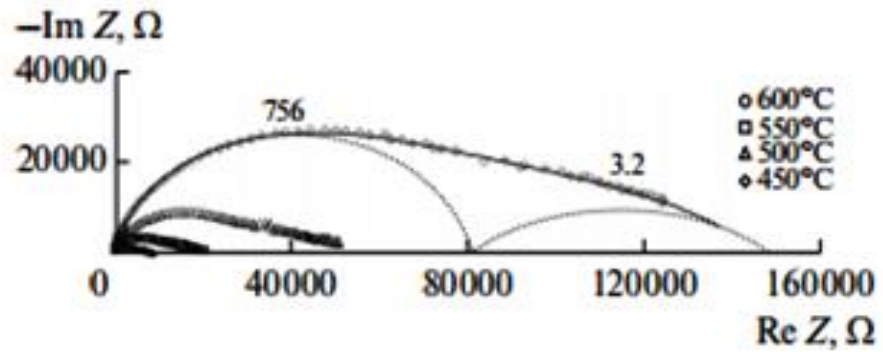


Рисунок 1.16. Импеданс-спектры Pt/Ni – CZS/CZY/Pt в атмосфере водорода при 450 – 600 °C [128]

Авторы работы [128] сравнивают проводимости пленки $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, полученной на никель-кормете с проводимостью массивного электролита $\text{CaZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, представленной в работе [30]. Результаты показали, что энергии активации проводимости керамики и пленки на никель-кормете близки, но электропроводность пленки ниже (Рисунок 1.17).

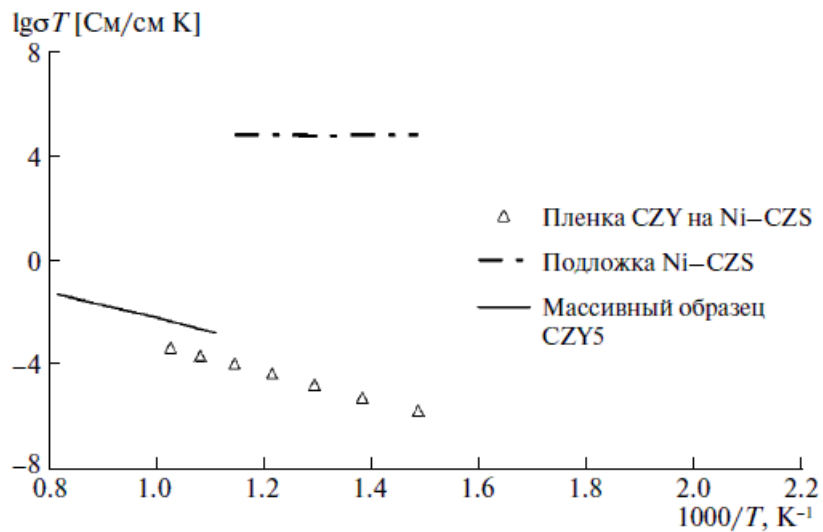


Рисунок 1.17 – Температурные зависимости проводимости пленки CZY на подложке Ni – CZS [128]

Различия могут быть связаны, как и в случае пленок на поликристаллических подложках YSZ, с мелкозернистостью пленки и высоким сопротивлением границ зерен. Для повышения проводимости пленки требуется более продолжительный высокотемпературный отжиг, способствующий росту зерен в пленке, однако это может привести к усилению взаимодействия между пленкой и подложкой. Более подходящим способом оптимизации морфологии и проводимости пленки представляется модификация растворного метода получения пленки.

Известно, что допирование цирконата стронция иттрием приводит к увеличению проводимости [63, 66, 71, 115, 126, 137, 138]. Поэтому интерес исследователей привлекает осаждение и изучение пленок $\text{SrZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$. Пленку $\text{SrZr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{3-\alpha}$ (SZY16) толщиной 3.2 мкм получали на подложке Al_2O_3 методом распыления [63]. Электропроводность пленки и, для сравнения, керамики того же состава исследовали методом импедансной спектроскопии. Энергия активации проводимости пленки и керамики составили 0.68 эВ, однако проводимость пленки была на порядок ниже (Рисунок 1.18). Авторы предполагают, что это может быть связано с микроструктурой пленки или же с плохой адгезией пленки.

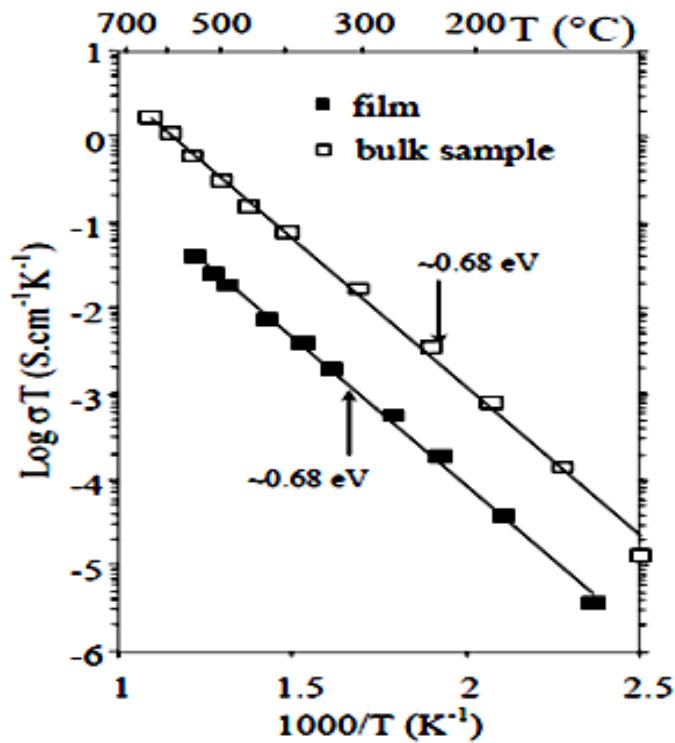


Рисунок 1.18 – Аррениусовская зависимость для пленки и керамики SZY16[63]

В работе [137] была изучена электропроводность тонких пленок $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ различной толщины (от 28 нм до 856 нм), осажденных с помощью магнетронного распыления на подложках SrTiO_3 . Полученные температурные зависимости проводимости в координатах Аррениуса близки к линейным; соответствующая энергия активации составила 0.74 эВ. Более высокая проводимость во влажном аргоне указывает на появление протонных носителей (Рисунок 1.19). Близкие значения энергии активации E_a (0.71 и 0.68 эВ) указаны в работах [63, 139].

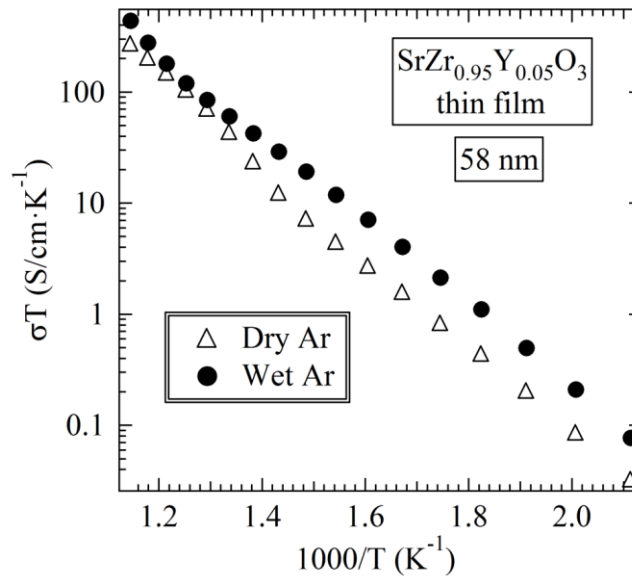


Рисунок 1.19 – Температурные зависимости проводимости пленок $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ в сухой и влажной атмосфере [137]

Авторы работы [126] получали тонкие эпитаксиальные пленки $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ на подложках MgO и SrTiO_3 , а также многослойные структуры из чередующихся слоев $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ и SrTiO_3 на подложках MgO методом импульсного лазерного испарения. Электропроводность многослойных структур $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}/\text{SrTiO}_3$ оказалась выше, чем пленки $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, но ниже, чем монокристалла $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (Рисунок 1.20) [140]. Элементный анализ показал наличие катионов Mg и Ti в слое $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, а в слое SrTiO_3 были обнаружены катионы Mg и Zr , что свидетельствует о диффузионном взаимодействии между слоями.

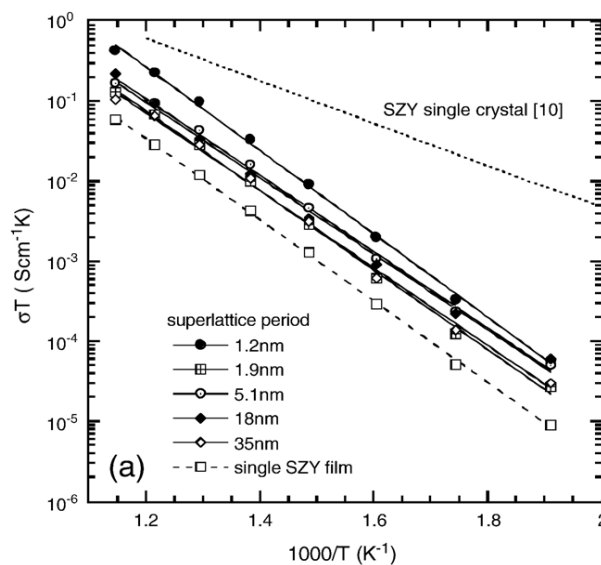


Рисунок 1.20 – Температурные зависимости электропроводности многослойных структур $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}/\text{SrTiO}_3$, пленки и монокристалла $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ во влажной атмосфере [126]

Авторы [61] исследовали многослойную пленочную структуру $\text{SrCeO}_3/\text{SrZrO}_3$ и пленки SrCeO_3 , SrZrO_3 на подложках MgO , полученные методом лазерной абляции. Были получены пленки толщиной около 100 нм. Осаждение пленки на подложку проводили при $p\text{O}_2 = 10^{-3}$ торр, затем вводили O_2 при $p\text{O}_2 = 1$ атм, что соответствует 760 торр и медленно охлаждали. Сравнение температурных зависимостей проводимости пленки SrZrO_3 после осаждения и после отжига в атмосфере, содержащей пары воды, показало существенные отличия (Рисунок 1.21).

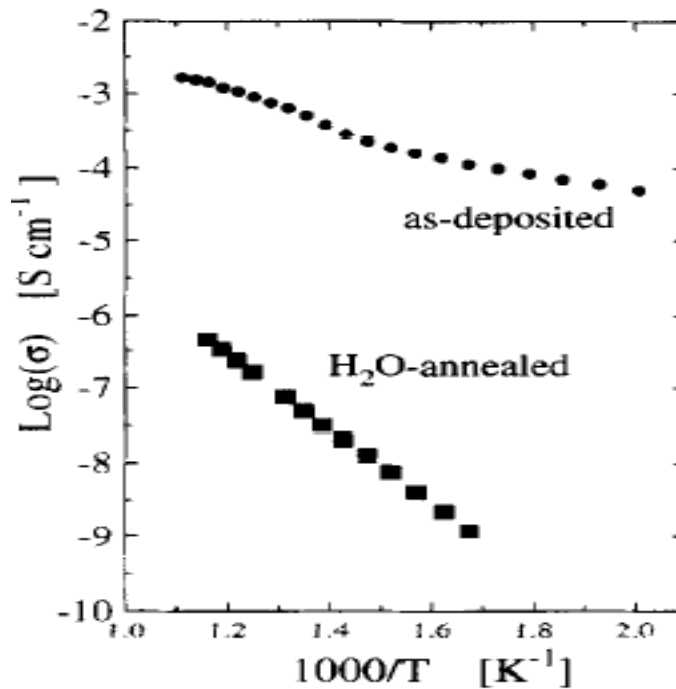


Рисунок 1.21 – Температурная зависимость электрической проводимости пленки SrZrO_3 , полученной в атмосфере аргона и после отжига при 600 °С в течение 24 ч. в атмосфере, содержащей пары воды [61]

По результатам исследований [61] энергия активации проводимости пленки SrZrO_3 в атмосфере аргона составила 0.23 эВ, что существенно ниже, чем энергия активации проводимости керамики и пленки, представленная в работе [63]. Авторы объяснили различие появлением электронных носителей в пленке.

Таким образом, литературные данные по электропроводности пленок цирконатов кальция и стронция указывают на то, что на транспорт заряда в пленке оказывают влияние тип подложки, морфология и толщина пленки. Вследствие этого, проводимость электролита в массивном и пленочном состоянии могут значительно различаться.

1.6 Электродные материалы

Для эффективного функционирования ТОТЭ электродные материалы подбираются индивидуально для каждого электролита. Электродные материалы должны иметь высокую электронную проводимость, высокую электрокаталитическую активность к окислению топливного газа на аноде и восстановлению окислителя на катоде, механическую прочность, термическую и химическую совместимость с электролитной мембраной и другими компонентами электрохимических устройств, пористую микроструктуру. Пористая микроструктура электрода обеспечивает высокую скорость диффузии топлива и окислителя к трехфазной границе, где происходит электрохимическая реакция. Пористость электрода 30–40% считается приемлемой для обеспечения достаточно протяженной трехфазной границы [94, 103, 141].

Наиболее полно в литературе представлены результаты исследования электродных материалов для протонпроводящих электролитов на основе BaCeO_3 и SrCeO_3 , имеющих наиболее высокую проводимость среди протонных проводников, хотя они и неустойчивы в восстановительных атмосферах, и содержащих CO_2 [142, 143]. Было установлено, что при использовании платиновых электродов, которые успешно применяются с кислород-ионными электролитами, в контакте с протонными проводниками на основе BaCeO_3 и SrCeO_3 , топливные ячейки демонстрируют высокое поляризационное сопротивление, и соответственно низкую эффективность [144, 145].

Исследование электрохимического поведения ряда металлических анодов (Fe , Pd , Ni , Cu , Ru и Pt) в контакте с электролитом на основе церата бария показало, что наименьшим поляризационным сопротивлением обладает анод из железа [146].

Использование композитов, состоящих из металла и электролитной керамики, позволяет уменьшить несогласованность термического поведения электрода и электролита, повысить механическую прочность и расширить зону электродной реакции [147]. Керамическая составляющая обеспечивает прочность и жесткость микроструктуры электрода, хороший контакт с электролитной мембраной, близкий коэффициент термического расширения материалов электрода и электролита, расширение области трехфазной границы, на которой происходит электродная реакция. Металлический компонент композитного электрода, обеспечивает высокую электронную проводимость и высокую каталитическую активность к окислению водородосодержащего топлива.

В качестве топливного электрода ТОТЭ (анода), как правило, рассматриваются композиты из никеля и материала электролита, поскольку никель-кермет по величине электропроводности, коэффициенту термического расширения удовлетворяют требованиям,

предъявляемым к аноду. В качестве катодных материалов протонных ТОТЭ рассматривают оксиды со смешанной проводимостью – электронной и ионной. Микроструктура катода должна быть пористой для высокой скорости диффузии активного компонента из газовой фазы к трехфазной границе и отвода продуктов реакции.

Ранее были исследованы композитные электроды $\text{Cu-CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Fe-CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ni-CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Pd-CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и смешанный кислород-ионный и электронный проводник $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [148] в контакте с пленочным электролитом на основе цирконата кальция [128, 149]. В работе [149] показано, что электроды $\text{Cu-CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Fe-CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ не подходят для использования в качестве электродов, поскольку оксид меди и железа «выходят» на поверхность, изменяя элементный состав пленки, что ведет к деградации электролита. При синтезе пленочного электролита на основе цирконата кальция на электроде $\text{Pd-CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ образуется примесная фаза сложного оксида Ca_3PdO_4 , и кроме того выявлено, что палладий проникает в электролитную пленку через дефекты, образуя проводящие «мостики». Наиболее подходящими электродами из рассматриваемого ряда для пленок цирконата кальция являются композитный электрод $\text{Ni-CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ и тугоплавкий сложный оксид со смешанной проводимостью $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [149].

Преимуществом катодов со смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью является увеличение протяженности трехфазной границы, на которой протекает электродная реакция между электролитом, электродом и газом [150]. При расширении зоны трехфазной границы уменьшается поляризационное сопротивление, что способствует увеличению мощности устройства [151].

Материал на основе титаната стронция, допированный железом обладает смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью, соотношение которых зависит от температуры, влажности и парциального давления кислорода [150, 152]. Титанат стронция устойчив, как в окислительных, так и в восстановительных условиях, поэтому его можно рассматривать в качестве и анода, и катода [152]. Допированный железом титанат стронция, имеет относительно высокие коэффициенты диффузии и поверхностного обмена кислородом, что требуется для эффективной работы электрода ТОТЭ [150]. В работах [153, 154] была исследована керамика SrTiO_3 , допированная Y и La, в качестве анодного материала в контакте с электролитом YSZ. Титанат стронция, допированный иттрием и/или лантаном, демонстрировал высокую термическую и химическую стабильность, высокие значения электропроводности и величину коэффициента термического расширения (КТР), близкую к КТР электролита YSZ. На топливной ячейке с несущим электролитом YSZ с электродным материалом $\text{Sr}_{0.895}\text{Y}_{0.07}\text{TiO}_3$ в виде нанесенного пористого покрытия толщиной 15 мкм были достигнуты напряжения разомкнутой цепи 1.08 В и мощность 300 мВт/см^2 при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$ в условиях подачи на

анод влажного водорода ($\text{H}_2 + 10\% \text{H}_2\text{O}$) и воздуха на катод [153]. По данным работы [155], $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ имеет термическое поведение, близкое к материалу электролита: его КТР составляет $14.5 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$ на воздухе и $12 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$ в водороде. Эти значения близки к КТР цирконата кальция – $10.08 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$ на воздухе и $10.51 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$ в водороде [148].

На основе анализа литературных данных в качестве несущих электродов для получения пленок на основе цирконата кальция и стронция были выбраны Ni-кермет (анод) и сравнительно тугоплавкий оксид со смешанной проводимостью $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (катод).

1.7 Постановка цели и задач исследования

Использование протонных электролитов позволяет уменьшить рабочую температуру ТОТЭ, поскольку протонная проводимость достигает приемлемых значений при более низких температурах благодаря низкой энергии активации. Анализ литературных данных показывает, что протонные электролиты на основе цирконатов кальция и стронция, имеющие кислород-ионную, протонную и электронную проводимости, соотношение между которыми определяется внешними условиями (температура, парциальное давление кислорода, влажность), представляют собой перспективные материалы для пленочных электролитов ТОТЭ. В отличие от цератов бария и стронция, цирконаты кальция и стронция имеют высокую химическую устойчивость. Цирконат бария обладает более высокой проводимостью, однако сложность получения плотной керамики, необходимость использования высоких температур для синтеза и спекания образцов, трудности получения заданных составов из-за испарения бария, существенно осложняют работу с ним. Поэтому объектами исследования в настоящей работе стали материалы на основе цирконатов кальция и стронция, получение которых возможно при более низких температурах.

Величина проводимости недопированных оксидов ABO_3 ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}; \text{B} = \text{Zr}$) недостаточно высока (например, проводимость CaZrO_3 при температуре $700 \text{ }^\circ\text{C}$ и $p\text{O}_2 = 0.01 \text{ атм}$ составляет $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ См/см}$ [35]), поэтому актуальным является поиск возможностей ее увеличения, таких как акцепторное допирование, варьирование соотношения катионов А и В, оптимизация микроструктуры за счет модификации методов синтеза.

Для получения пленок цирконатов кальция и стронция в работе используется химическая растворная технология, к достоинствам которой относятся возможность получения пленок сложного состава при сравнительно низких температурах, экономичность и простота. Кроме того, химический растворный метод позволяет получать пленочные электролиты на подложках произвольной формы, следовательно, этот метод можно использовать для изготовления ТОТЭ как планарной, так и трубчатой конструкции. Однако для применения в

технологии ТОТЭ, метод нуждается в модифицировании с целью сокращения числа послойных нанесений раствора. С этой точки зрения актуальным является изучение влияния вязкости, типа дисперсионной среды и размера частиц дисперсной фазы на морфологию пленки.

Целью диссертационной работы являлась разработка методов модификации химического растворного осаждения пленок и установление особенностей переноса заряда в пленочных и керамических твердооксидных электролитах на основе цирконатов стронция и кальция.

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

1. Выявление влияния модификаций химического растворного метода, таких как изменение состава дисперсионной среды, введение органических добавок и дисперсной фазы на морфологию пленок электролитов на основе цирконатов кальция и стронция.
2. Установление особенностей электропроводности пленочных твердооксидных электролитов на основе цирконатов кальция и стронция.
3. Изучение влияния состава (катионная нестехиометрия, допирование), парциального давления кислорода и водяного пара на электропроводность цирконата стронция. Разработка модели образования заряженных дефектов.
4. Исследование природы проводимости массивного и пленочного электролита на основе цирконата стронция.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

2.1 Рентгенофазовый анализ

В основу метода рентгенофазового анализа (РФА) положено явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллических решетках. Метод РФА позволяет идентифицировать индивидуальные фазы, которые характеризуются набором уникальных межплоскостных расстояний (d) и относительной интенсивностью (I) рентгеновского излучения. Для вычисления межплоскостных расстояний (d) используют формулу Вульфа-Брегга:

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (2.1)$$

где d – межплоскостное расстояние, θ – угол скольжения рентгеновского луча относительно семейства плоскостей, n – порядок отражения, λ – длина волны падающего излучения.

Фазовый состав массивных и пленочных образцов исследовали на дифрактометре D-Max 2200 (Rigaku, Япония) в $\text{CuK}\alpha 1$ -излучении ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) в стандартном режиме и в режиме скользящего пучка. Съемку проводили в интервале углов 2θ (10 – 80°) с шагом 0.02° и угловой скоростью сканирования $1^\circ/\text{мин}$. Полученные результаты РФА анализировали с помощью автоматизированного поиска по базе PDF-2. Исследования пленок в скользящем пучке проводили при фиксированном угле падения 1.5° .

2.2 Исследование микроструктуры и элементного состава

Микроструктурные исследования и исследования элементного состава образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия) с приставкой для энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments X-MAX 80.

Метод СЭМ заключается во взаимодействии электронного пучка с поверхностью образца, в ходе этого взаимодействия возникают сигналы различной физической природы (отраженные и вторичные электроны, Оже-электроны, рентгеновское излучение), которые улавливаются специальными детекторами и происходит синхронное построение изображения на экране.

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДРС) является одним из методов определения элементного состава образцов. Основой метода является взаимодействие электронного пучка с поверхностью образца, в результате которого возникает характеристическое рентгеновское излучение. Излучение регистрируется с помощью полупроводникового детектора энергодисперсионного спектрометра. Количественные данные

получают из спектра, полученного с помощью системы обработки сигналов разделения рентгеновских фотонов по энергиям.

Элементный анализ образцов проводили на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой OPTIMA 4300 DV. Принцип действия основан на методе спектрального анализа оптического эмиссионного излучения элементов пробы в индукционно-связанной (аргоновой) плазме, возбуждаемой высокоточным разрядом. Метод позволяет качественно и количественно проводить анализ многоэлементных систем. Предел обнаружения элементов составляет до $10^{-5} - 10^{-4}$ масс. %.

2.3 Синхронный термический анализ

Термическое поведение материала при нагревании и изменение газового состава атмосферы в измерительной ячейке при термических превращениях изучали на комплексе, состоящем из прибора для синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter (Netzsch) и масс-спектрометра QMS 403 C Aeolos (Netzsch). Синхронный термический анализ позволяет одновременно регистрировать изменение массы образца и кривой ДСК при нагреве, и изменение состава газовой фазы в измерительной ячейке. Измерения образцов проводили в платиновых тиглях по следующей температурной программе: нагрев от 35 до 1200 °C со скоростью нагрева 10°/мин. Измерительная ячейка с образцом продувалась воздухом со скоростью 20 мл/мин. Обработку полученных данных осуществляли с использованием программного обеспечения Netzsch Proteus.

2.4 Определение краевого угла смачивания

Смачивающую способность смесей этанол/вода определяли путем измерения краевого угла смачивания взвешиванием мениска, образующегося при соприкосновении подложки с раствором. К коромыслу электронных весов Веста АВ-120-01С подвешивали керамическую пластину YSZ и ее опускали до касания с раствором. Массу мениска определяли с точностью 10^{-4} г. Краевой угол θ определяли по уравнению:

$$\cos \theta = \frac{mg}{P\sigma}, \quad (2.2)$$

где m – масса мениска раствора (этанол/вода), g – ускорение свободного падения, P – периметр пластины, σ – поверхностное натяжение раствора на границе с воздухом. Поверхностное натяжение растворов (этанол/вода) определяли по справочным данным. Периметр пластины измеряли с помощью микрометра.

2.5 Измерение газопроницаемости

Газопроницаемость образцов определяли с помощью компьютеризированной установки АГП (Межгосударственный стандарт ГОСТ 11573-98 (ИСО 8841-91) «Изделия огнеупорные. Метод определения коэффициента газопроницаемости»).

Измерения проводили на специализированной установке, с помощью которой определяли градиент давления на входе и выходе образца при заданной скорости движения газа (не менее чем при трех различных значениях потока). Методика измерения коэффициента газопроницаемости (K) основывается на законе Дарси:

$$V = \frac{K}{\eta} \text{grad}(P) = \frac{K\Delta p}{\eta h}, \quad (2.3)$$

где V – скорость газового потока, проходящего через образец, η – вязкость движущейся среды, Δp – разность давлений на входе и выходе образца, h – толщина образца.

2.6 Измерение динамической вязкости

Динамическая вязкость растворов была определена при помощи вибрационного вискозиметра SV-1A (AND, Япония). Вибрационный тип вискозиметра основан на методе камертонной вибрации. В основе метода лежит зависимости частоты или амплитуды колебаний тела в исследуемой жидкости от ее вязкости. За базис измерения принимается величина электрического тока, необходимая для сохранения постоянной амплитуды вибрации сенсорных пластин вибрационного вискозиметра в жидкой среде.

Объем кюветы с исследуемыми растворами составлял 2 мл. В качестве калибрующих жидкостей использовали этиловый спирт и этиленгликоль.

2.7 Седиментационный анализ

В основе седиментационного анализа лежит зависимость скорости оседания частиц в вязкой жидкости от их размера. Седиментационный анализ проводили для разделения частиц по фракциям методом непрерывного измерения массы осадка с использованием измерительной установки на основе аналитических весов Sartorius R200D (Германия). Формула Стокса для расчета скорости оседания частиц справедлива при сферической форме частиц, которые не взаимодействуют друг с другом и движутся равномерно с малой скоростью. Для большей точности используют суспензии с содержанием твердой фазы не более 1 масс. %.

Перед приготовлением суспензии порошки тщательно перетирали в агатовой ступке в среде этилового спирта (1 час) для измельчения агломератов. Для выбора наиболее подходящей дисперсионной среды проводили исследование полярной (вода и этиловый спирт) и неполярной (гексан) жидкости. Высокодисперсная суспензия была получена при использовании этанола, в то время как в неполярной жидкости (гексан) и в сильнополярной воде отмечалась высокая степень коагуляции частиц порошка. Суспензии из исследуемых порошков готовили в соотношении 0.1 г порошка на 75 мл этанола, после чего приготовленные суспензии подвергали ультразвуковой обработке в ультразвуковой ванне «Сапфир» (Россия). Длительность седиментационного анализа составляла 40 часов.

Разделение фракций из частиц менее 200 нм методом седиментационного анализа является непростой задачей, поскольку скорость их оседания очень мала. Массу этой фракции определяли как разность максимальной массы осевших частиц и массы более крупных фракций.

Максимальную массу осадка определяли согласно следующей формуле:

$$m_{\max} = H \cdot C \cdot S \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho}, \quad (2.4)$$

где H – глубина погружения чаши весов, C – концентрация суспензии, S – площадь чаши весов, ρ – плотность частиц дисперсной фазы, ρ_0 – плотность дисперсионной среды (этанола).

2.8 Измерение проводимости

Проводимость керамических и пленочных образцов определяли с применением метода импедансной спектроскопии. В основе метода лежит измерение полного сопротивления цепи на переменном токе в широком диапазоне частот. Импеданс – это полное, или комплексное, сопротивление цепи (Z^*) переменному току. Импеданс включает в себя действительную и мнимую части, и может быть записан следующим образом:

$$Z^* = Z' - iZ'', \quad (2.5)$$

где Z' – активная (действительная), Z'' – реактивная (мнимая) составляющие импеданса. Графическая зависимость в координатах Найквиста $Z' = f(Z'')$ называется годографом импеданса.

Проводимость и ее энергию активации рассчитывали с помощью уравнения Аррениуса:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \quad (2.6)$$

где σ – проводимость, A – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации проводимости, T – абсолютная температура, R – универсальная газовая постоянная.

Для измерения импеданса на противоположные поверхности образцов двукратно наносили платиновую пасту и припекали при 1000 °С в течение 2 часов на воздухе. Измерение электропроводности керамики и пленок выполняли на импедансметре Parstat 2273-SVS (Advanced Measurement Technology Inc., США) в диапазоне частот от 0.1 Гц до 1 МГц в водороде, сухом и влажном воздухе. Измерения проводимости образцов импедансметром Elinx проводили в диапазоне частот от 0.1 Гц до 0.5 МГц в сухом и влажном воздухе, и в водороде при температурах 350–800 °С. Влажность задавали циркуляцией газа через барботер с контролируемой температурой воды. Сухой воздух получали циркуляцией через колонку с цеолитами ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 40$ Па). Водород получали с помощью генератора водорода Кулон 10 или из баллона.

2.9 Измерение чисел переноса

Числа переноса были определены методом, который основан на одновременном измерении напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) и электрохимического импеданса газовой концентрационной ячейки, что позволяет учесть влияние поляризации электродов. Для измерения чисел переноса была изготовлена газовая концентрационная ячейка (Рисунок 2.1).

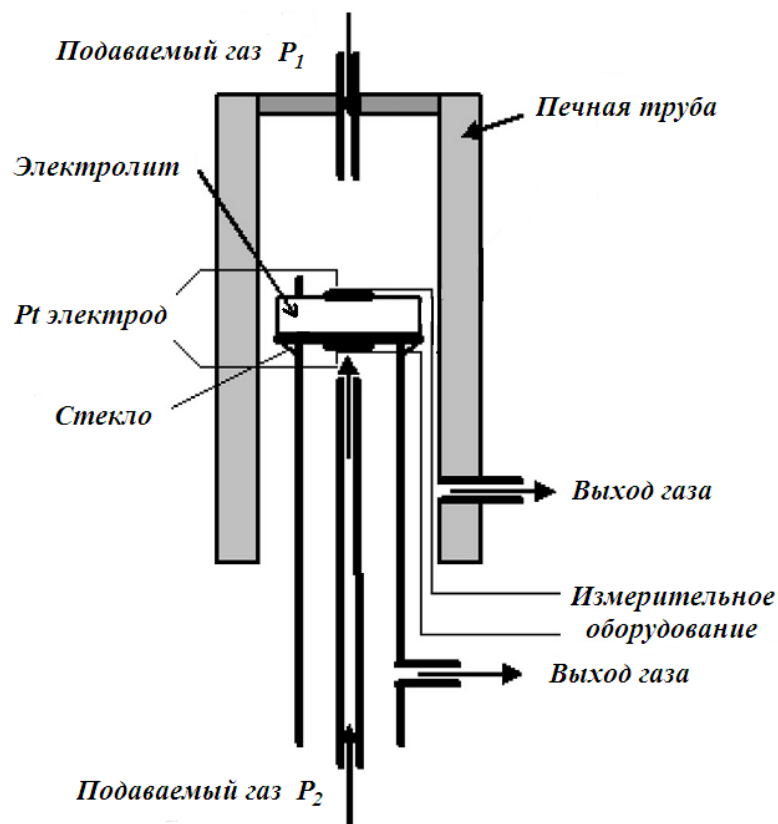


Рисунок 2.1 – Схематическое изображение устройства для электрохимических измерений концентрационной ячейки: P_1 , Pt/Sr_{0,98}Zr_{0,95}Y_{0,05}O_{3-δ}/Pt, P_2

На образцы методом окрашивания были симметрично нанесены платиновые электроды, которые припекали при 1000 °С на воздухе. К электродам припекали платиновые токоподводы. Образец фиксировали на торце керамической трубки YSZ (диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия). Герметичность между образцом и ячейкой обеспечивали нанесением стеклогерметика и нагреванием его до температуры предплавления ($T = 950$ °С), после чего ячейку охлаждали на воздухе. Затем ячейку помещали в печь и нагревали до 800 °С. Через капилляры 1 и 2 подавали газы (воздух, аргон, водород). Влажность задавали циркуляцией газа через барботер с водой, который поддерживали при определенной температуре.

Спектры импеданса и вольтамперные характеристики концентрационных ячеек были измерены с помощью импедансметра Elinx PX-45. НРЦ измеряли с помощью вольтметра.

2.10 Метод распределения времен релаксации

Метод распределения времен релаксации DRT (аббр. от distribution of relaxation times) использовали для разделения вкладов объема и границ зерен в общую проводимость массивных и пленочных образцов. Для анализа спектров использовали программный код, разработанный авторами работы [156], основанный на методе регуляризации Тихонова. В основе метода DRT лежит перевод частотного отклика анализируемого спектра импеданса в функцию распределения времен релаксации, которая определяет количество релаксационных процессов в системе. Метод DRT применяется для систем, которые можно описать последовательным включением параллельно соединенных RC элементов (элементов Войта).

2.11 Определение плотности

Плотность (ρ) спеченных керамических образцов определяли методом, основанном на измерении геометрических размеров образцов с помощью микрометра и их взвешивании на аналитических весах. Расчет выполняли по формуле:

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (2.10)$$

где m – масса спеченного образца, V – объем образца.

Относительную геометрическую плотность определяли по следующей формуле:

$$\rho_{\text{отн}} = \frac{\rho}{\rho_{\text{теор}}} \cdot 100\% \quad (2.11)$$

Значение теоретической плотности ($\rho_{\text{теор}}$) рассчитывали с использованием данных РФА по формуле:

$$\rho_{\text{теор}} = \frac{M \cdot Z}{V \cdot N_A}, \quad (2.12)$$

где M – молярная масса вещества, V – объем единичной ячейки материала, Z – число формульных единиц в элементарной ячейке, N_A – число Авогадро ($6.023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹).

Открытую пористость образцов определяли методом гидростатического взвешивания в керосине по ГОСТ 2409–95 (ИСО 5017–88). Перед погружением в керосин проводили взвешивание керамического образца на аналитических весах (m_1), затем его погружали в керосин и оставляли на сутки. Затем образец погружали в стакан с керосином и взвешивали (m_2). После взвешивания в керосине образец извлекали из стакана, удаляли с поверхности избыточный керосин фильтровальной бумагой и снова взвешивали (m_3).

Вычисления открытой пористости $\Pi_{\text{откр}}$ проводили по формуле:

$$\Pi_{\text{откр}} = \frac{m_2 - m_1}{m_3 - m_1} \cdot 100\%, \quad (2.13)$$

где m_1 – масса образца на воздухе, m_2 – масса образца, взвешенного в керосине, m_3 – масса образца, после извлечения из керосина и удаления его излишков фильтровальной бумагой. Измерения выполняли для двух образцов каждого состава, полученные результаты усредняли.

2.12 Исходные материалы и методы синтеза

В качестве исходных реактивов для получения пленок и керамики электролита использовали нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а. и х.ч.), стронций углекислый SrCO_3 (ос.ч.), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а), оксихлорид циркония $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а. и х.ч.), нитрат иттрия $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а), оксид скандия Sc_2O_3 (ОС-99), лимонную кислоту моногидрат $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), этиленгликоль $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (96%), дистиллированную воду.

В качестве исходных реактивов для получения подложек использовали стронций углекислый SrCO_3 (ос.ч), диоксид титана TiO_2 (ч.д.а.), оксид железа Fe_2O_3 (ч.д.а.), этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (96%), дистиллированную воду, оксид никеля NiO (ос.ч), азотную кислоту HNO_3 , оксихлорид циркония $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а. и х.ч.), нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и нитрат иттрия $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а), кальция углекислый CaCO_3 (ос.ч.), оксид циркония ZrO_2 (ос.ч.) и оксид скандия Sc_2O_3 (ос.ч.).

2.12.1 Изготовление керамики $Sr_{1\pm x}Zr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ и $Sr_{1-x}Zr_{0.95}O_{3-\delta}$ ($x=0-0.06$)

Порошки $Sr_{1\pm x}Zr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ получали методом Печини. Оксихлорид циркония растворяли в дистиллированной воде, нитрат иттрия растворяли в этиловом спирте, затем определяли концентрации полученных индивидуальных растворов. Для определения концентрации некоторое количество раствора высушивали и медленно прокаливали в платиновых тиглях при 1000 °С на воздухе. Концентрации растворов в пересчете на оксиды ZrO_2 и Y_2O_3 рассчитывали по уравнению:

$$c = (m_2 - m_1) / V \quad (2.14)$$

где m_1 — масса платинового тигля, m_2 — масса платинового тигля с оксидом, V — объем раствора, помещенного в платиновый тигель.

Растворы оксихлорида циркония и нитрата иттрия соединяли и вводили $SrCO_3$ в соотношении, соответствующем $Sr_{1\pm x}Zr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$. В качестве комплексообразователя использовали лимонную кислоту (соотношение катионов металлов и лимонной кислоты составляло 1:2). После растворения карбоната стронция в смесь вводили этиленгликоль (соотношение катионов металлов и этиленгликоля составляло 1:5). Полученную смесь упаривали до состояния твердого ксерогеля, после чего проводили ступенчатый синтез с промежуточными перетираниями при температурах 1100 и 1200 °С в течение 2 часов на воздухе.

Затем порошок повторно перетирали, прессовали в таблетки при давлении 130 МПа и спекали при 1650 °С в течение 5 часов на воздухе.

Порошок $Sr_{1-x}Zr_{0.95}O_{3-\delta}$ синтезировали методом Печини. Кристаллогидрат $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ растворяли в дистиллированной воде и определяли концентрацию раствора по уравнению (2.15). В раствор оксихлорида циркония добавляли навеску карбоната стронция в соотношении, соответствующем номинальному составу — $Sr_{1-x}Zr_{0.95}O_{3-\delta}$ ($x=0-0.6$). В качестве комплексообразователя вводили лимонную кислоту (соотношение катионов металлов и лимонной кислоты составляло 1:2). После растворения карбоната стронция в смесь вводили этиленгликоль (соотношение катионов металлов и этиленгликоля составляло 1:2). Полученную смесь упаривали до состояния твердого ксерогеля и проводили ступенчатый синтез с промежуточными перетираниями при температурах 1100 и 1200 °С в течение 2 часов на воздухе. Затем порошок снова перетирали, прессовали в таблетки при давлении 130 МПа и спекали при 1650 °С в течение 5 часов на воздухе.

Условные обозначения всех полученных образцов приведены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Составы и условные обозначения полученных образцов.

Состав	Условные обозначения
$\text{Sr}_{0.94}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	SZY0.94
$\text{Sr}_{0.96}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	SZY0.96
$\text{Sr}_{0.98}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	SZY0.98
$\text{Sr}_{1.00}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	SZY1.00
$\text{Sr}_{1.02}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	SZY1.02
$\text{Sr}_{0.94}\text{ZrO}_{3-\delta}$	SZ0.94
$\text{Sr}_{0.96}\text{ZrO}_{3-\delta}$	SZ0.96
$\text{Sr}_{0.98}\text{ZrO}_{3-\delta}$	SZ0.98
$\text{SrZrO}_{3-\delta}$	SZ1.00

2.12.2 Изготовление подложек

Для нанесения пленок на основе цирконата кальция использовали подложки NiO – $\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (NiO – CZS) и $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (STF). Для нанесения пленок на основе цирконата стронция применяли керамические подложки YSZ, $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (STF), NiO- $\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ и коммерческие подложки NiO – $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$ (NiO – YSZ) (SOFCMAN, China).

2.12.2.1 Композиты NiO – $\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ и NiO – $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

Порошок $\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ синтезировали по керамической технологии из CaCO_3 (ос.ч.), ZrO_2 (ос.ч.) и Sc_2O_3 (ос.ч.). После перемешивания исходных порошков проводили ступенчатый синтез с промежуточными перетираниями при температуре 1100 °С (2 часа) и при 1250 °С (5 часов) на воздухе. Для уменьшения размера частиц и улучшения спекаемости проводили интенсивный помол порошка $\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ в планетарной мельнице со стальными шарами в среде изопропилового спирта. Из порошков $\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ и NiO получали смесь, состав которой соответствовал 44 масс.% CZS + 56 масс.% NiO, затем полученную смесь прессовали в таблетки. Спекание композита проводили при 1400 °С в течение 2 часов на воздухе. Поверхность композита шлифовали на шлифовальном круге. Окончательную шлифовку никель-керметов выполняли с использованием шлифовальной бумаги M20/H-1 (зернистость 14–20 мкм, ГОСТ 3647–80).

Порошок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ синтезировали модифицированным методом Печини из оксихлорида циркония, нитрата кальция и нитрата иттрия. Индивидуальные растворы

соединяли в стехиометрическом соотношении, затем в раствор вводили лимонную кислоту и этиленгликоль. Полученную смесь выпаривали до образования сухой массы и отжигали при 1000 °С (2 часа) на воздухе. В разбавленной азотной кислоте объемом 100 мл растворяли 1 г порошка оксида никеля. В полученный раствор нитрата никеля вводили синтезированный цирконат кальция в соотношении, соответствующем составу композита 56 масс.% NiO + 44 масс.% CZY. После смешения компонентов смесь упаривали до сухого состояния и прокаливали при 950 °С на воздухе. Затем порошок прессовали в таблетки и спекали при 1300 °С в течение 2 часов. Поверхность полученных образцов шлифовали с использованием наждачной бумаги M20/Н-1 (зернистость 14–20 мкм, ГОСТ 3647–80).

2.12.2.2 SrTi_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}

Порошок SrTi_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} получали твердофазным методом из SrCO₃ (ч.д.а.), TiO₂ (ч.д.а) и Fe₂O₃ (ч.д.а.). Исходные порошки смешивали в соответствии с составом SrTi_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}, перетирали в среде этилового спирта и прессовали в таблетки. Предварительный отжиг спрессованной смеси проводили при температуре 1200 °С (2 часа) на воздухе, после чего таблетки измельчали и перетирали в порошок с добавлением этилового спирта. Затем перетертый порошок повторно прессовали в таблетки при давлении 130 МПа. Спекание проводили при температурах 1400 и 1450 °С в течение 2 часов на воздухе. Открытая пористость образцов SrTi_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}, определенная методом гидростатического взвешивания в керосине, составляла 20 ± 3 и 25 ± 3%. Поверхность подложек шлифовали на алмазном круге, а затем – на шлифовальной бумаге M20/Н-1 (зернистость 14–20 мкм, ГОСТ 3647–80).

2.12.2.3 YSZ

Керамические пластины YSZ, полученные горячим литьем под давлением, использовали в качестве подложек. Поверхности керамических пластин полировали с использованием алмазных паст зернистостью до 1/0 мкм (ТУ-2-037-506-85), после чего проводили термическую обработку при 1000 °С (2 часа) на воздухе. На этих подложках проводили отработку технологии получения пленок, поскольку на них удобно выявлять закономерности их формирования.

2.12.3 Получение пленок на основе цирконатов кальция и стронция

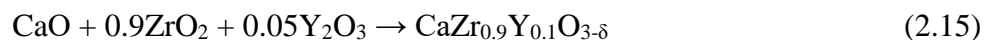
Пленки на основе CaZrO₃ и SrZrO₃ получали методом химической растворной технологии путем вертикального погружения подложек в пленкообразующий раствор с

последующим вытягиванием со скоростью 0.1–0.2 см/мин (этот метод в англоязычной литературе известен как *dip-coating*). После каждого окунания пленку прокаливали при температуре 1000 °С в течение 1 часа на воздухе. Пленку требуемой толщины получали повторением цикла окунание-отжиг.

При получении пленок из растворов, содержащих органический загуститель (поливинилбутираль и диэтаноламид кокосового масла), раствор наносили на подложку методом центрифугирования (в англоязычной литературе – *spin-coating*).

2.12.3.1 Пленки на основе цирконата кальция

Подготовку раствора для получения пленок цирконата кальция начинали с приготовления индивидуальных растворов солей из кристаллогидратов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а) и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а) в этиловом спирте. Индивидуальные растворы фильтровали с помощью бумажного фильтра и затем определяли концентрации в пересчете на оксиды CaO , ZrO_2 , Y_2O_3 по уравнению (2.14). Затем растворы соединяли в соотношении, соответствующем номинальному составу $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (CZY) согласно реакции:



Концентрация раствора в пересчете на $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ составляла 90 г на 1 л. Раствор представлял собой прозрачную бесцветную жидкость. Прозрачность пленкообразующего раствора указывает на малый размер частиц дисперсной фазы или их кластеров (менее 1 нм) [119]. Вязкость полученного раствора составила 3.5 мПа·с при 25 °С.

Для выбора режима синтеза исследовали термическое поведение материала методом ТГ и ДСК (Рисунок 2.2) при скорости нагрева 10 °С/минуту. Для этого, некоторое количество раствора цирконата кальция высушивали на воздухе и помещали в платиновый тигель. Масса образца составила 14 мг.

Исследование термического поведения порошка $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ показало, что основные потери массы в образце происходили при нагревании до 550 °С. При нагревании до 200 °С, массовые потери в образце составили около 20%, преимущественно, за счет выделения кристаллизационной воды. В диапазоне температур 200–550 °С образец теряет массу около 22%, что обусловлено разложением солей и выделением NO , NO_2 и Cl . В температурном интервале 800–1000 °С продолжается выделение тех же газов, приводящее к уменьшению массы на ~5%. При температурах выше 1000 °С величины ионных токов существенно не изменялись, что свидетельствует о полном разложении солей и образовании оксидов [119].

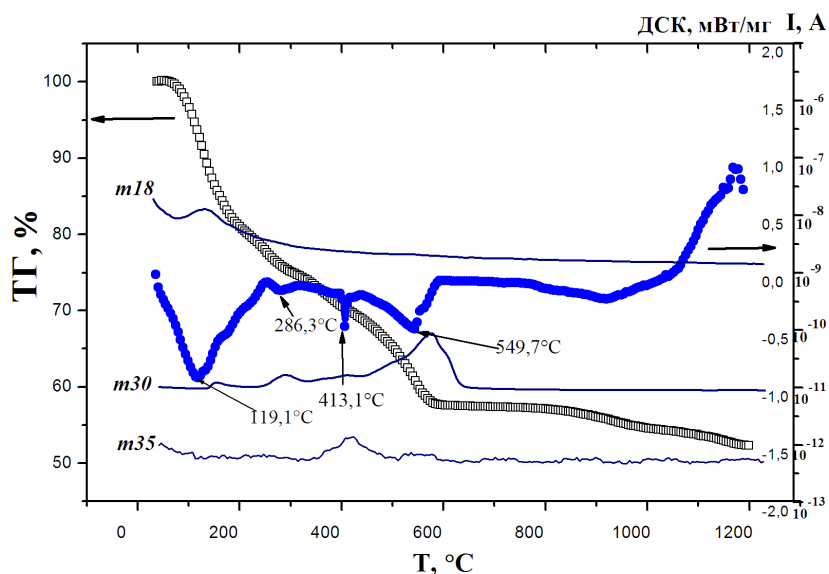


Рисунок 2.2 – Данные ТГ и ДСК для порошка, полученного при высушивании спиртового раствора неорганических солей. Кривые ионных токов смещены друг относительно друга по оси ординат

Синтез пленок CZY осуществляли в следующем режиме: медленный нагрев до 600 °С со скоростью 1 °С/мин для постепенного удаления летучих компонентов, далее нагрев до 1000 °С со скоростью 5 °С/мин и выдержка при температуре 1000 °С (1 час) на воздухе. Охлаждение проводили со скоростью 5 °С/мин.

2.12.3.2 Пленки на основе цирконата стронция

В качестве прекурсоров для получения пленок на основе цирконата стронция использовали кристаллогидраты неорганических солей $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а), $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а) и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а). Оксихлорид циркония и нитрат иттрия растворяли в этиловом спирте, а нитрат стронция – в смеси этилового спирта с дистиллированной водой из-за его низкой растворимости в этаноле. При увеличении количества воды растворимость нитрата стронция повышается, что позволяет увеличить концентрацию неорганических солей в общем растворе. Приготовленные насыщенные спиртовые растворы $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и водно-спиртовой раствор $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ фильтровали через бумажные фильтры. Концентрации полученных индивидуальных растворов определяли в пересчете на оксиды SrO , ZrO_2 , Y_2O_3 по уравнению (2.14). После этого индивидуальные растворы неорганических солей, с учетом их концентраций, смешивали в соотношении, соответствующем номинальному составу.

Выбор температурного режима синтеза пленок на основе цирконата стронция осуществлялся на основе данных ТГ и ДСК. Для этого, некоторое количество раствора цирконата стронция высушивали на воздухе и помещали в платиновый тигель. Масса образца для исследования составляла 4.6 мг.

По данным ТГ [123] было установлено, что основная убыль массы образца происходит при нагреве до 650 °С, и этот процесс является многостадийным (Рисунок 2.3). В температурном диапазоне 35–200 °С наблюдаются два эндоэффекта с температурами пиков 85.5 и 134.1 °С и уменьшением массы приблизительно на 16%. Массовые потери в образце происходят за счет выделения H_2O (а.е.м. 18), Cl (а. е. м. 35), NO и NO_2 (а. е. м. 30 и 46). В диапазоне температур 200–400 °С наблюдается выделение NO_2 , NO и Cl . Эндоэффект при температуре 627 °С связан с выделением NO и NO_2 и уменьшением массы образца более чем на 19%. При температурах 800 и 964 °С наблюдаются эндоэффекты, которые обусловлены, вероятно, фазовыми превращениями в цирконате стронция, связанными с повышением симметрии кристаллической решетки [58, 157]. В диапазоне температур 1000–1200 °С масса образца и величины ионных токов практически не изменяются, что указывает на завершение процесса синтеза [123].

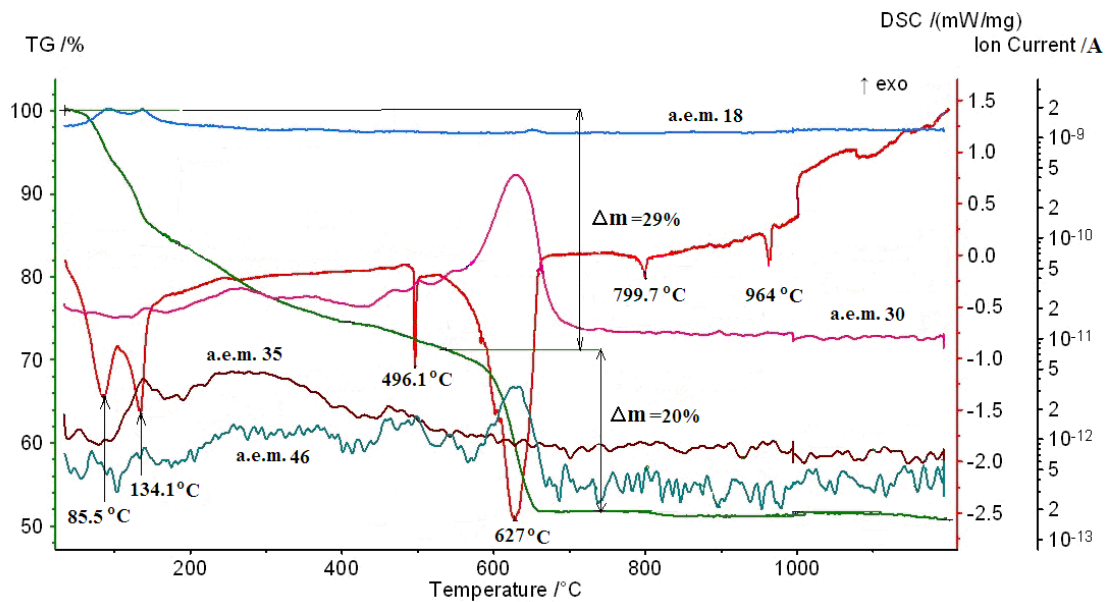


Рисунок 2.3 – Данные ТГ, ДСК и ионные токи для порошка SZY, полученного из раствора неорганических солей

С учетом данных ТГ и ДСК был подобран режим синтеза пленок на основе цирконата стронция: медленный нагрев до 650 °С со скоростью 1 °С/мин для плавного удаления летучих компонентов, затем нагрев до 1000 °С со скоростью 5 °С/мин и выдержка при температуре 1000 °С (1 час) на воздухе. Охлаждение проводили со скоростью 5 °С/мин.

Различное содержание воды в растворе позволило приготовить растворы $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ с различной концентрацией. Концентрации приготовленных растворов составляли 18, 34.5 и 84.8 г оксида $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ на 1 л. Растворы цирконата стронция представляли собой прозрачные бесцветные жидкости, что указывает на малый размер частиц дисперсной фазы или их кластеров (менее 1 нм).

Схема химической растворной технологии на примере осаждения пленок цирконата кальция приведена на Рисунке 2.4. Описанная методика является базовой для получения пленок цирконата кальция и стронция в данной работе.

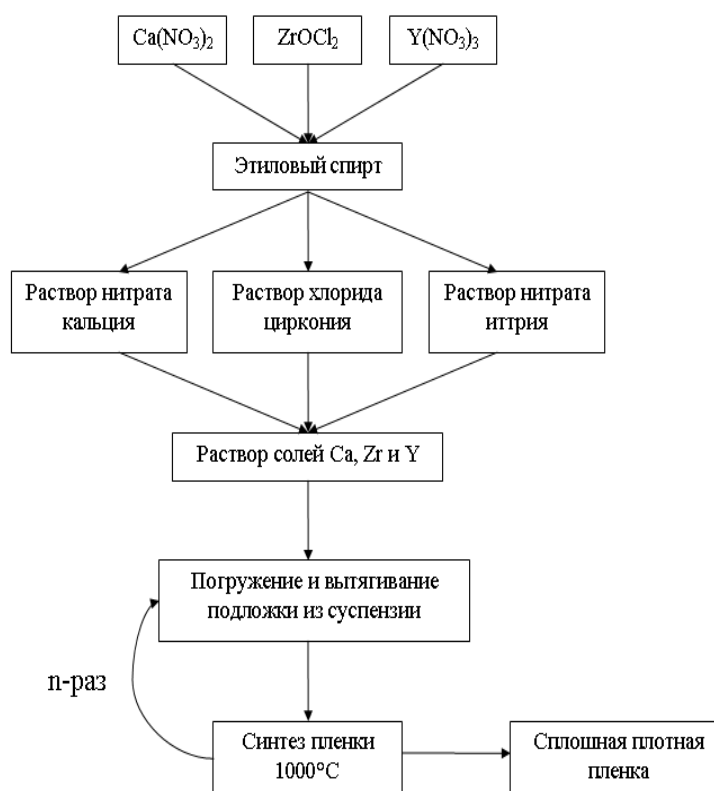


Рисунок 2.4 – Схема химической растворной технологии получения пленок на основе цирконата кальция

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИЙ МЕТОДА ХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРНОГО ОСАЖДЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ ПЛЕНОК

3.1 Исследование влияния состава дисперсионной среды на морфологию пленок

3.1.1 Приготовление и аттестация растворов для получения пленок цирконата стронция

Для получения пленок были приготовлены 3 раствора – А, В и С, концентрация которых возрастала вместе с увеличением содержания воды в смеси вода/этанол. Характеристики полученных растворов $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, представляющих собой бесцветные жидкости, приведены в Таблице 3.1. Исследование вязкости растворов (η) показало, что с увеличением содержания воды в растворе увеличивается его вязкость (Таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Характеристики растворов $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$

Содержание воды в смеси вода/этанол об. %	Концентрация (г/л)	η (26 °С), мПа·с	θ , °	Обозначение раствора
8	18.0±0.2	1.7 ± 0.1	18.1 ± 0.9	А
15	34.5±0.3	2.1 ± 0.1	12.3 ± 0.6	В
20	84.8±0.8	3.4 ± 0.2	5.4 ± 0.3	С

С одной стороны, увеличение вязкости должно способствовать получению сплошного покрытия на пористой подложке, однако, с другой стороны, высокая вязкость раствора может привести к растрескиванию пленки при высушивании и термической обработке из-за большой толщины наносимого на подложку слоя. Для «залечивания» трещин используют нанесение дополнительных слоев [113]. Использование растворов с низкой вязкостью позволяет избежать растрескиваний, но требует многократного нанесения раствора для получения пленки нужной толщины [10, 115, 158]. Поэтому для получения пленки электролита требуется оптимизировать вязкость наносимого на подложку пленкообразующего раствора.

Для получения однородной сплошной пленки необходимо, чтобы раствор хорошо смачивал поверхность подложки. Соотношение этанол/вода в спиртово-водном растворе может влиять на смачивающую способность. Критерием смачивающей способности является краевой угол смачивания (θ).

Краевой угол смачивания смесей этанол/вода, используемых для получения солевых растворов А, В и С, определяли методом взвешивания мениска, образующегося при соприкосновении подложки с раствором [123]. В качестве подложек использовали керамические пластины YSZ, которые готовили, как описано в разделе 2.12.2.3. Периметр подложки YSZ составлял 13.5 мм. Подвешенную к коромыслу электронных весов пластину YSZ медленно опускали до касания ее с жидкостью, и в момент касания фиксировали изменение массы (Рисунок 3.1). Краевой угол θ вычисляли по уравнению 2.2.

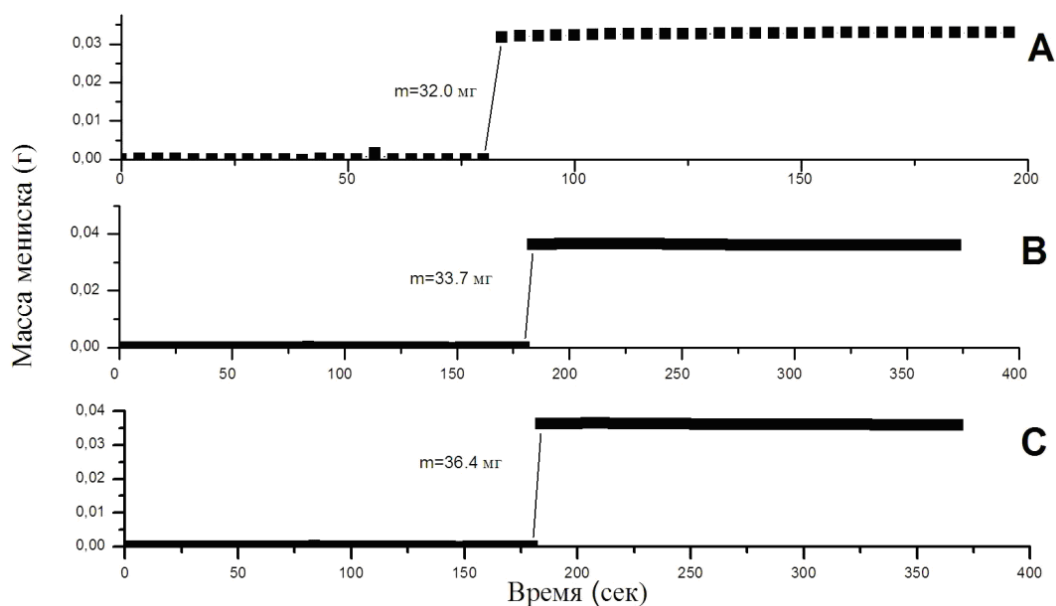


Рисунок 3.1 – Временная зависимость изменения массы мениска для всех смесей

Полученные результаты показали, что во всех исследуемых смесях этанол/вода краевой угол не превышает 20° (Таблица 3.1). Малая величина краевого угла указывает на хорошую смачивающую способность растворов А, В и С по отношению к подложке YSZ.

3.1.2. Фазовый состав и морфология пленок цирконата стронция

Пленки $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ получали путем 4-кратного вертикального окунания подложки YSZ в раствор, методика подробно описана в разделе 2.12.3.2. Аттестацию фазового состава полученных пленок проводили методом РФА в режиме скользящего пучка. На рентгенограммах отмечаются рефлексы SrZrO_3 и кубического ZrO_2 (Рисунок 3.2). Наличие откликов подложки объясняется высокой проникающей способностью рентгеновского излучения и малой толщиной пленки. Отсутствие других линий на рентгенограмме указывает на то, что при синтезе пленка не взаимодействует с подложкой, и примесные фазы не образуются.

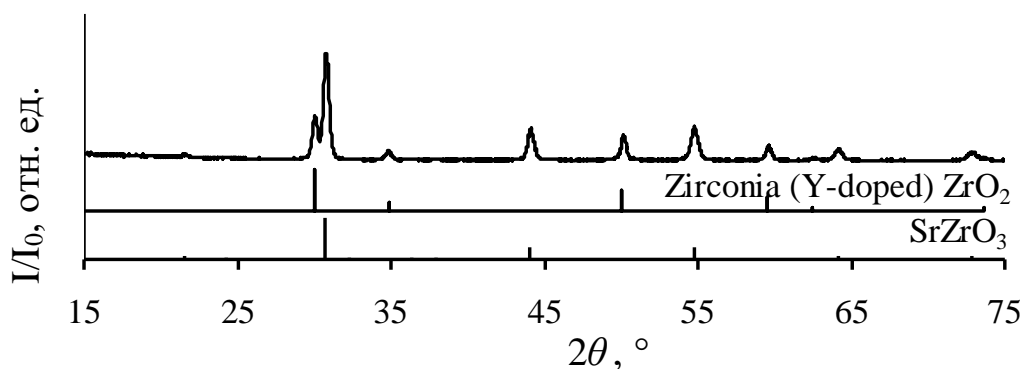


Рисунок 3.2 – Рентгенограмма пленки SZY на подложке YSZ в режиме скользящего пучка

Микроструктурные исследования поверхности пленок, полученных из растворов А, В и С, показали, что характеристики раствора оказывают значительное влияние на микроструктуру пленок. Все полученные пленки цирконата стронция состоят из зерен сферической формы со средним размером 50–100 нм, однако зерна образуют разные структуры (Рисунок 3.3 а-в).

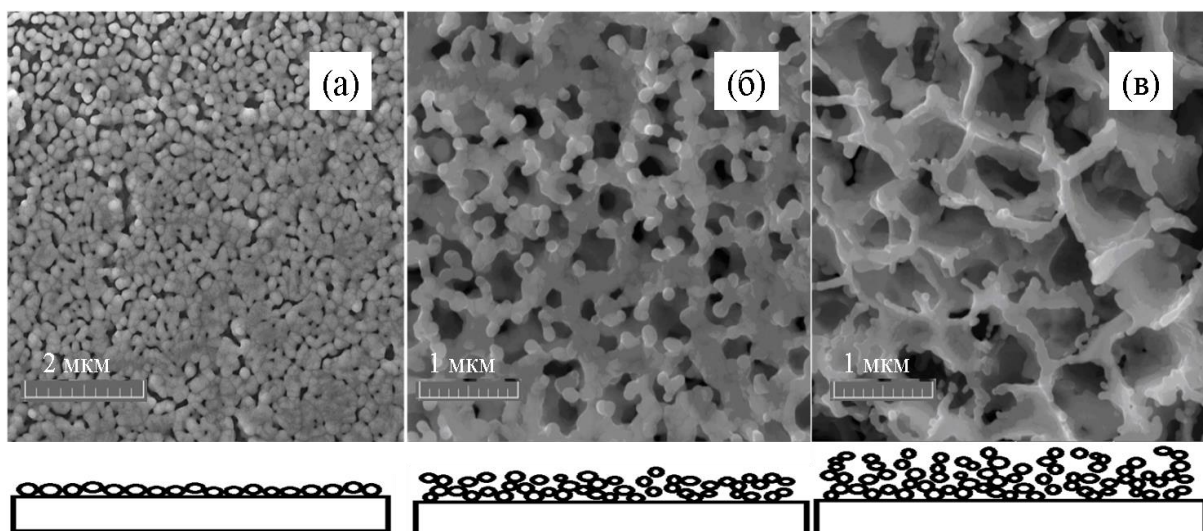


Рисунок 3.3. Микроструктура поверхности и схематичные изображения поперечных сечений пленок SZY, полученных из растворов А (а), В (б) и С (в)

Плотная, близкая к двумерной, структура формируется при нанесении раствора А с малым содержанием воды и наименьшей вязкостью (Рисунок 3.3 а). С возрастанием вязкости раствора увеличивается толщина покрытия (Рисунок 3.3 б), получаемого на подложке при вытягивании из раствора [123]. В процессе высыхания и последующей термической обработке происходит испарение спирта и воды. В результате раствор преобразуется в золь, а затем становится гелем. При этом частицы дисперсной фазы формируют трехмерные ажурные структуры (кластеры) в пределах доступного объема [123]. При нанесении более вязкого раствора на поверхности подложки образуется слой большей толщины, содержащий большее

количество воды (Таблица 3.1). Поскольку вода испаряется медленнее, чем этиловый спирт, то толщина слоя уменьшается медленнее, что создает благоприятные условия для разрастания трехмерных кластеров. Поэтому пленка, полученная из более вязкого раствора, имеет более рыхлую ячеистую микроструктуру (рисунок 3.3 б, в). Получить из такой структуры плотную пленку можно с помощью спекания при высокой температуре. Поскольку SrZrO_3 является тугоплавким оксидом ($T_{\text{пл}} = 2800 \text{ }^\circ\text{C}$), то для рекристаллизации необходимы высокие температуры порядка $0.5T_{\text{пл}}$. Однако высокотемпературная обработка пленки непосредственно на подложке может повлечь нежелательное взаимодействие материалов и деградацию свойств пленочного электролита.

Полученные результаты показывают, что для формирования плотных пленочных электролитов из спиртово-водных солевых растворов необходимо использовать растворы с минимальным содержанием воды (не более 8 об.%), и, соответственно, с более низкой вязкостью.

Следует отметить, что формирование на поверхности плотной электролитной мембраны пористого слоя из концентрированных растворов должно способствовать увеличению площади контакта электрод/электролит и тем самым повышению эффективности ТОТЭ. Поэтому на плотную пленочную мембрану целесообразно наносить пленкообразующий раствор неорганических солей с высоким содержанием воды для увеличения площади поверхности.

3.2 Исследование влияния вязкости раствора на морфологию пленок

3.2.1 Получение пленок базовым раствором методом

Как уже отмечалось, электролит ТОТЭ должен быть газоплотным для предотвращения неэлектрохимического перемешивания газообразных топлива и окислителя, а электрод – пористым, чтобы не препятствовать быстрому переносу активного компонента из газовой фазы к трехфазной границе. Идеальной основой для создания эффективного ТОТЭ, работающего в среднетемпературном диапазоне, является газоплотный пленочный протонный электролит на пористом электроде. Для этого требуется получить газоплотный пленочный электролит на поверхности пористого несущего электрода.

Формирование плотного пленочного электролита раствором методом требует многократного повторения процесса «нанесение – высушивание – термическая обработка». При первых нанесениях низковязкий раствор «впитывается» в пористую подложку, заполняя поры, аналогично процессу импрегнирования, который применяется для увеличения протяженности трехфазной границы (электролит/электрод/газ) и снижения поляризационных потерь. После

заполнения пор раствором, поверхность становится более плотной, и начинает формироваться сплошная пленка (Рисунок 3.4).

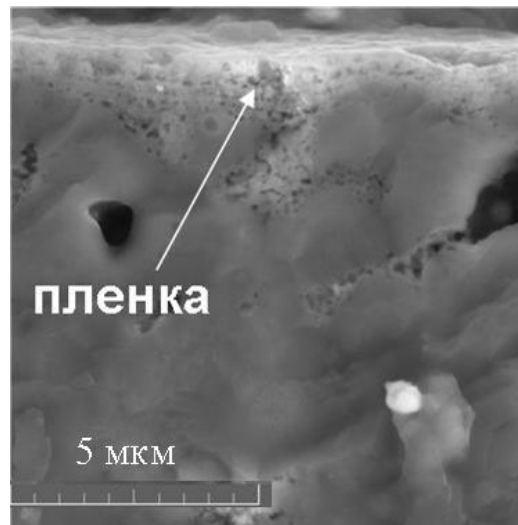


Рисунок 3.4 – Микрофотография поперечного сечения пленки $\text{Sr}_{0.98}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, полученной из раствора солей на подложке $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

Согласно данным ТГ и ДСК при химическом растворном осаждении температура синтеза пленок цирконатов кальция и стронция может быть снижена до 1000 °С. С одной стороны, это уменьшает интенсивность взаимодействия материалов подложки и пленки, а с другой, структура таких пленок остается нанозернистой и пористой (Рисунок 3.5 а). Поэтому для достижения газоплотности пленки требуется многократное нанесение раствора. Так, газоплотная пленка электролита $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ толщиной 3 мкм на $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (STF) была получена 20-кратным нанесением раствора на подложку с последующей термической обработкой (Рисунок 3.5 б).

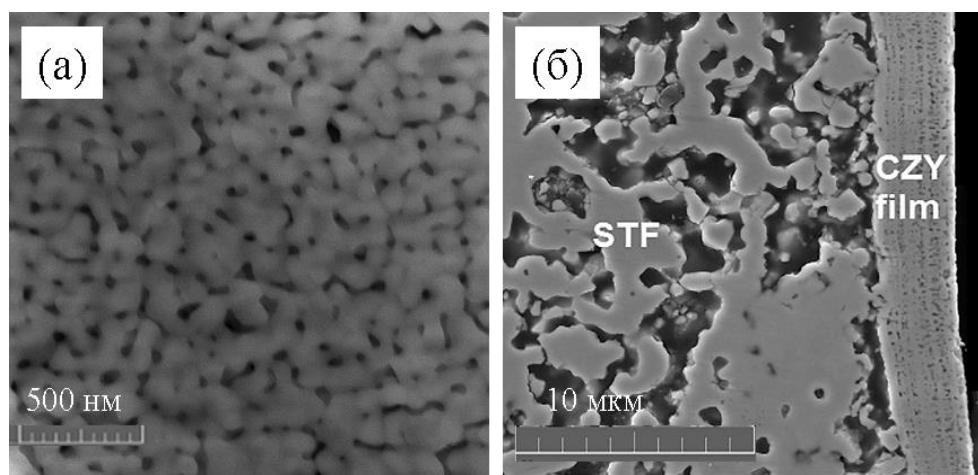


Рисунок 3.5 – Микроструктура пленки $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ на подложке $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, а – микроструктура поверхности, б – микроструктура поперечного сечения пленки.

Одним из способов снижения количества нанесений является увеличение вязкости раствора. Вязкость раствора можно увеличить введением органических загустителей либо путем добавления в раствор мелкодисперсного порошка из материала пленки. В следующем разделе рассмотрено влияние указанных способов увеличения вязкости пленкообразующих растворов на морфологию пленок.

3.2.2 Введение органических загустителей в раствор

Известно, что введение в спиртовой солевой раствор поливинилбутираля (ПВБ) в количестве 1–5 масс.% увеличивает вязкость, следовательно, раствор меньше проникает в пористую подложку и быстрее формируется сплошная пленка [159]. При добавлении более 5 масс.% ПВБ образуется пленка с большим количеством дефектов (трещин и отслоений от подложки), а при добавлении менее 1 масс.% ПВБ образуется слишком тонкая (менее 50 нм) пленка [159].

В данной работе, в качестве загустителей для получения пленок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ использовали ПВБ и промышленный диэтаноламид кокосового масла (ДАКМ). В качестве подложек использовали STF с пористостью $25 \pm 3\%$. Раствор на подложку наносили методом центрифугирования. Синтез пленок проводили в режиме, описанном в разделе 2.12.3.1.

Основываясь на данных [159], для получения пленок в пленкообразующий раствор вводили 1 масс.% ПВБ. При этом вязкость раствора возрастала до 13.6 мПа·с (при температуре 26 °С).

Содержание ДАКМ, который представляет собой жидкость, варьировали от 10 до 50 об.%. При содержании загустителя более 15 об.% покрытие имеет большое количество дефектов (трещины и отслоения). При содержании ДАКМ менее 15 об.% сплошное покрытие не формируется. Поэтому ДАКМ вводили в количестве 15 об.%, вязкость раствора составляла 15.9 мПа·с (при температуре 26 °С), что незначительно превышает вязкость раствора с 1 масс.% ПВБ.

Для сравнения на Рисунке 3.6 приведены микрофотографии пленок, полученных из растворов с ПВБ и ДАКМ, на пористых подложках STF. Можно видеть, что в обоих случаях пленка имеет трещины, причем при использовании ДАКМ дефектов больше, вероятно, из-за большей вязкости раствора (Рисунок 3.6 б).

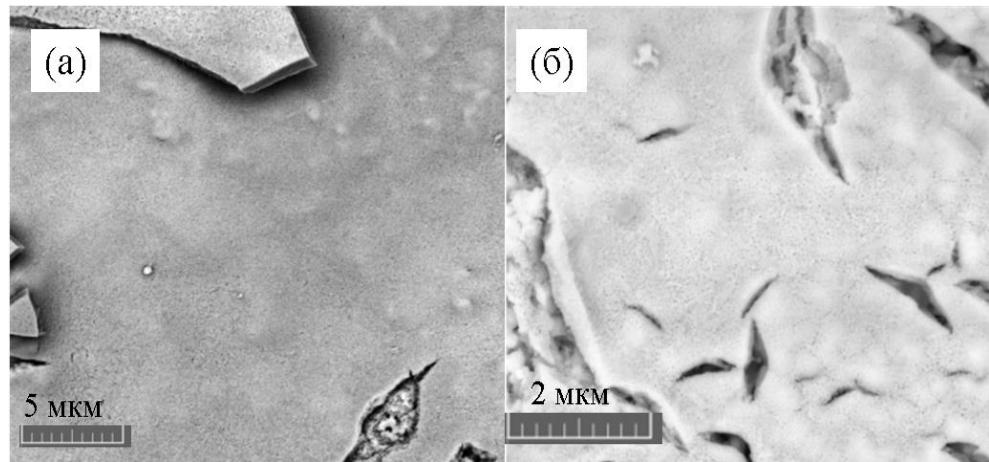


Рисунок 3.6 – Микрофотографии поверхности пленок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ на $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ с органическими загустителями: а–ПВБ, б–ДАКМ

Следует отметить, что использование растворов, содержащих ПВБ и ДАКМ, затруднено из-за их нестабильности – в течение часа они превращаются в густой гель, поэтому использовать их надо сразу после приготовления. Базовые растворы неорганических солей можно использовать в течение нескольких месяцев.

На микрофотографии поверхности пленки, полученной из раствора с добавлением 1 масс.% ПВБ на подложках STF с пористостью 28% (Рисунок 3.7), можно видеть сетку мелких трещин и отдельные более крупные трещины. Поэтому для получения газоплотной пленки требуется многократное нанесение раствора, чтобы перекрыть имеющиеся дефекты. Так, газоплотные пленки $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ были получены после 15-кратного нанесения раствора с ПВБ [158].

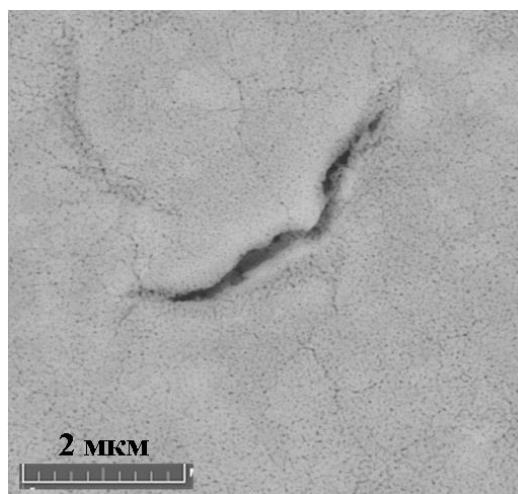


Рисунок 3.7 – Пленка CZY с органическим загустителем ПВБ на подложке STF после многократного нанесения

Таким образом, использование растворов с органическим загустителем (ПВБ) позволяет лишь незначительно уменьшить число циклов «нанесение раствора – синтез» для формирования газоплотной пленки. Кроме того, недостатком растворов с органическими загустителями является короткое «время жизни».

3.2.3 Получение пленок из суспензий

Использование вместо раствора суспензии позволяет получать сравнительно толстые покрытия при меньшем числе нанесений. Очевидно, что для получения плотной пленки твердая фаза в суспензии должна быть высокодисперсной. Поэтому для получения порошков электролита были использованы химические растворные методы, применяемые для получения наноматериалов, и рассмотрено влияние способа синтеза на дисперсность порошка.

3.2.3.1 Получение порошков $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ методом Печини, из водных и спиртовых растворов солей

Порошок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ методом Печини получали из прекурсоров CaCO_3 (ч.д.а.), ZrOCl_2 (ч.д.а.), $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ (ч.д.а.). Первоначально готовили индивидуальные растворы неорганических солей $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в этаноле. Концентрации приготовленных растворов определяли, как описано в разделе 2.12.1.

Индивидуальные растворы оксихлорида циркония и нитрата иттрия соединяли с навеской порошка карбоната кальция в соотношении, соответствующем номинальному составу $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, затем в полученную смесь добавляли лимонную кислоту и этиленгликоль. Раствор упаривали до образования сухой массы, после чего смесь перетирали в агатовой ступке и отжигали при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов на воздухе.

Порошок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ из водных растворов солей готовили из кристаллогидратов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.). Первоначально готовили индивидуальные растворы неорганических солей в дистиллированной воде, определяли их концентрации, после этого соединяли растворы в соотношении, соответствующем номинальному составу. Полученный раствор упаривали до образования сухого остатка, затем эту массу перетирали и синтезировали при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов на воздухе.

Порошок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ из спиртовых растворов солей получали с использованием прекурсоров $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.). Сначала готовили индивидуальные растворы неорганических солей в этаноле, определяли их концентрации, после чего растворы соединяли в соотношении, соответствующем номинальному

составу. Полученный раствор упаривали, сухой остаток перетирали и синтезировали при 1000 °С в течение 2 часов на воздухе.

Для удобства обозначения порошков $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, синтезированных разными методами, введем условные обозначения. Порошок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, полученный методом Печини, будем обозначать А, из водных растворов солей – В, из спиртовых растворов – С.

Рентгенограммы порошков А, В и С приведены на Рисунке 3.8. Порошки А и В после синтеза при 1000 °С являются однофазными и имеют ромбическую структуру перовскита CaZrO_3 . Образец С после отжига при 1000 °С наряду с основной фазой CaZrO_3 содержит две примесные – оксид кальция и диоксид циркония с кубической структурой. Это указывает на незавершенность синтеза. Для определения температуры образования однофазного цирконата кальция образец С последовательно отжигали при более высоких температурах – 1100, 1200, 1300, 1400 и 1500 °С. На рисунке 3.8 можно видеть, что рефлексы примесных фаз исчезают после отжига при температуре 1300 °С.

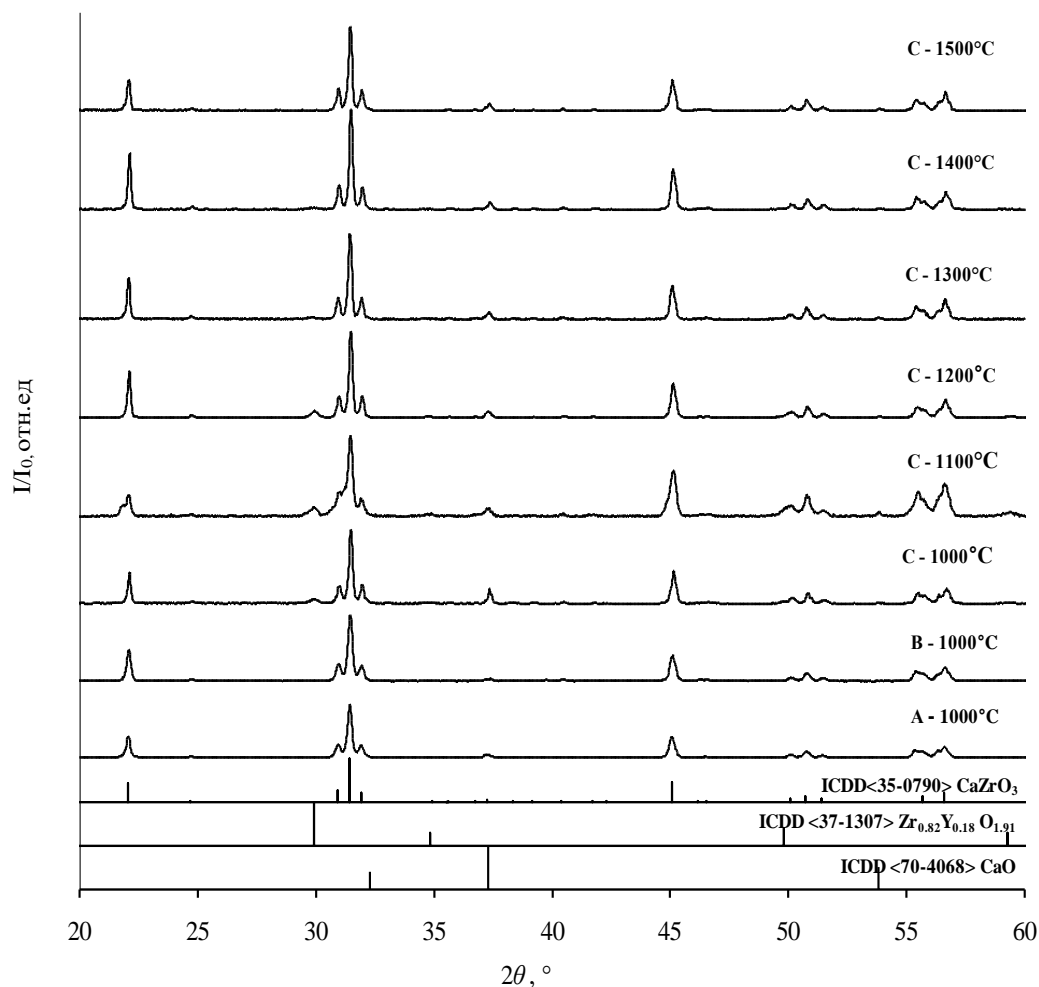


Рисунок 3.8 – Рентгенограммы порошков $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, синтезированных методом Печини (А), из водного раствора неорганических солей (В) и из спиртового раствора неорганических солей (С)

Таким образом, для получения однофазного $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ из спиртового раствора неорганических солей необходим отжиг при более высокой температуре, чем при синтезе порошка из водного раствора. Это, вероятно, связано с различной морфологией прекурсоров (Рисунок 3.9). Порошок-прекурсор, полученный из раствора солей в этаноле состоит из более плотных и массивных агрегатов по сравнению с порошком из водного раствора, вследствие этого его синтез проходит медленнее. Дальнейшие гранулометрические исследования проводили на порошке, полученном из раствора солей в этаноле, синтезированном при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ [160].

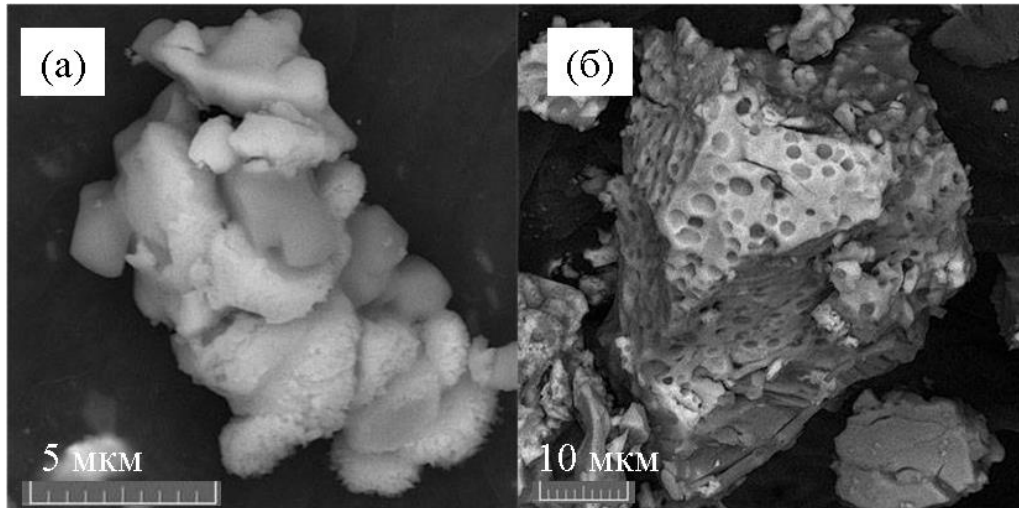


Рисунок 3.9 – Микрофотографии порошков-прекурсоров состава $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ после упаривания водного (а) и спиртового (б) растворов солей

Дисперсность синтезированных порошков оценивали методами седиментационного анализа и сканирующей электронной микроскопии. Проведенные исследования на сканирующем электронном микроскопе показали, что все исследуемые порошки состоят из первичных зерен сферической формы. Размер зерен порошков В и С составляет $50\text{--}100\text{ нм}$ (Рисунки 3.10 б, в), тогда как порошка А – $100\text{--}150\text{ нм}$ (Рисунок 3.10 а). Более высокодисперсный порошок цирконата кальция был синтезирован только в работе [36] методом сжигания (Combustion Synthesis), однако в полученном порошке кроме основной присутствовала примесная фаза. Порошки, синтезированные из водных и спиртовых растворов и состоящие из более мелких первичных зерен, являются более агломерированными (размер агломератов в них достигает 10 мкм и более), по сравнению с порошком, полученным методом Печини.

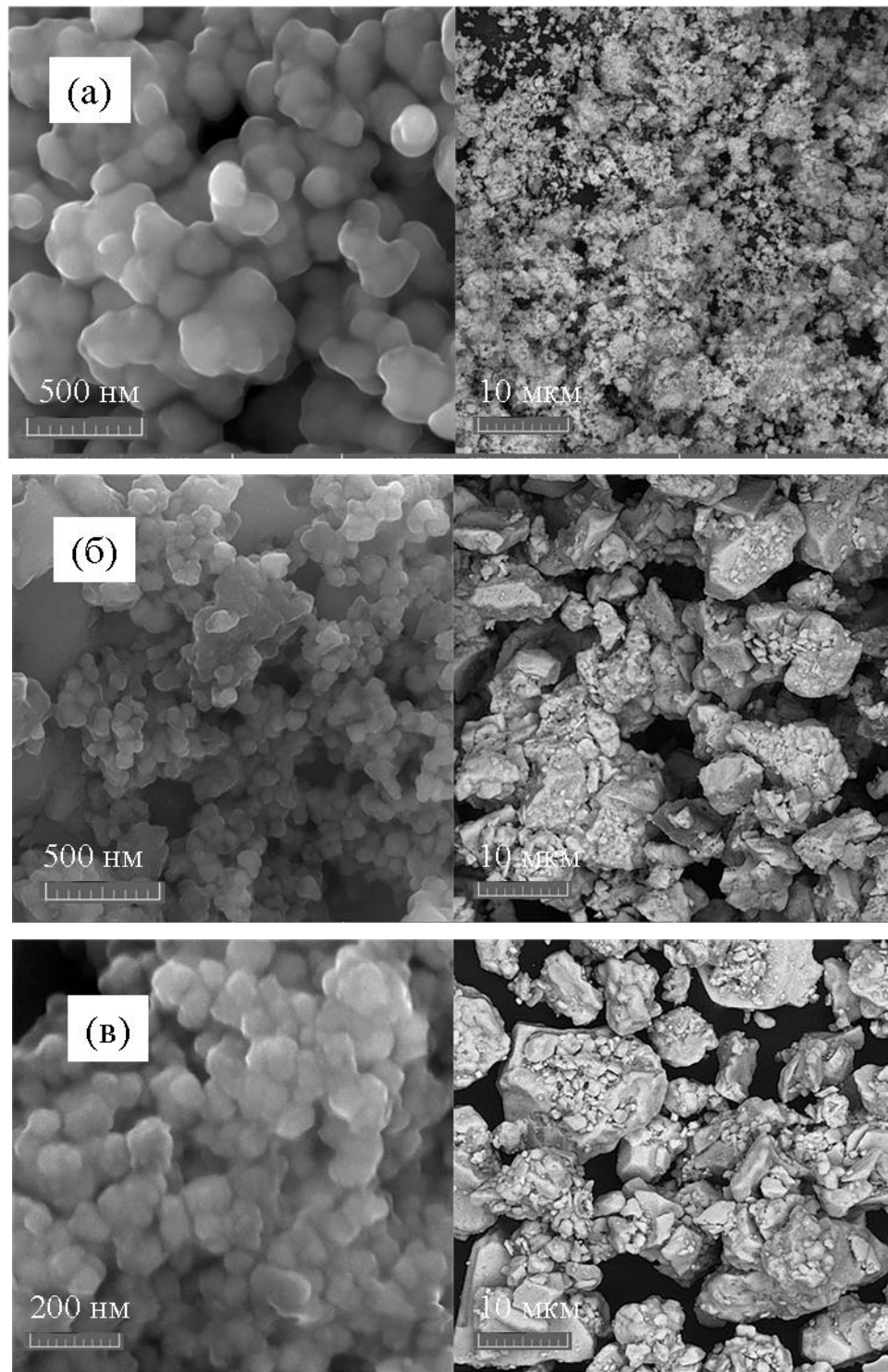


Рисунок 3.10 – Микрофотографии порошков А (а), В (б) и С(в)

Согласно данным седиментационного анализа, содержание частиц наиболее мелкодисперсной фракции (200 нм и менее) в порошке А достигает 70 масс.%, в порошке В – 55 масс.% и в порошке С – 32 масс.% (Рисунок 3.11). В порошке С содержание агломератов размером от 200 до 350 нм составляет около 40 масс.%. Наиболее гомогенным гранулометрическим составом обладает порошок А.

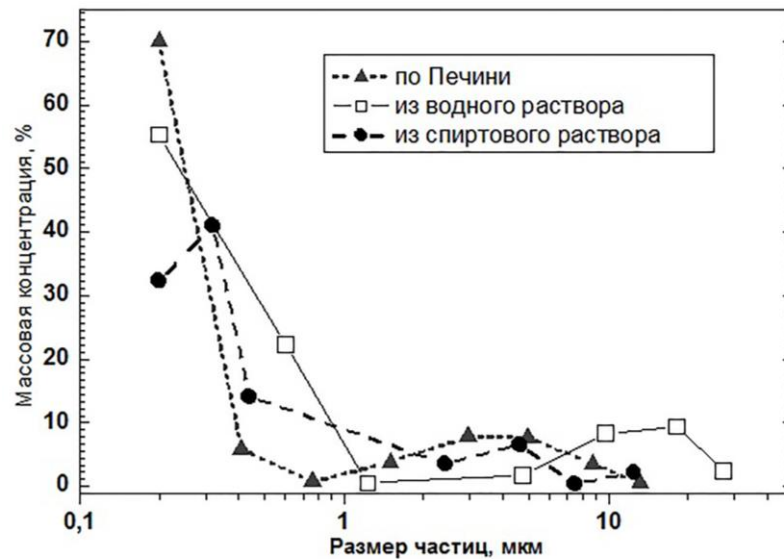


Рисунок 3.11 – Распределение частиц по размеру в порошках $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Погрешность измерений не превышает размер символа

Исследование порошков методом СЭМ (Рисунок 3.10) показало, что частицы размером до 200 нм являются агломератами, состоящие из нескольких зерен. Относительно невысокая концентрация частиц менее 200 нм в порошках В и С (55 и 32 масс.%), в сравнении с порошком А (70 масс.%), указывает на тенденции к агрегированию с уменьшением размера зерен. Во всех образцах присутствуют агломераты с размерами 10 мкм и более, что может указывать либо на неполную дезагрегацию порошков в ходе подготовки порошков к исследованию и/или на то, что в процессе седиментационного анализа продолжительностью 40 часов, частицы вновь агломерируют. Наиболее крупные агломераты находятся в порошке В (почти 30 мкм).

Результаты проведенных исследований показывают, что порошок А, синтезированный при 1000 °С, является однофазным, содержит наибольшее количество мелкодисперсной фракции (около 70 масс.%) и менее подвержен агрегации по сравнению с порошками В и С. Поэтому при получении суспензий для нанесения пленок был выбран порошок А, полученный методом Печини.

3.2.3.2 Морфология пленок цирконата кальция, полученных из суспензии

Суспензии готовили из порошка $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, синтезированного методом Печини, и этанола, взятых в соотношении 1 г порошка на 20 мл спирта. Такое соотношение обеспечивало однородную кашицеобразную консистенцию суспензии, оптимальную для нанесения методом окрашивания. Смесь тщательно гомогенизировали в агатовой ступке. В качестве подложек использовали $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ с пористостью 25%. Спекание пленки проводили при 1200 °С в

течение 2 часов. Микроструктуру поперечного сечения пленки на подложке можно видеть на микрофотографии (Рисунок 3.12). Толщина пленки, полученной 2–кратным нанесением

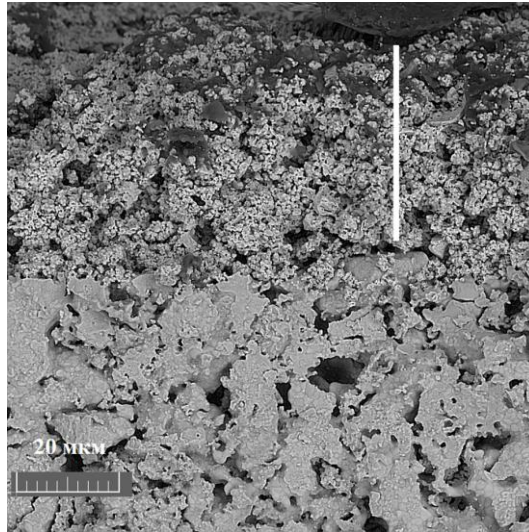


Рисунок 3.12 – Микрофотография пленки $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ на подложке $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, полученной 2-кратным нанесением суспензии

суспензии, составляет около 40 мкм. На изображении поперечного сечения можно видеть, что покрытие имеет достаточно рыхлую пористую структуру. Для уплотнения такого покрытия необходима термообработка при высокой температуре, близкой к температуре спекания керамического цирконата кальция (1650 °С и выше). Однако совместное спекание электролита и электрода при таких высоких температурах активизирует взаимодействие материалов, что может привести к деградации электролита, а также к деградации микроструктуры электрода [10, 158]. Поэтому более перспективным для получения плотной пленки электролита представляется использование вместо синтезированного порошка электролита порошка-прекурсора, как описано в следующем разделе.

3.2.3.3 Получение пленок цирконата кальция из раствора солей, модифицированного добавкой порошка-прекурсора

Для получения плотной пленки электролита $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ при сравнительно низкой температуре в спиртовой раствор неорганических солей вводили порошок-прекурсор, полученный из этого же раствора. Режим получения порошка-прекурсора был выбран на основе данных термогравиметрического анализа с масс-спектроскопическим контролем состава газовой фазы порошка, полученного при высушивании раствора солей в этаноле (Рисунок 2.2).

По результатам ТГ и ДСК, основные потери массы при нагревании до 550 °С связаны с выделением NO_2 , NO и Cl .

Фазовый состав порошка-прекурсора, полученного высушиванием и последующим прокаливанием при 550 °С, изучали методом РФА. Размытые максимумы на рентгенограмме соответствуют диоксиду циркония (Рисунок 3.13). Соединения кальция идентифицированы не были, что указывает на их рентгеноаморфность. Данные РФА (Рисунок 3.13) указывают на то, что при температуре 550 °С и выдержке в течение нескольких часов, исходные соли в основном разлагаются до оксидов. Размытые широкие пики свидетельствуют о высокодисперсном состоянии порошка-прекурсора. Размеры кристаллитов, рассчитанные с помощью уравнения Шеррера, составляют 2–3 нм.

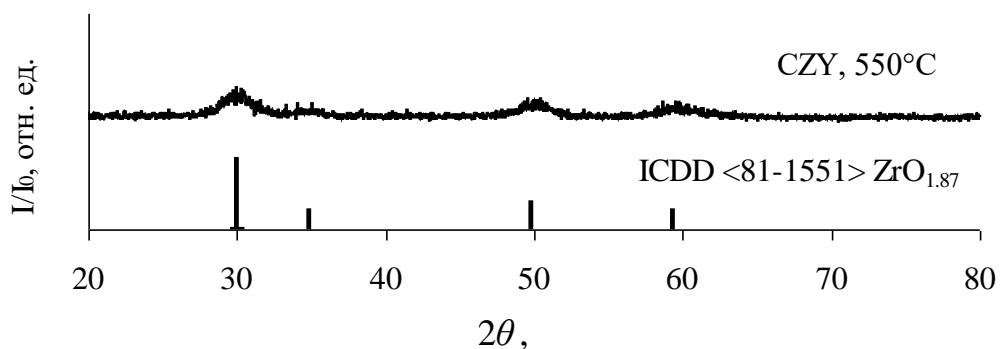


Рисунок 3.13 – Рентгенограмма порошка-прекурсора, отожженного при 550 °С

Таким образом, размер частиц в полученном растворе 1 – 3 нм, что способствует более плотной упаковке частиц при синтезе пленки.

Пленки получали на никель-керметных подложках с пористостью 20% (получение никель-кермета описано в разделе 2.12.2.1). Фазовый состав пленок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, синтезированных при 1000 °С, контролировали методом рентгенофазового анализа (Рисунок 3.14). На рентгенограмме наблюдаются только рефлексы от оксида никеля и цирконата кальция. Присутствие рефлексов оксида никеля обусловлено откликом подложки.

Выбор оптимального содержания порошка-прекурсора в растворе проводили на основе микроструктурных исследований поверхности пленок.

Были приготовлены растворы с разным содержанием порошка-прекурсора (Таблица 3.2). Полученные растворы обладают большей вязкостью по сравнению с исходным раствором неорганических солей, вязкость которого составляет 3.5 мПа·с при температуре 25°С. С увеличением концентрации порошка-прекурсора вязкость возрастает.

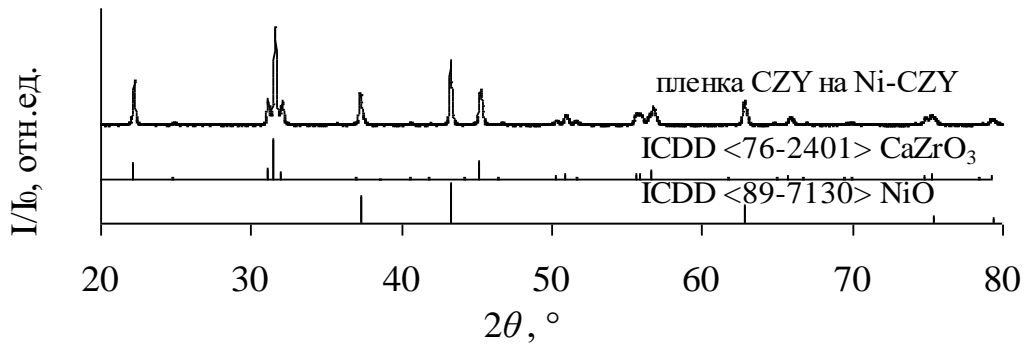


Рисунок 3.14 – Дифрактограмма пленки CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}, полученной из раствора, содержащего порошок-прекурсор, на никель-керметной подложке

Таблица 3.2. Концентрации порошка-прекурсора и вязкость пленкообразующего раствора

Концентрация порошка-прекурсора	Вязкость η (мПа·с) при температуре 25 °С
1 г на 20 мл раствора	6.5 ± 0.3
1 г на 40 мл раствора	5.5 ± 0.3
1 г на 60 мл раствора	5.0 ± 0.2

Микроструктурные исследования полученных пленок показали, что при увеличении содержания порошка-прекурсора более 1 г на 20 мл раствора происходит более интенсивное растрескивание пленки в процессе отжига, как показано на Рисунке 3.15.

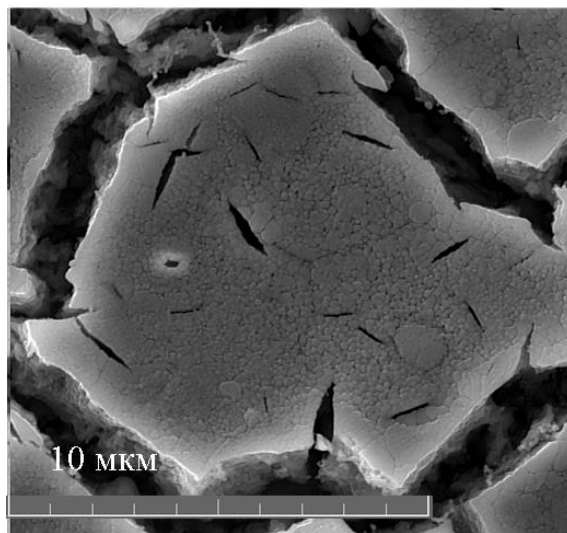


Рисунок 3.15 – Микрофотография пленки, полученной из суспензии содержанием порошка 1 г на 20 мл

Трехкратное нанесение раствора с концентрацией 1 г порошка-прекурсора на 40 мл с последующим двукратным нанесением исходного раствора солей обеспечивает получение тонкой газоплотной (1 мкм) пленки (Рисунок 3.16).

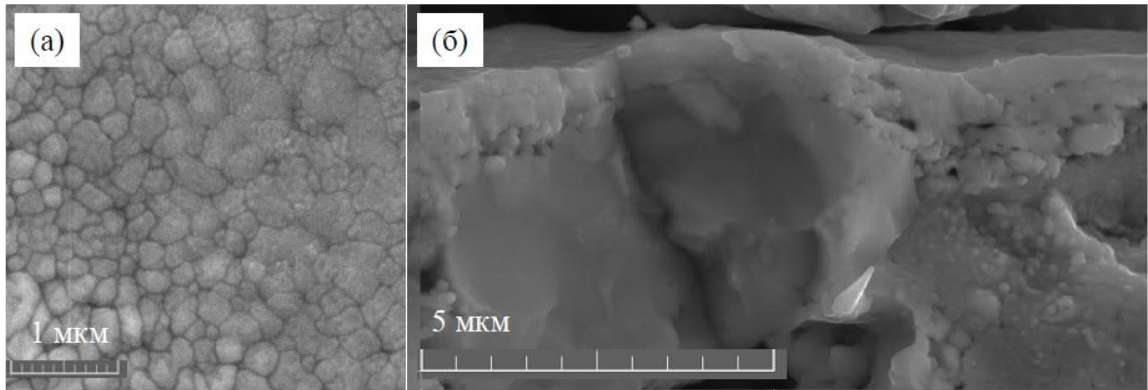


Рисунок 3.16 – Микрофотографии поверхности (а) и поперечного сечения (б) пленки $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, полученной из раствора, содержащего порошок-прекурсор (1 г на 40 мл)

Микрофотографии поверхности пленок, полученных из суспензии с концентрацией 1 г на 60 мл, 1 г на 40 мл и 1 г на 20 мл и показаны на Рисунке 3.17. Все пленки являются сплошными, имеют зернистую структуру, аналогичную структуре пленок, полученных из раствора неорганических солей (Рисунок 3.5). Это свидетельствует об островковом механизме роста пленок.

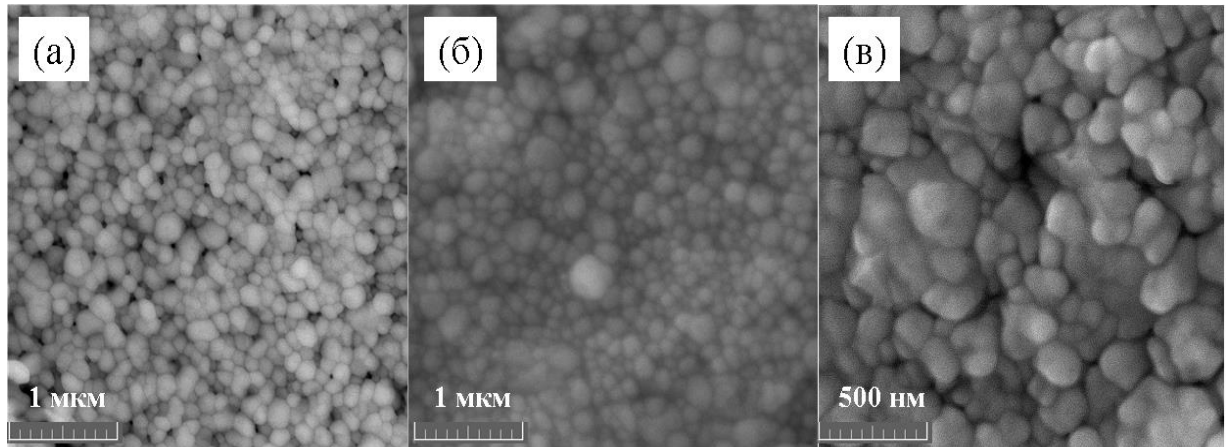


Рисунок 3.17 – Микрофотографии поверхности пленок, полученных из растворов с различным содержанием порошка-прекурсора: а – 1 г на 60 мл, б – 1 г на 40 мл, в – 1 г на 20 мл

Поверхность пленки, полученной из раствора с концентрацией порошка-прекурсора 1 г на 20 мл, состоит из плотноупакованных зерен, размер которых составляет 100–300 нм (Рисунок 3.17а). При содержании порошка-прекурсора 1 г на 60 мл размер зерен составляет 100–150 нм. Можно заключить, что с увеличением содержания порошка-прекурсора в растворе возрастает доля крупных зародышей и, соответственно, число более крупных зерен в пленке.

Таким образом, введение в исходный раствор солей порошка-прекурсора позволяет существенно уменьшить число циклов «нанесение-синтез» при получении плотных пленок твердооксидных электролитов на пористых подложках при сравнительно низкой температуре.

3.3 Выводы к Главе 3

В результате применения комплексного подхода к увеличению вязкости жидкофазного прекурсора для оптимизации процесса получения пленок электролита на пористых подложках, установлены оптимальные характеристики растворов (вязкость, соотношение вода/этанол в растворе, размер частиц дисперсной фазы) для формирования плотных пленок цирконатов кальция и стронция с помощью химической растворной технологии.

Показано, что для формирования плотных пленок твердооксидного электролита из спиртово-водных солевых растворов следует использовать растворы с минимальным содержанием воды (не более 8 об.%), и, соответственно, с более низкой вязкостью.

Установлено, что введение в раствор органического загустителя (ПВБ, ДАКМ) приводит к увеличению дефектности пленки. При введении в раствор синтезированного нанопорошка электролита в качестве дисперсной фазы пленки имеют высокую пористость и большую толщину. Оптимальным для получения плотной пленки является введение в раствор неорганических солей порошка-прекурсора, полученного из этого же раствора, в количестве 1 г на 40 мл раствора, при котором вязкость раствора возрастает от 3.5 ± 0.2 до 5.5 ± 0.3 мПа·с. Полученные результаты могут быть использованы при создании твердооксидных пленочных мембран химическим растворным методом для электрохимических устройств.

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИИ СТРОНЦИЯ И ДОПИРОВАНИЯ ИТРИЕМ НА ПРОВОДИМОСТЬ ЦИРКОНАТА СТРОНЦИЯ

4.1 Фазовый состав SZ_x и SZY_x ($x = 0.94-1.02$)

Образцы $Sr_xZrO_{3-\delta}$ (SZ_x) ($x = 0.94-1.00$) и $Sr_xZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ (SZY_x) ($x = 0.94-1.02$) получены, как описано в разделе 2.12.1. В Таблице 2.1 приведены условные обозначения исследуемых составов. На дифрактограммах образцов SZ_x (Рисунок 4.1а) наблюдается набор максимумов, соответствующий $SrZrO_3$ с ромбической структурой (ICDD 70-0283), а также слабая линия на $2\theta = 27.8^\circ$, которая может быть обусловлена откликом ZrO_2 с моноклинной структурой (ICDD 74-0815).

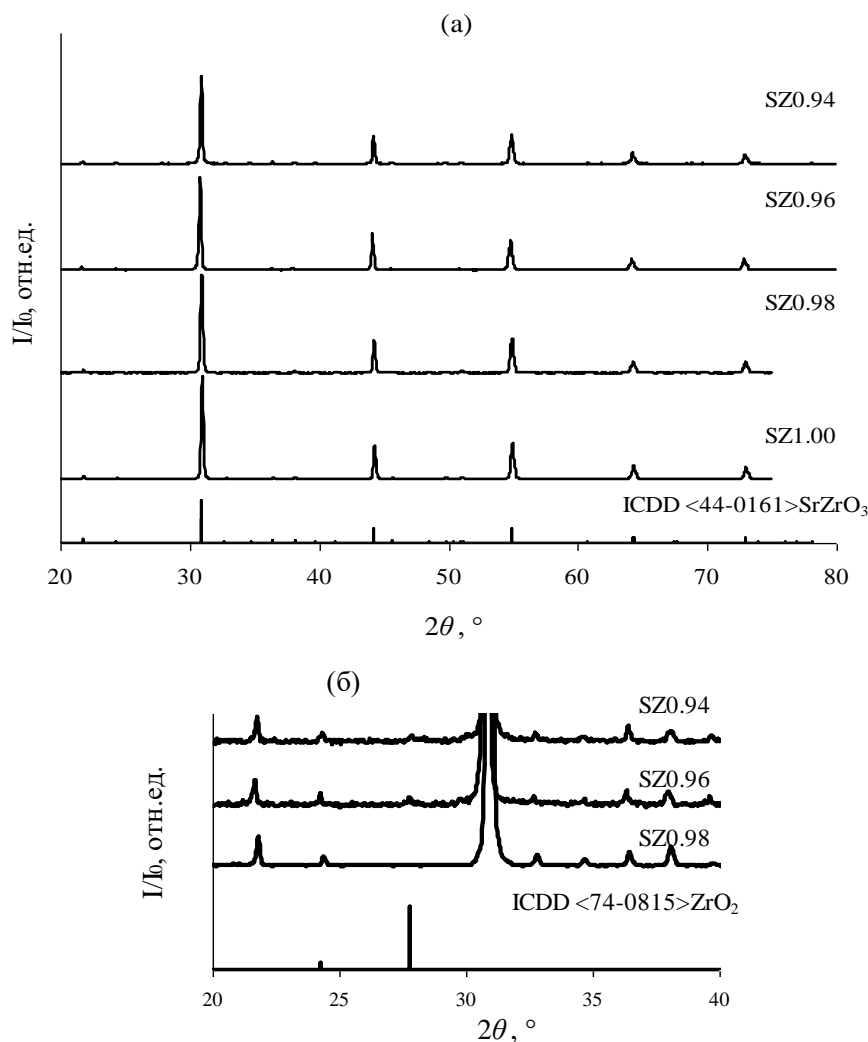


Рисунок. 4.1 – Рентгенограммы керамических образцов SZ_x : а – при $x = 0.94-1.02$; б – фрагмент рентгенограммы при углах рассеяния (2θ) с 20 до 40° для $x = 0.94$ и $x = 0.96$

На Рисунке 4.2 а приведены рентгенограммы для образцов SZY_x . Как и в предыдущем случае, основные рефлексы соответствуют ромбическому $SrZrO_3$, однако при $2\theta = 29.3^\circ$ наблюдается слабый пик, который может быть связан с образованием примесной фазы $(Y,Zr)O_2$ со структурой флюорита (ICDD 89-9069) (Рисунок 4.2б).

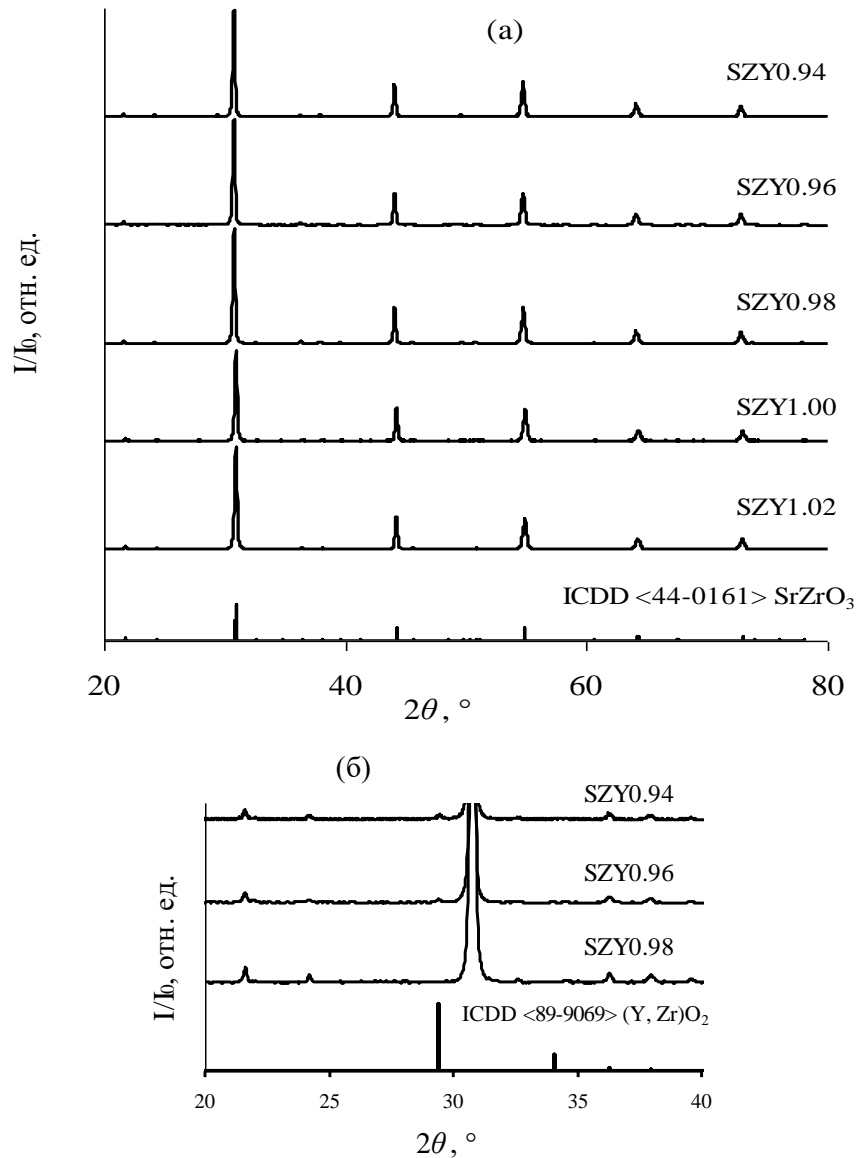


Рисунок. 4.2 – Рентгенограммы керамических образцов SZY_x : а – при $x = 0.94–1.02$; б – фрагмент рентгенограммы при углах рассеяния (2θ) с 20 до 40° для $x = 0.94$ и $x = 0.96$

4.2 Микроструктура и химический состав SZ_x и SZY_x ($x = 0.94–1.02$)

Анализ химического состава порошков SZ_x и SZY_x , полученных перетиранием керамических образцов, выполненный методом индуктивно-связанной плазмы показал соответствие соотношения катионов номинальному составу (отклонение менее 1 ат.%).

Микроструктуру поверхности образцов SZx после полировки на алмазных пастах и отжига на воздухе при 1400 °С можно видеть на Рисунке 4.3 а-г. Наряду с крупными зернами основной фазы можно видеть зерна второй фазы размером 200–300 нм (указаны стрелками), которые локализуются на границах зерен основной фазы. Цепь нанозерен вдоль межзеренных стыков основной фазы наблюдаются и на микрофотографии скола образца SZ0.98 (Рисунок 4.3 д).

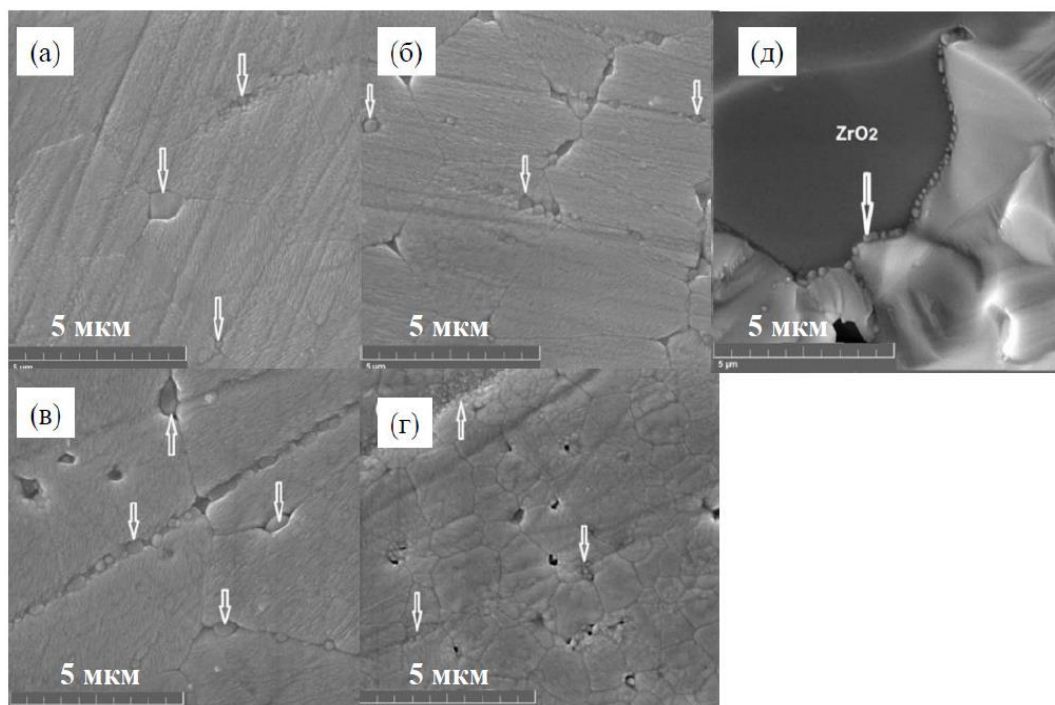


Рисунок 4.3 – Микрофотографии поверхности после полировки на алмазных пастах и отжига при 1400°С: а – SZ0.94, б – SZ0.96, в – SZ0.98, г – SZ1.00, и д – фрагмент скола таблетки SZ0.98

Анализ микрофотографий показывает, что дефицит стронция в SZx способствует росту зерен основной фазы: для стехиометрического состава их размер составляет 1–2 мкм, для стронций-дефицитных образцов – до 5 мкм. Это может быть обусловлено увеличением скорости диффузии из-за увеличения концентрации кислородных вакансий в SZx, как будет обсуждаться ниже.

Исследование поверхности образцов SZx после отжига при 1400°С методом ЭДРС показало, что элементный состав поверхности зерен основной фазы близок к $Sr_{0.95\pm 0.01}ZrO_3$, а для второй фазы соответствует ZrO_2 для всех исследуемых образцов.

Таким образом, приповерхностный слой керамики SZx обеднен стронцием по сравнению с номинальным составом. Вероятно, это связано с испарением оксида стронция с поверхности образца: известно, что SrO и BaO при высокотемпературном синтезе сложных оксидов испаряются. Для предотвращения испарения синтез и спекание таблеток

рекомендуют проводить в засыпке [87–89]. Следовательно, нанозерна оксида циркония на поверхности образцов SZx , могут образовываться из-за испарения оксида стронция с поверхности образца в процессе отжига.

Микрофотографии поверхности и карты распределения элементов образца $SZY0.94$ после полировки и отжигов при $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$, полученные с помощью метода ЭДРС представлены на Рисунке 4.4. В крупных зернах основной фазы стронций, цирконий и иттрий распределены гомогенно, в то время как нанозерна второй фазы содержат в основном цирконий и иттрий в соотношении, близком к 1:1 (Рисунок 4.4а, б). Этот результат согласуется с данными РФА, указывающими на образование второй фазы $(Y,Zr)O_2$. С увеличением температуры отжига от 1400 до $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ зерна примесной фазы увеличиваются от $200\text{--}300$ нм до 2 мкм. Рост зерен примесной фазы на поверхности, вероятно, вызван увеличением скорости диффузии иттрия и циркония по межзеренным границам из объема образца к поверхности, а также обеднением поверхностного слоя стронцием из-за испарения. Размер зерен основной фазы $SZYx$ увеличивается от $1\text{--}2$ мкм для $x \geq 1.00$ до $8\text{--}10$ мкм при содержании стронция $x < 0.98$.

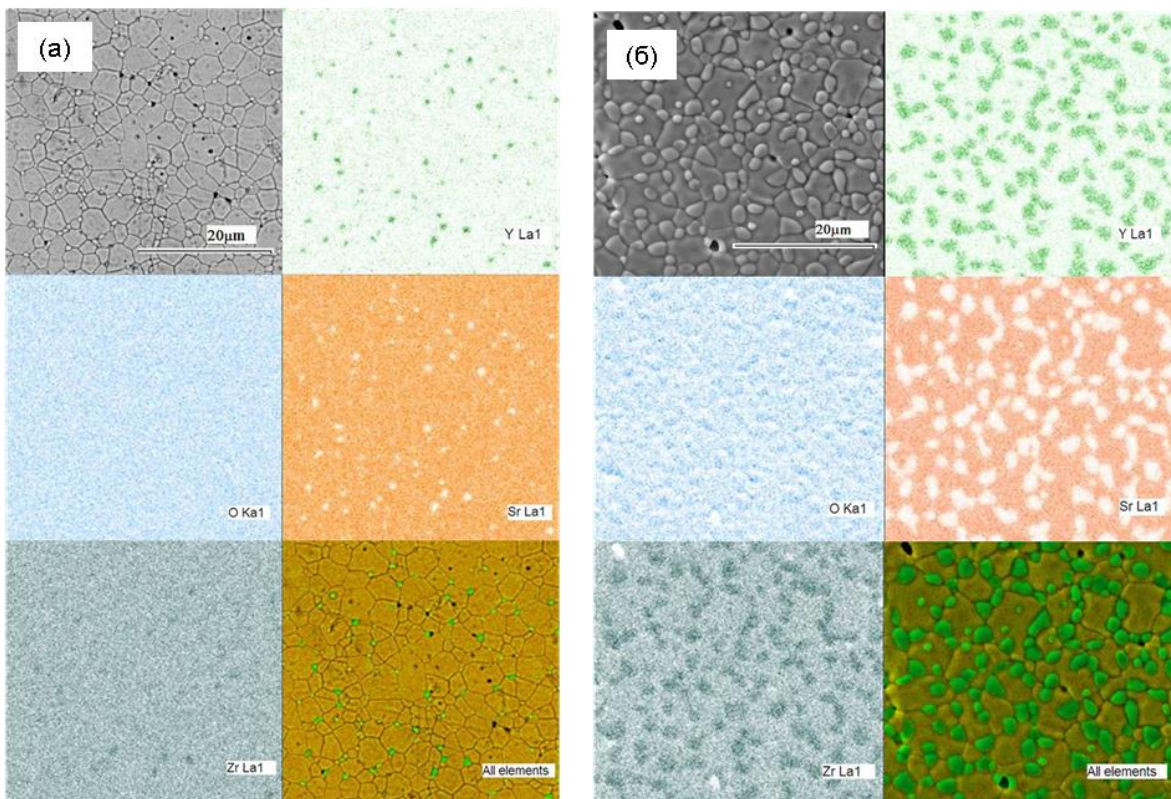


Рисунок 4.4 – Микрофотографии и карты распределения для образца $SZY0.94$ после отжига при температурах 1400 (а) и $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б)

По данным ЭДРС, состав поверхности зерен основной фазы после отжига образцов при 1400–1650 °С соответствует формуле $\text{Sr}_{0.96\pm 0.01}\text{ZrO}_3$ для всех значений x . Неожиданным оказалось отсутствие иттрия на поверхности зерен основной фазы (или его концентрация ниже пределов чувствительности метода ЭДРС – 0.1 ат.%). Для того чтобы выяснить химический состав в объеме образца, были проведены исследования шлифов образцов SZY0.98, SZY1.00, SZY1.02, не подвергнутых термической обработке. Для иллюстрации на Рисунке 4.5 приведена микрофотография шлифа SZY1.00. Средняя концентрация иттрия в образце оказалась ниже номинальной и составила 2 мол.%. Низкая концентрация иттрия в объеме SZY x согласуется с наличием второй фазы, содержащей иттрий. Таким образом, высокотемпературная термическая обработка приводит к обеднению поверхностного слоя SZY x стронцием и росту зерен фазы $(\text{Y,Zr})\text{O}_2$ на поверхности.

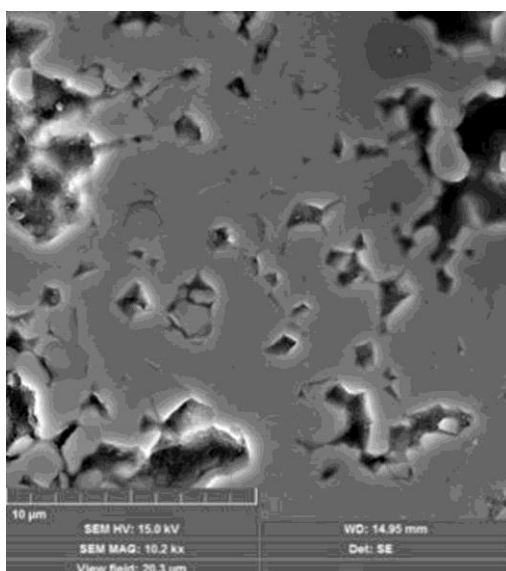


Рисунок 4.5. Микрофотографии шлифа поперечного сечения SZY1.00

Полученные данные по границе растворимости иттрия в цирконате стронция, на первый взгляд, не согласуются с результатами, ранее описанными в литературе. Например, в исследовании [72] указывается, что на основании данных РФА для образцов $\text{SrZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$, синтезированных твердофазным способом при температуре 1500–1600 °С (24 ч), однофазными являются составы, содержащие до 20 мол.% иттрия; однако рентгенограммы не были приведены в работе.

В работе [63] были исследованы образцы $\text{SrZr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_3$, полученные из растворов с глицином, выступающим в качестве топлива, методом горения. После синтеза образцы были спрессованы при давлении 125–150 МПа и спечены при 1700 °С (5 ч). Отношение $(\text{Zr}+\text{Y})/\text{Sr}$, определенное из данных энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии,

варьировало от 0.91 до 1.07, что указывает на отклонение реального состава от номинального. Кроме того, на рентгенограммах образцов присутствуют слабые рефлексы, указывающие на присутствие дополнительной фазы, которые авторы работы не обсуждают.

Поликристаллический цирконат стронция, допированный 5 мол.% иттрия, был получен авторами [161] методом Печини. Порошок изостатически прессовали и спекали при 1700 °С (20 ч). На рентгенограмме, полученной в $\text{CuK}\alpha$ излучении, кроме рефлексов, соответствующих орторомбическому SrZrO_3 , наблюдается «лишний» пик при $2\theta = 29.3^\circ$, который авторами был проигнорирован.

Результаты, полученные в настоящей работе, свидетельствуют о более низкой растворимости Y в $\text{SrZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$, чем было принято считать до настоящего времени.

4.3 Электропроводность SZx и SZYx

Измерения электропроводности образцов SZx и SZYx проводили методом электрохимического импеданса. Годографы импеданса образцов SZY0.98 и SZY1.00 приведены на Рисунке 4.6. Спектр импеданса SZY1.00 состоит из трех полуокружностей: высокочастотный процесс характеризует объемные свойства материала, среднечастотный процесс характеризует границы зерен, и низкочастотный процесс соответствует электродной поляризации. Моделирование проводили, используя эквивалентную схему, состоящую из трех параллельных (RQ) элементов, соединенных последовательно ($(R_b Q_b)$ ($R_{gb} Q_{gb}$) ($R_{el} Q_{el}$)).

Для образца SZY0.98 импеданс спектр состоит из двух полуокружностей: высокочастотный процесс относится к отклику границ зерен, а низкочастотный процесс с емкостью 10^{-5} Ф/см² связан с поляризацией электрода. При более низких температурах (350–450 °С) начинает проявляться высокочастотное плечо, относящееся к отклику объема. Эквивалентная схема, с помощью которой описывали импеданс спектры SZY0.98 имеет вид (R_b ($R_{gb} Q$) ($R_{el} Q$)).

Для того, чтобы однозначно разделить сопротивление объема и границ зерен при температурах ниже 450 °С, использовали метод распределения времен релаксации (DRT). На графике (Рисунок 4.7) приведены данные, полученные с помощью DRT для образцов SZY0.98 и SZY1.00 при 350 °С в сухом воздухе.

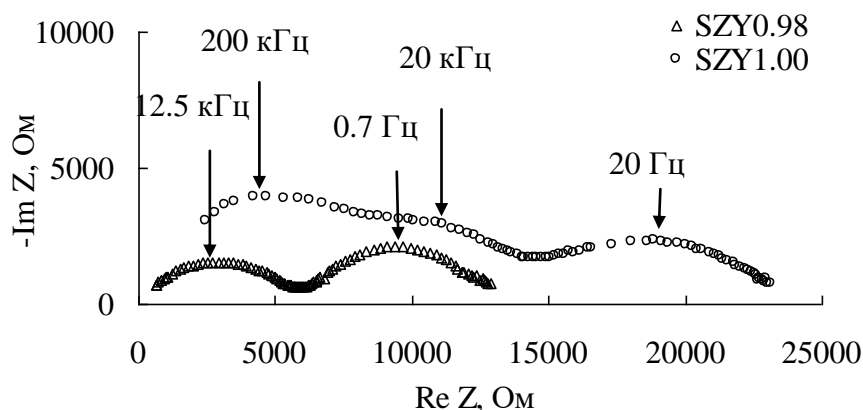


Рисунок 4.6 – Импеданс-спектры SZY0.98 и SZY1.00 при 550 °С, измеренные на воздухе

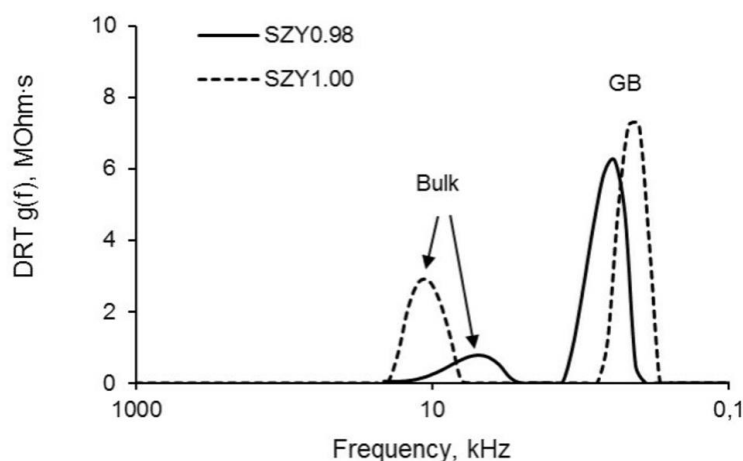


Рисунок 4.7 – Данные DRT для образцов SZY0.98 и SZY1.00 при температуре 350 °С в сухом воздухе ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 40 \text{ Па}$)

DRT кривые для обоих составов демонстрируют два максимума – около 600 Гц и 10 кГц, которые связаны с откликами границ зерен и объема, соответственно (Рисунок 4.7). Данные DRT показывают, что отклики границ зерен в образцах SZY0.98 и SZY1.00 сопоставимы, в то время как отклик объема для состава SZY0.98 значительно меньше, чем для SZY1.00.

Температурные зависимости общей проводимости в координатах Аррениуса для образцов SZx и SZYx приведены на Рисунке 4.8 а,б. Зависимости общей и объемной проводимости в сухом воздухе для составов SZx и SZYx в зависимости от содержания стронция представлены на Рисунке 4.9. Можно видеть, что проводимость SZx и SZYx чувствительна к содержанию стронция: максимум общей и объемной проводимости достигается при $x = 0.98$ для обеих систем.

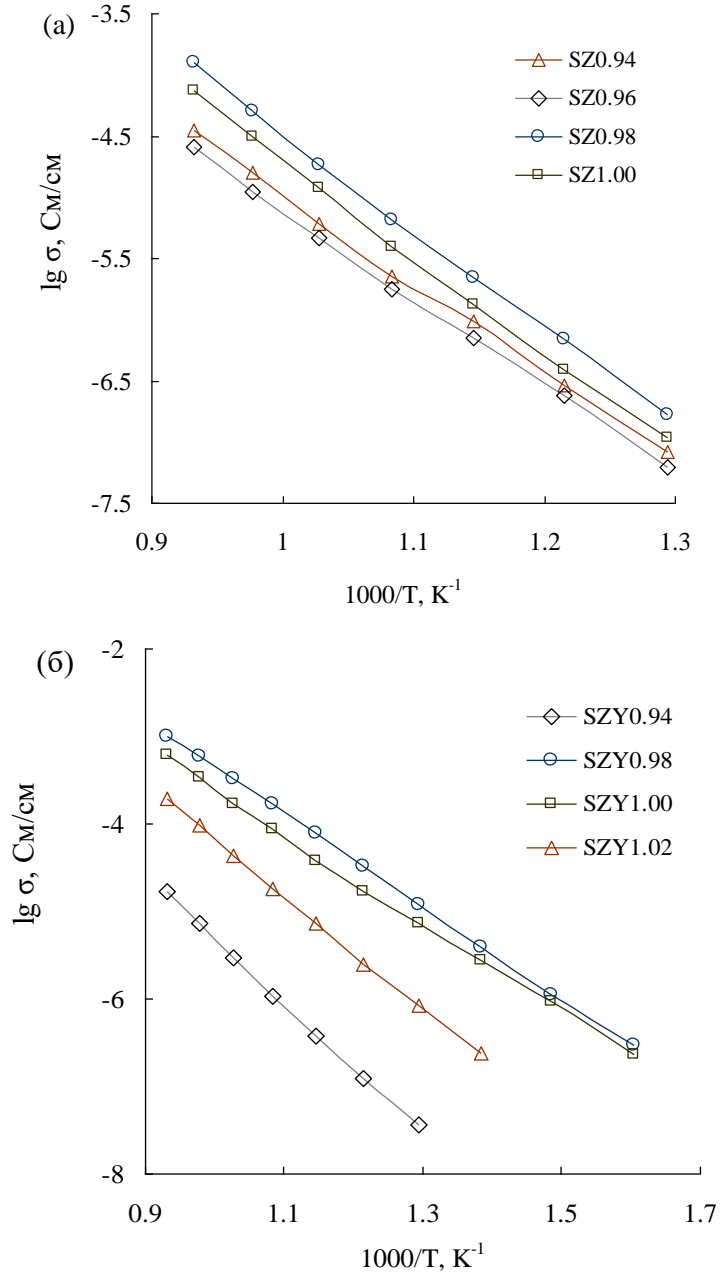


Рисунок 4.8 – Температурные зависимости проводимости в координатах Аррениуса SZx (а) и SZYx (б) в сухом воздухе

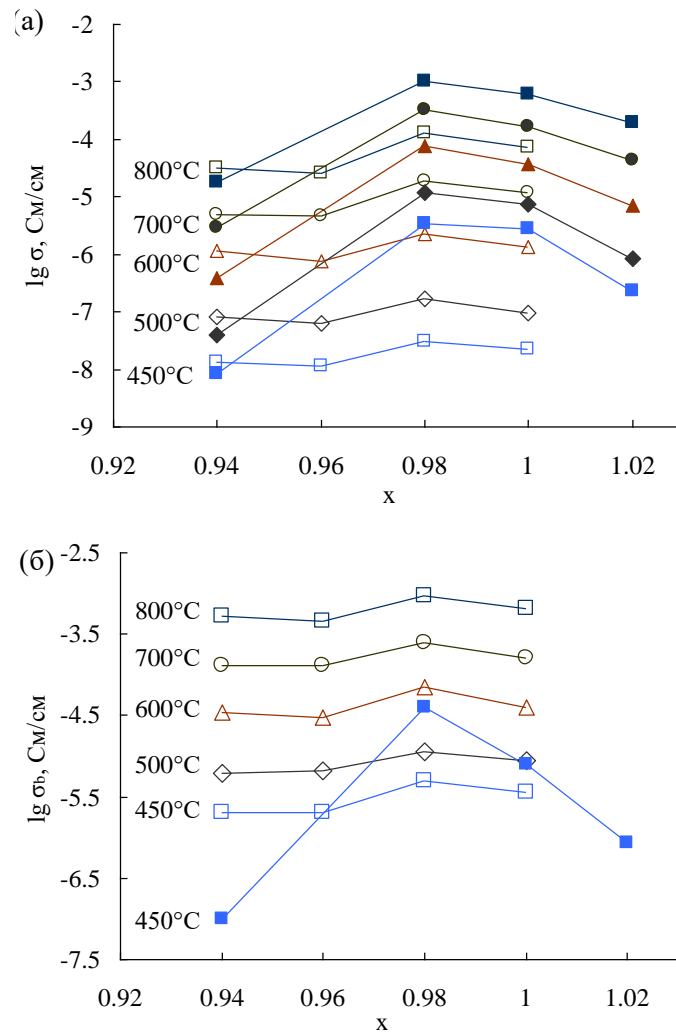


Рисунок 4.9 – Общая (а) и объемная (б) проводимость SZx (незакрашенные маркеры) и SZYx (закрашенные маркеры) в сухом воздухе в зависимости от содержания стронция (x)

Допированные иттрием образцы (SZYx) имеют более высокую проводимость по сравнению с недопированными составами (SZx) при $x \geq 0.98$. Рост проводимости при акцепторном допировании обусловлен образованием кислородных вакансий, согласно уравнению (1.2). Кроме того, дефицит стронция в системах SZx и SZYx должен приводить к образованию дополнительных вакансий кислорода в соответствии со следующим уравнением [162]:



где V_{Sr}'' – вакансия стронция.

Концентрации катионных и анионных вакансий подчиняются условию электронейтральности:

$$[V_o^{\bullet\bullet}] = [V_{Sr}''] + 2[Y'_{Zr}]. \quad (4.2)$$

Согласно модели образования дефектов, описываемой уравнениями 1.2, 4.1 и 4.2, как акцепторное допирование в позиции В, так и дефицит катиона в позиции А должны приводить к росту концентрации кислородных вакансий, и соответственно, ионной проводимости. Эти представления хорошо описывают экспериментальные данные проводимости для систем SZx и $SZYx$ при $x \geq 0.98$: (1) проводимость $SZYx$ выше, чем SZx из-за более высокой концентрации кислородных вакансий вследствие акцепторного допирования, (2) небольшой дефицит стронция создает дополнительные кислородные вакансии, поэтому проводимость SZx и $SZYx$ увеличивается с уменьшением x , достигая максимума при $x = 0.98$.

Причиной снижения проводимости SZx и $SZYx$ с высоким дефицитом стронция ($x < 0.98$) может быть распределение ионов иттрия по позициям А и В в перовските ABO_3 . Замещение катионами Y^{3+} позиций стронция, Sr^{2+} , должно вести к снижению проводимости из-за уменьшения концентрации вакансий кислорода согласно уравнению:

$$[V_{Sr}''] + 2[Y'_{Zr}] - 2[Y_{Sr}^{\bullet}] = [V_o^{\bullet\bullet}], \quad (4.3)$$

где Y_{Sr}^{\bullet} – ион иттрия в позиции стронция.

Явление распределения допанта по позициям А и В в структуре перовскита упоминается в литературе [163–165]. На локализацию иона допанта влияет его размер. Так, в работе [164] показано, что в цирконате бария $BaZr_{0.8}M_{0.2}O_{3-\delta}$ ($M = Sc, Eu, Sm, Dy$) допанта Eu, Sm и Dy занимают позиции А и В, в то время как Sc занимает исключительно позицию В. Эти результаты указывают на тенденцию к замещению позиций А с увеличением размера допирующего катиона. В работе [163] установлено, что снижение объемной проводимости цирконата бария, допированного иттрием, вызвано распределением допанта по позициям А и В.

Результаты исследования образцов $SrZr_{0.95}M_{0.05}O_{3-\delta}$ ($M=Ga, Sc, In, Lu, Y$ и Gd) методом инфракрасной спектроскопии [166] показали существование двух типов позиций, занимаемых протонами – (М-ОН-Zr) и (М-ОН-М) – для всех допантов, кроме Sc , чей ионный радиус наиболее близок к Zr . Наличие двух типов позиций, занимаемых протонами, указывает на то, что ионы допанта M не статистически распределены в позициях В решетки $SrZr_{0.95}M_{0.05}O_{3-\delta}$, а частично образуют кластеры из октаэдров MO_6 . По предположению авторов [166], движущей силой образования кластеров является разница в радиусе ионов допанта и циркония.

Расчеты из первых принципов в рамках теории функционала плотности с использованием гибридных функционалов [165] для $SrZrO_3$, допированного Sc и Y , показали, что скандий и иттрий занимают как позиции циркония, что сопровождается

появлением акцепторных энергетических уровней, так и позиции стронция, выступая как донорная примесь.

Таким образом, возможность замещения иттрием позиций А в цирконате стронция не противоречит литературным данным. При этом увеличение дефицита стронция должно способствовать образованию дефектов Y_{Sr}^{\bullet} , и, следовательно, электропроводность должна уменьшаться, что мы и наблюдаем при $x < 0.98$ (Рисунки 4.8, 4.9).

Из уравнения (4.2) следует, что для недопированных составов SZx концентрация кислородных вакансий определяется дефицитом стронция в позициях А:

$$[V_{Sr}^{\prime\prime}] = [V_o^{\bullet\bullet}], \quad (4.4)$$

В допированных образцах SZYx рост дефицита стронция способствует тому, чтобы катионы иттрия занимали преимущественно позиции А, следовательно:

$$[Y'_{Zr}] < [Y^{\bullet}_{Sr}]. \quad (4.5)$$

Из уравнений (4.3) и (4.5) следует, что при большом недостатке стронция концентрация кислородных вакансий в SZYx может быть ниже, чем в SZx. Этим можно объяснить то, что проводимость SZY0.94 ниже проводимости SZ0.94 (Рисунок 4.9).

Проводимость границ зерен в системах SZx и SZYx, как и объемная проводимость, зависит от содержания стронция; максимальные значения наблюдаются для составов с $x = 0.98$ и 1.00 (Рисунок 4.10).

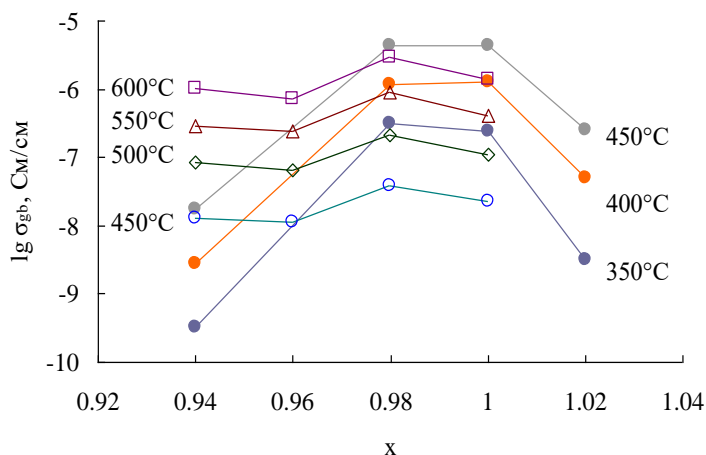


Рисунок 4.10 – Проводимость границ зерен в зависимости от содержания стронция (x) в SZYx, полученные в сухом воздухе ($p_{H_2O} = 40$ Па)

Поведение межзеренной проводимости не коррелирует с размером зерен керамики, который возрастает с уменьшением x, следовательно, другие факторы имеют большее влияние. Изменение проводимости границ зерен может быть обусловлено изменением концентрации кислородных вакансий, согласно описанному выше механизму.

На Рисунке 4.11 приведены зависимости проводимости объема и границ зерен SZYx в координатах Аррениуса, полученные на воздухе с разной влажностью. Проводимость увеличивается с увеличением влажности, что характерно для протонного переноса. Для сравнения на Рисунке 4.11а приведены литературные данные для монокристалла $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ в сухом воздухе [68].

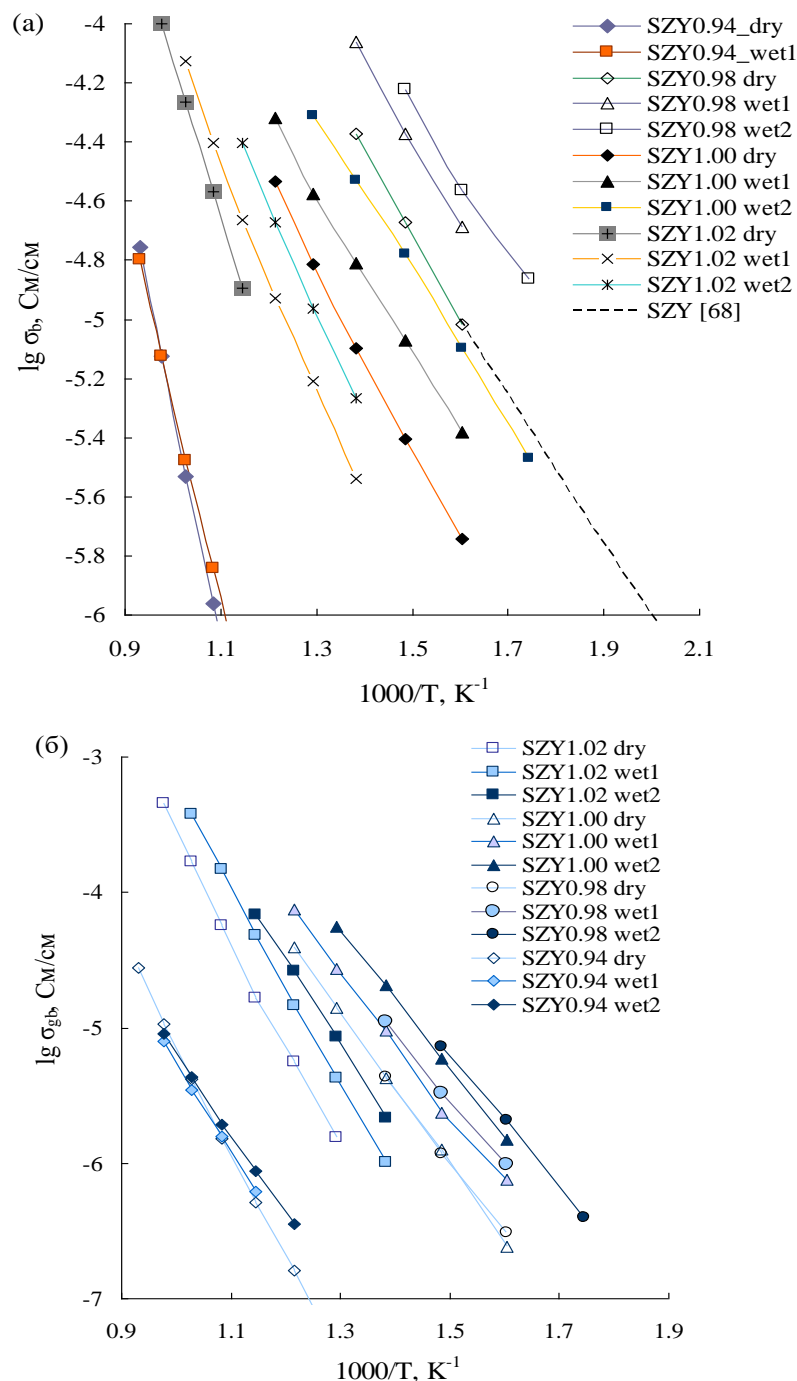


Рисунок 4.11 – Температурные зависимости проводимости объема (а) и границ зерен (б) SZYx в координатах Аррениуса, измеренные на воздухе с разной влажностью.

Для сравнения представлены данные для монокристалла $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ в сухом воздухе [68]

Растворение паров воды в кристаллической решетке оксида может быть описано реакцией (1.19). Для образования протонных носителей заряда требуются кислородные вакансии. Кислородные вакансии образуются вследствие акцепторного допирования или дефицита стронция. Согласно закону действующих масс, из уравнения (1.19) следует:

$$[OH_o^\bullet] = (K_6 [V_o^{\bullet\bullet}])^{1/2} (pH_2O)^{1/2}, \quad (4.6)$$

где K_6 – константа равновесия реакции (1.19).

Учитывая условие электронейтральности (4.3) для допированного иттрием стронций-дефицитного цирконата стронция, выражение (4.6) можно преобразовать к следующему виду:

$$[OH_o^\bullet] = (K_6 [V_{Sr}^{\prime\prime}])^{1/2} \frac{[Y_{Zr}']}{[Y_{Sr}^\bullet]} (pH_2O)^{1/2}. \quad (4.7)$$

Будем полагать, что концентрации дефектов $[V_{Sr}^{\prime\prime}]$, $[Y_{Zr}']$ и $[Y_{Sr}^\bullet]$ не зависят от влажности, тогда из уравнения (4.7) следует, что концентрация протонных дефектов $[OH_o^\bullet]$ и, следовательно, протонная проводимость возрастают с увеличением pH_2O :

$$\sigma_H \sim (pH_2O)^{1/2}. \quad (4.8)$$

Зависимости объемной и межзеренной проводимости от влажности для составов SZY0.98 и SZY1.00 при температуре 350 °C приведены на Рисунке 4.12.

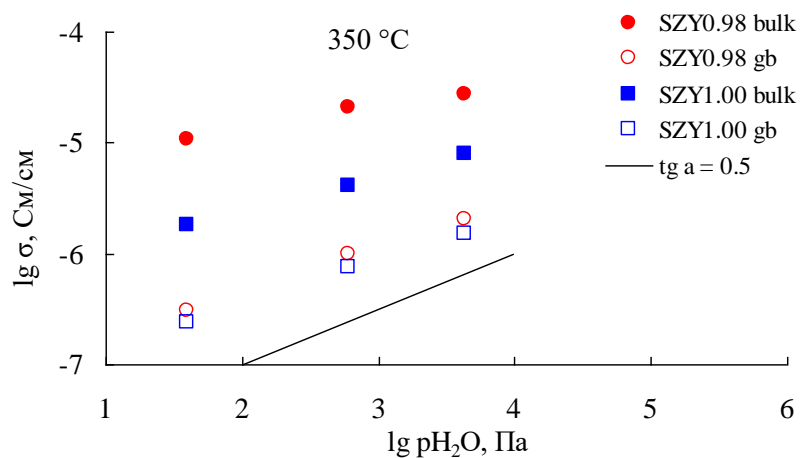


Рисунок 4.12 – Зависимость объемной и межзеренной проводимости SZY0.98 и SZY1.00 от влажности при температуре 350 °C

Тангенс угла наклона зависимостей $\lg \sigma$ от $\lg(pH_2O)$ (рисунок 4.12) близок к $1/2$, что согласуется с моделью образования протонных дефектов (уравнение 4.8).

Зависимости энергии активации проводимости объема и границ зерен ($E_a(\text{bulk})$ и $E_a(\text{gb})$) от содержания стронция при разных влажностях (Рисунок 4.13) имеют минимум

для составов $SZY_{0.98}$ и $SZY_{1.00}$ и снижаются с увеличением pH_2O . Для сравнения на Рисунке 4.13 представлены литературные данные, полученные для состава $SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ во влажном азоте [161].

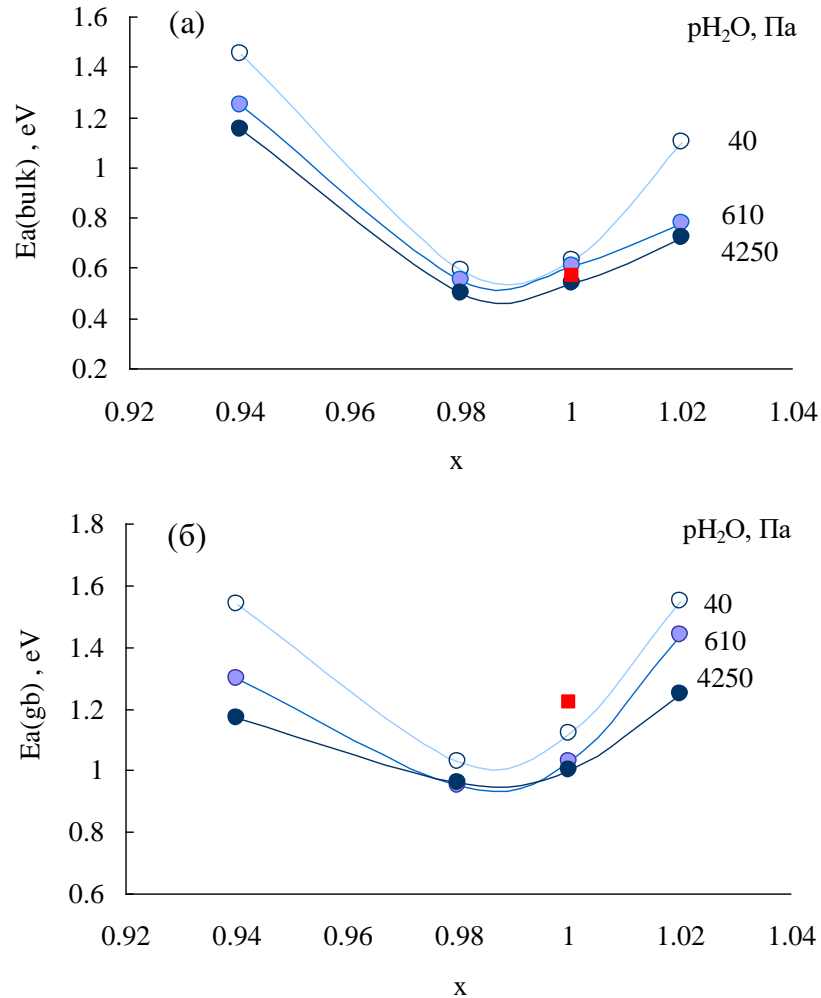


Рисунок 4.13. Зависимость энергий активации проводимости объема (а) и границ зерен (б) для SZY_x . Квадратным значками отмечены литературные данные во влажном азоте [161]

4.4 Выводы к Главе 4

Комплексное исследование образцов SZx и SZY_x показало:

- содержание стронция и циркония в объеме образцов $Sr_xZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ близко к номинальному, а содержание иттрия меньше номинального и составляет около 2 мол. %;
- поверхность зерен основной фазы в образцах SZY_x , отожженных при высоких температурах (1400–1650°C), обеднена стронцием и практически не содержит иттрия, ее состав соответствует $Sr_{0.96\pm 0.01}ZrO_{3-\delta}$ при всех значениях x ; дефицит стронция на поверхности, вероятно, обусловлен испарением, так как оксид стронция имеет высокое

равновесное давление насыщенного пара;

- в образцах $\text{Sr}_x\text{ZrO}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ на межзеренных границах основной фазы со структурой цирконата стронция образуются нанозерна второй фазы – оксида циркония, или оксида циркония, допированного иттрием; избыточный иттрий, не вошедший в структуру основной фазы, локализуется в примесной фазе;

- наибольшей проводимостью обладают составы с $x = 0.98$ и 1.00 , проводимость допированных цирконатов более чем на 2 порядка выше;

- предложена модель образования заряженных дефектов в $\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ при допировании и изменении содержания стронция;

- в обеих системах общая проводимость лимитируется границами зерен; низкие значения межзеренной проводимости могут быть обусловлены более низкой концентрацией иттрия в приповерхностном слое, чем в объеме, а также образованием нанозерен примесной фазы на границах зерен основной фазы.

- рост проводимости SZY_x с увеличением влажности указывает на протонный перенос.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОВОДИМОСТИ ПЛЕНОК ЦИРКОНАТОВ КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ

5.1 Получение пленок

Для исследования проводимости пленок цирконата стронция был выбран состав с наиболее высокой проводимостью – $\text{Sr}_{0.98}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (SZY0.98). Для получения пленок использовали $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а), $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а), дистиллированную воду и этанол. Как показано в главе 3, для получения плотных пленок цирконата стронция следует использовать спиртовой раствор с минимальным содержанием воды (не более 8 об.% воды). Концентрация сложного оксида в растворе составляла 18 г/л, вязкость – 1.7 мПа·с при 25 °С.

Согласно литературным данным, цирконат кальция, допированный иттрием, имеет наиболее высокую проводимость при содержании допанта 10 мол.% [30, 40], поэтому в данной работе изучали пленки состава $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (CZY). В качестве прекурсоров использовали $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а), $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а) и этанол. Пленки на основе цирконата кальция получали базовым растворным методом – из раствора неорганических солей в этаноле, а также модифицированным – с добавлением в исходный раствор порошка-прекурсора, полученного из этого же раствора (раздел 3.2.3.3). Концентрация сложного оксида в растворе составляла 90 г/л, вязкость – 3.5 мПа·с при 25 °С. Порошок-прекурсор для суспензии получали высушиванием и последующим прокаливанием раствора сложного оксида CZY при температуре 550 °С. Соединяли 1 г порошка-прекурсора и 40 мл раствора солей. Вязкость модифицированного раствора составляла 5.5 мПа·с при 25 °С. Пленку электролита CZY, полученную из модифицированного раствора будем обозначать F1, а пленку из исходного солевого раствора – F2.

В качестве подложек использовали пористые таблетки STF, методика их изготовления описана в разделе 2.12.2.2. Пористость подложек STF составляла 20–25%, газопроницаемость – 0.25–0.30 мкм². Пленки CZY (F1 и F2) и SZY0.98 были получены методом окунания подложки STF в раствор с последующим высушиванием и синтезом при 1000 °С.

5.2 Морфология пленок

Для того чтобы получить более интенсивный отклик пленок, рентгеновские исследования проводили в режиме скользящего пучка. На дифрактограммах наблюдаются

рефлексы пленки (цирконатов кальция и стронция) и подложки (Рисунок 5.1). Присутствие рефлексов подложки обусловлено малой толщиной пленок и высокой проникающей способностью рентгеновского излучения. Отсутствие на дифрактограммах дополнительных пиков свидетельствует о том, что продукты взаимодействия между подложкой и пленкой не образуются.

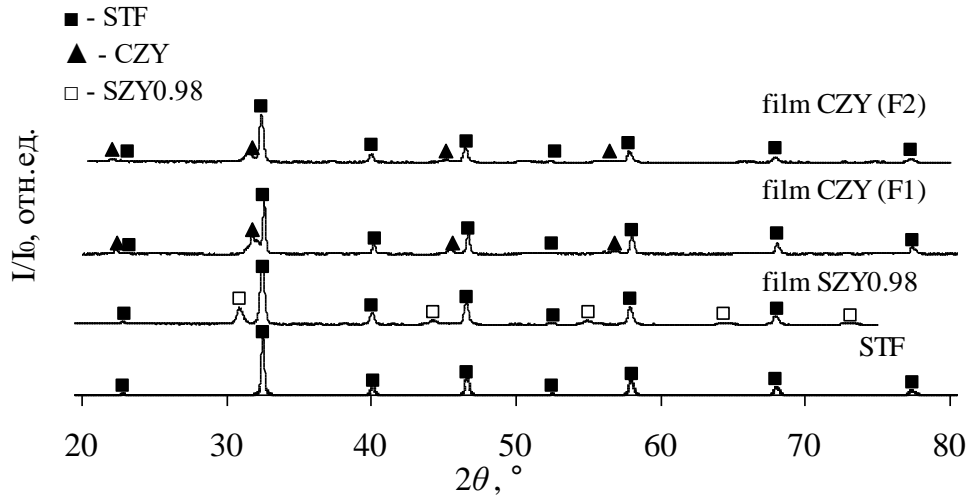


Рисунок 5.1 – Рентгенограмма пленок SZY0.98 и CZY на подложке STF

Исследование пленок CZY, полученных базовым и модифицированным методом с помощью СЭМ показало существенные различия в микроструктуре пленок (Рисунок 5.2). Пленка F1 более плотная и крупнозернистая с размером зерен от 100 до 300 нм (Рисунок 5.2 а). Пленки, полученные из раствора, имеют нанозернистую структуру с размером зерен от 50 до 100 нм, а на межзеренных границах имеются нанопоры. Для достижения газоплотности такой пленки требуется многократное нанесение раствора. Пленка SZY0.98, полученная из спиртово-водного солевого раствора, также имеет нанозернистую нанопористую структуру (Рисунок 5.2 е).

Толщину пленок оценивали из СЭМ-изображений поперечного сечения образцов (Рисунки 5.2 г-е); они приведены в Таблице 5.1.

Газопроницаемость пленок в процессе нанесения контролировали методом пропускания воздуха через образец, как описано в разделе 2.5. В Таблице 5.1 сведены результаты газопроницаемости пленок CZY (F1 и F2) и SZY0.98 (2 образца). Газопроницаемость пленок SZY0.98 контролировали после каждых 5–10 нанесений из-за очень низкой вязкости раствора и связанной с этим необходимостью большого числа нанесений.

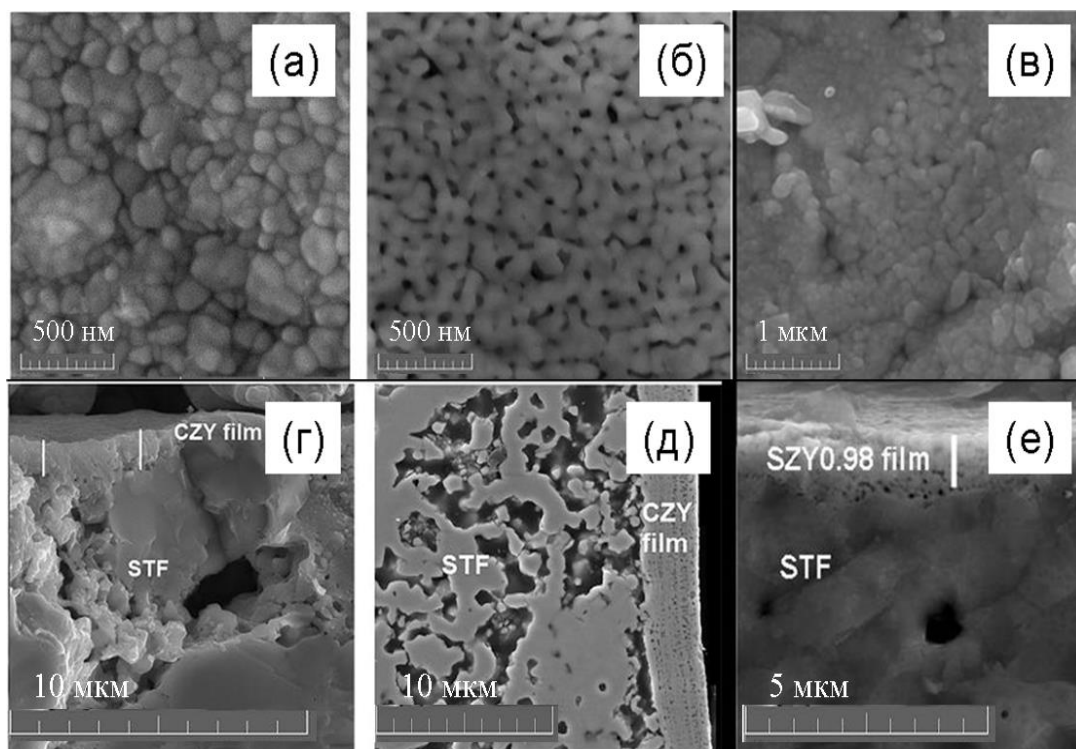


Рисунок 5.2 – Микрофотографии поверхности пленок F1 (а), F2(б), SZY0.98 (в) и поперечных сечений пленок F1 (г), F2 (д) и SZY0.98 (е)

Таблица 5.1 Газопроницаемость пленок SZY0.98 и пленок CZY (F1 и F2), осажденных на подложках STF

№ образца	Пленка	Вязкость раствора при 25–26 °С, мПа·с	Толщина (мкм)	Количество нанесений	Газопроницаемость
1	SZY0.98	1.7±0.1	–	10	$2.6 \cdot 10^{-4}$ мкм ² ;
	SZY0.98	1.7±0.1	–	20	$1.1 \cdot 10^{-4}$ мкм ²
	SZY0.98	1.7±0.1	0.8±0.1	25	$< 1 \cdot 10^{-5}$ мкм ²
2	SZY0.98	1.7±0.1	–	10	$9 \cdot 10^{-5}$ мкм ² ;
	SZY0.98	1.7±0.1	–	20	$3 \cdot 10^{-5}$ мкм ²
	SZY0.98	1.7±0.1	1.0± 0.1	30	$< 1 \cdot 10^{-5}$ мкм ²
3	CZY (F1)	5.5±0.3	1.2± 0.1	4	$< 1 \cdot 10^{-5}$ мкм ²
4	CZY (F2)	3.5±0.2	3.0±0.2	20	$< 1 \cdot 10^{-5}$ мкм ²

Таким образом, для получения газоплотной пленки из низковязкого раствора необходимо 25 нанесений (пленка SZY0.98), а при использовании модифицированного раствора со сравнительно высокой вязкостью – 4 нанесения (пленка F1).

5.3 Электропроводность пленок цирконатов кальция и стронция на подложках STF

Для исследования проводимости пленок на противоположные поверхности таблетки «подложка/пленка» наносили электроды путем окрашивания платиновой пастой с последующим припеканием при 1000 °С. Проводимость пленок изучали методом импедансной спектроскопии в сухом воздухе ($pH_2O = 40$ Па). Для корректного определения проводимости пленки также были проведены измерения на подложке без пленки (Pt/STF/Pt).

Импеданс-спектры ячеек Pt/STF/пленка F1/Pt и Pt/STF/пленка F2/Pt представляют собой полуокружность при низких температурах или фрагмент полуокружности при более высоких температурах ($T \geq 300$ °С) (Рисунок 5.3, 5.4). Высокочастотный участок годографов ячейки Pt/STF/пленка F1/Pt при температурах 100–200 °С приведен на рисунке 5.3 б. При низких температурах (100 °С) на высокочастотном участке полуокружности появляется «плечо», обусловленное откликом подложки (см. Рисунок 5.3 б), при более высоких температурах отклик подложки практически не влияет на форму годографа. Сопротивление STF учитывали при расчете сопротивления пленки.

Для разделения объемной и зернограничной проводимости пленок F1 и F2 импеданс-спектры обрабатывали с помощью метода DRT. Из данных DRT следует, что частотный отклик подложки STF не перекрывается с откликами пленки и не влияет на их форму (Риснок 5.5). Кривые DRT для пленок демонстрируют два процесса при различных частотах (около 20 кГц и 600 Гц). Высокочастотный и низкочастотный процесс можно связать с объемом и межзеренными границами пленок CZY. Можно видеть, что соотношение вкладов объема и границ зерен в общее сопротивление пленок F1 и F2 различается. Различное поведение пленок F1 и F2 может быть связано с их разной микроструктурой (Рисунок 5.2). Для более крупнозернистой пленки F1 сопротивление определяется объемом зерна, а для мелкозернистой пленки F2 – межзеренными границами.

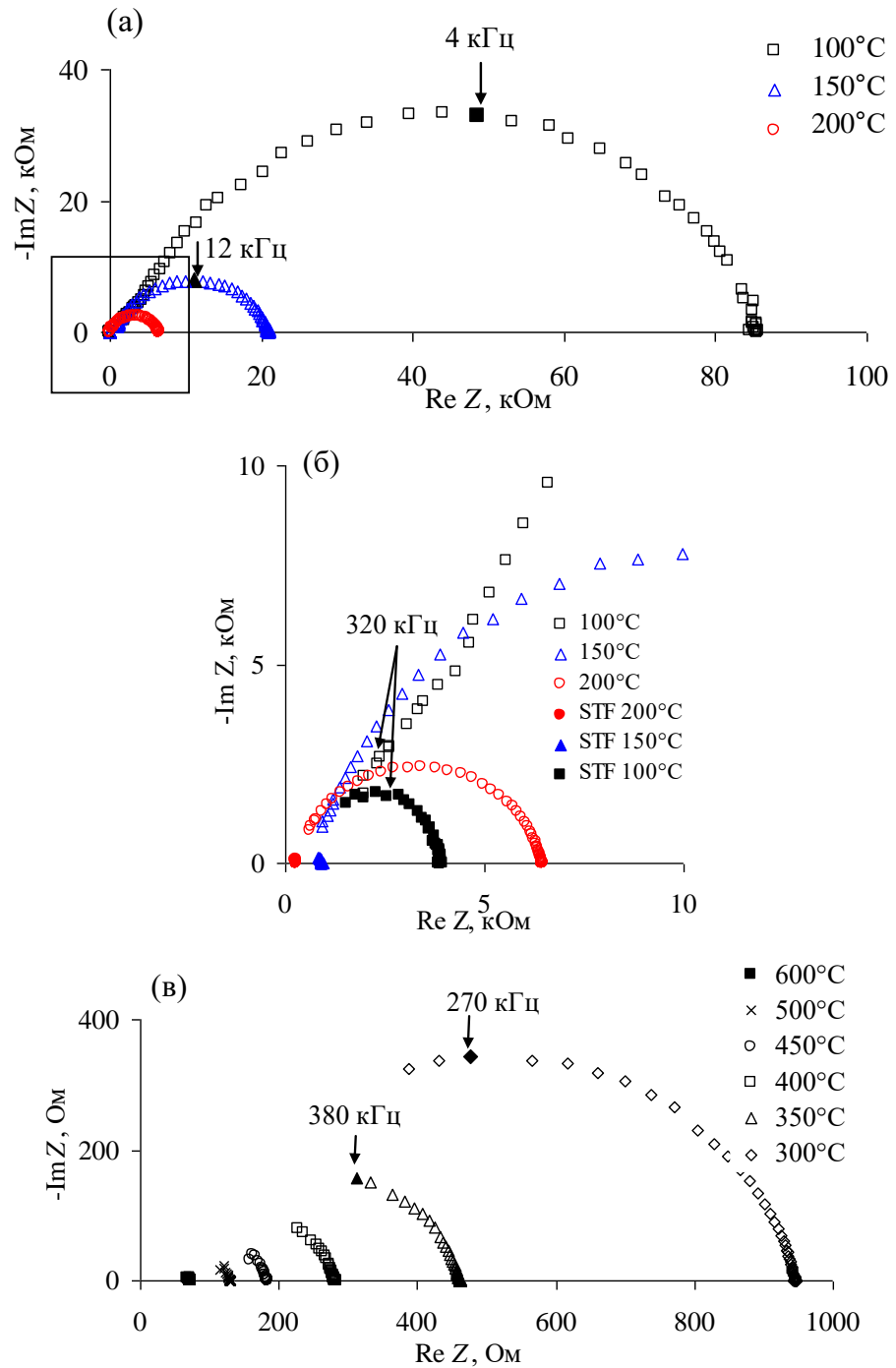


Рисунок 5.3 – Импеданс-спектры ячейки Pt/STF/пленка F1/Pt, измеренные в сухом воздухе ($p_{H_2O} = 40$ Па): а – при температурах 100–200°C; б – фрагмент высокочастотного участка спектров ячейки Pt/STF/пленка F1/Pt, включая годографы для ячейки Pt/STF/Pt, при температурах 100–200°C; в – 300–600 °C

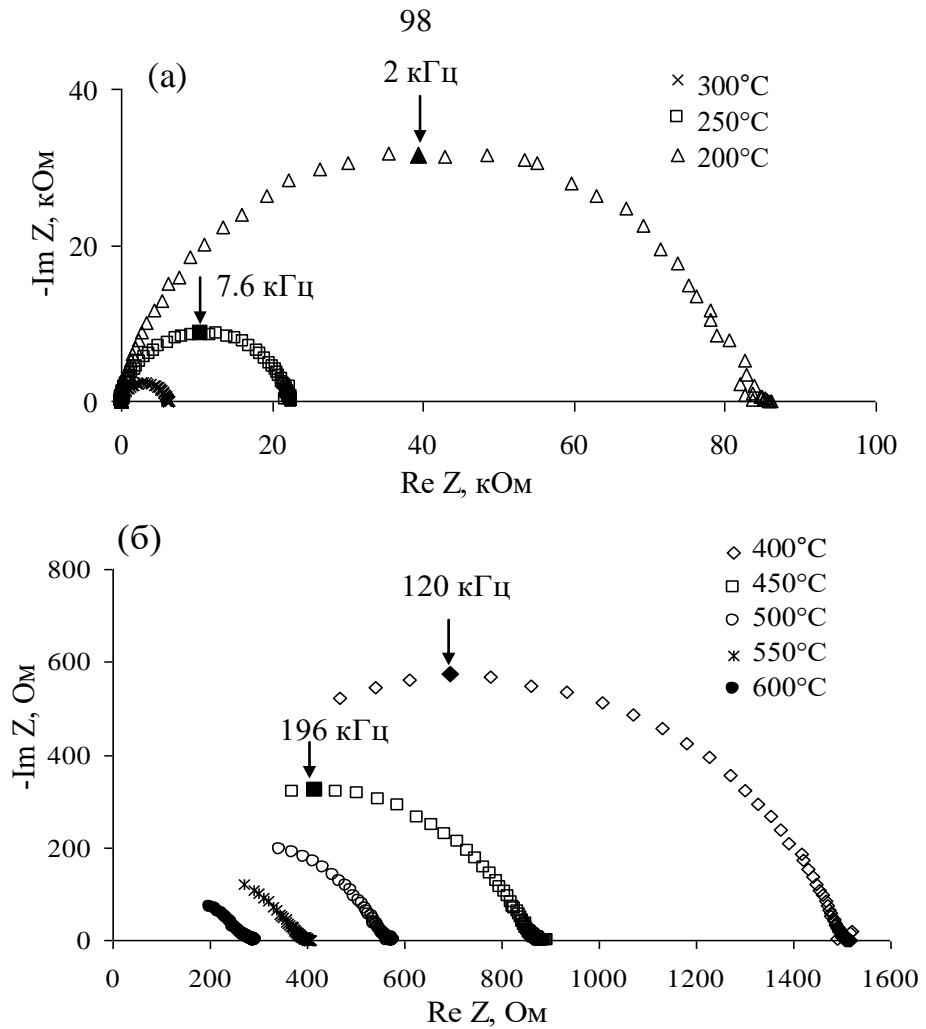


Рисунок 5.4 – Импеданс-спектры ячейки Pt/STF/пленка F2/Pt, измеренные в сухом воздухе ($p_{H_2O} = 40$ Па): а – при температурах 200–300°C, б – 400–600 °C

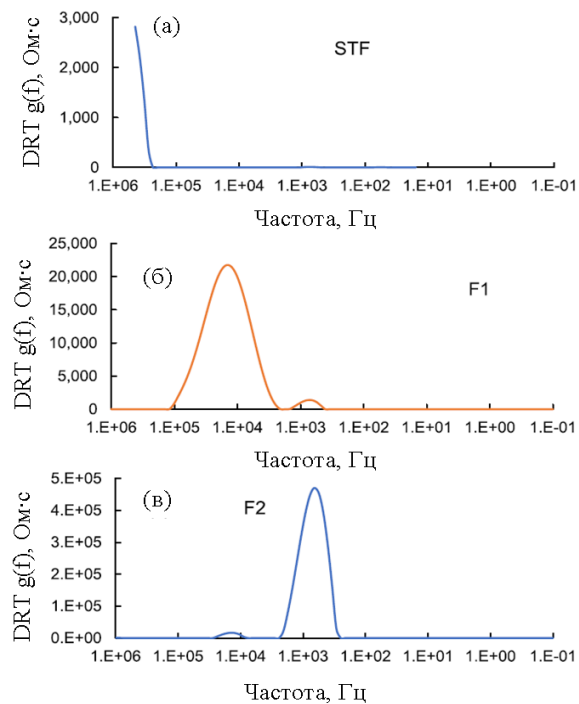


Рисунок 5.5 – Данные DRT для подложки STF, пленок F1 и F2 при температуре 150 °C

Из рисунка 5.6, на котором представлены температурные зависимости общей, объемной и зернограничной проводимости пленок CZY в координатах Аррениуса, можно видеть, что общая проводимость крупнозернистой пленки F1 выше проводимости мелкозернистой пленки F2 и лимитируется переносом заряда в объеме зерен, в то время как в мелкозернистой пленке – переносом через межзеренные границы. Это указывает на высокое межзеренное сопротивление, которое, при большой плотности границ, определяет общее сопротивление пленки. Для сравнения на Рисунке 5.6 приведены данные по проводимости керамики $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ из работ [136, 167]. Энергии активации проводимости пленок и массивных образцов приведены в Таблице 5.2. Можно видеть, что энергия активации общей проводимости пленок существенно ниже энергии активации проводимости массивных образцов аналогичного состава.

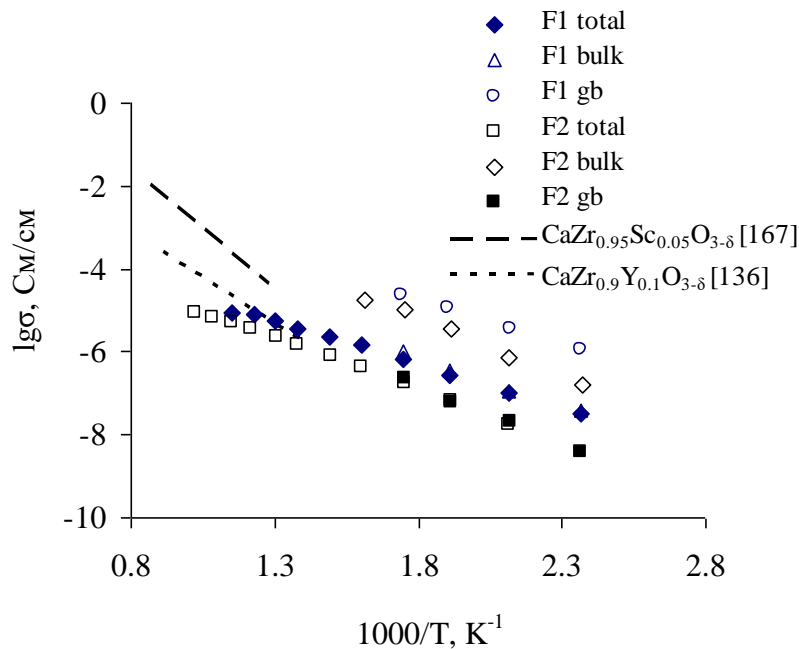


Рисунок 5.6 – Температурные зависимости общей, объемной и межзеренной проводимости в координатах Аррениуса пленок CZY (F1 и F2)

Причиной снижения энергии активации может быть диффузионное взаимодействие между пленкой и подложкой, которое приводит в большей степени к изменению состояния межзеренных границ в пленке. О взаимодействии в системе STF/пленка CZY с пленкой, полученной базовым растворным методом, свидетельствуют данные энергодисперсионной спектроскопии, представленные в диссертационной работе В.М. Куимова [149]; на Рисунке 5.7 показаны профили концентраций элементов подложке вдоль поперечного сечения пленки. Очевидно, что чем тоньше пленка, тем значительнее изменение ее

состава. Поэтому свойства пленок, толщина которых сравнима с глубиной диффузионного слоя, зависят от толщины.

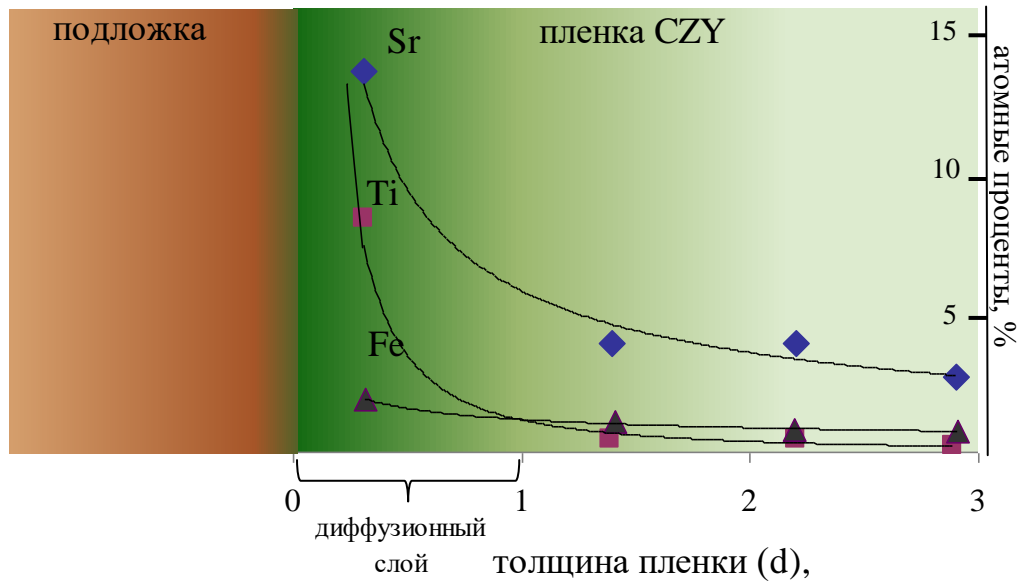


Рисунок 5.7 – Профиль распределения элементов подложки (Sr, Ti и Fe) вдоль сечения пленки CZY

Годографы ячеек Pt/STF/пленка SZY0.98/Pt при температурах 150 и 200 °C состоят из двух частей: высокочастотной дуги с характерной емкостью 10^{-10} Ф/см² и среднечастотной полуокружности с емкостью 10^{-8} Ф/см² (Рисунок 5.8 а). На Рисунке 5.8 а показано также сопротивление подложки STF при 150 °C, его учитывали при определении сопротивления пленки. Обработку годографов проводили с помощью программы EQUIVCRT. Высокочастотный процесс обусловлен объемным сопротивлением пленки, а среднечастотный – сопротивлением межзеренных границ.

Спектры ячеек Pt/STF/пленка SZY0.98/Pt при температурах 300–600 °C представляют собой фрагменты полуокружности с емкостью 10^{-8} Ф/см², характерной для межзеренных границ, отсекающие при экстраполяции в высокочастотную область отрезок на оси абсцисс, соответствующий сопротивлению объема зерен и подложки (Рисунок 5.8 б).

На температурных зависимостях проводимости пленок SZY0.98 толщиной 0.8 и 1.0 мкм в координатах Аррениуса (Рисунок 5.9) можно видеть, что общая проводимость пленок лимитируется низкой проводимостью межзеренных границ. Проводимость границ выше для более тонкой пленки; это, вероятно, обусловлено тем, что толщина диффузионного слоя, образующегося в процессе взаимодействия с подложкой, составляет большую долю в более тонкой пленке. Для сравнения на рисунке 5.9 приведены данные по проводимости массивного образца близкого состава ($\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$) [168]. Можно видеть,

что результаты, полученные для керамических образцов в настоящей работе и в работе [168], хорошо согласуются.

Величины энергии активации проводимости пленок и массивных образцов цирконата стронция приведены в Таблице 5.2. Можно видеть, что энергия активации общей проводимости пленок существенно ниже энергии активации проводимости

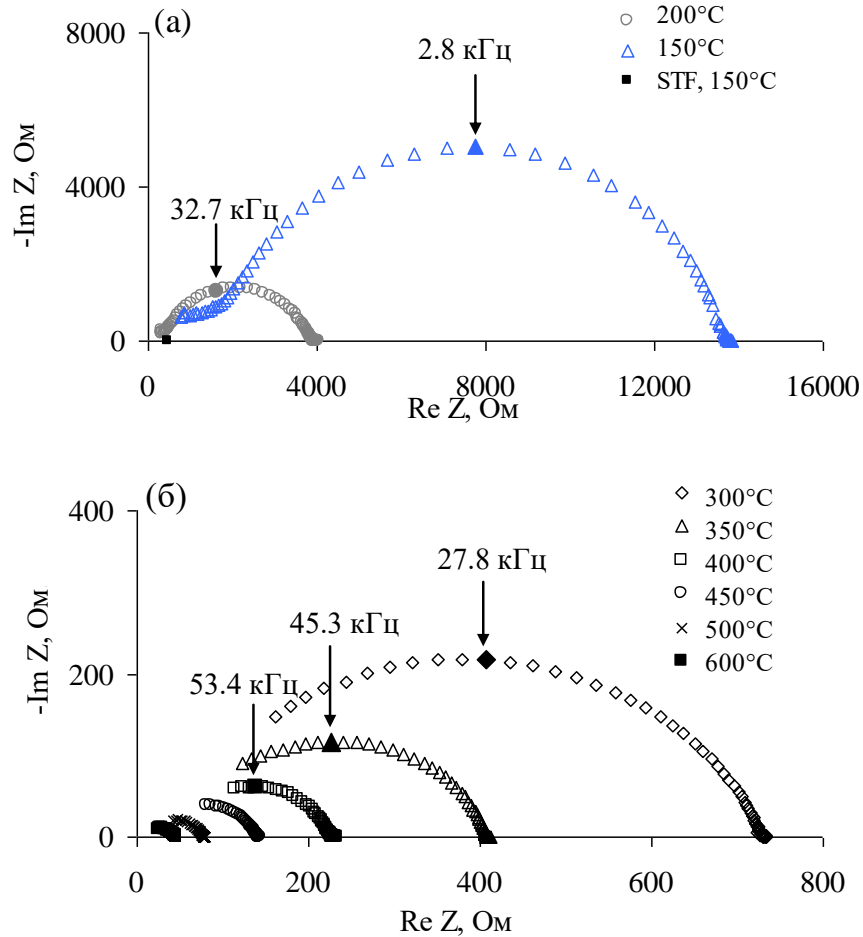


Рисунок 5.8 – Спектры имеданса ячейки Pt/STF/пленка SZY0.98/Pt, измеренные в сухом воздухе ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 40 \text{ Па}$) при температурах: а – 150–200 °С, б – 300–600 °С

Величины энергии активации проводимости пленок и массивных образцов цирконата стронция приведены в Таблице 5.2. Можно видеть, что энергия активации общей проводимости пленок существенно ниже энергии активации проводимости массивных образцов аналогичного состава. Проводимость объема зерен имеет близкие значения для пленочных и массивных образцов. Снижение энергии активации проводимости межзеренных границ, как и в случае с пленкой цирконата кальция, происходит, вероятно, из-за взаимодействия пленки с подложкой.

Таблица 5.2 – Энергии активации проводимости пленочных и массивных цирконатов кальция и стронция

Образец	Энергия активации объемной проводимости, эВ	Энергия активации межзеренной проводимости, эВ
пленка CZY (F1, 1.2 мкм)	0.48 ± 0.01	0.46 ± 0.01
пленка CZY (F2, 3.0 мкм)	0.60 ± 0.01	0.60 ± 0.01
массивный образец CZY [136]		1.14 ± 0.02
пленка SZY0.98 (0.8 мкм)	0.46 ± 0.01	0.40 ± 0.01
пленка SZY0.98 (1.0 мкм)	0.46 ± 0.01	0.45 ± 0.01
массивный образец SZY0.98	0.60 ± 0.01	1.09 ± 0.02
массивный образец SZY [168]		1.28 ± 0.02

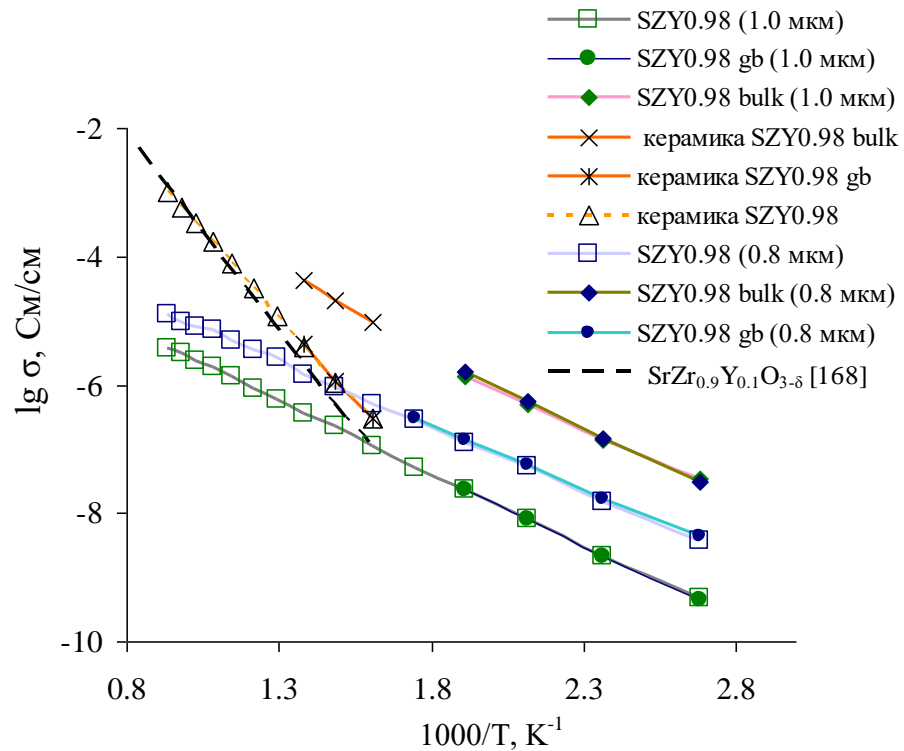


Рисунок 5.9. Температурные зависимости общей, объемной и граничнозеренной проводимости пленок и керамики SZY0.98. Для сравнения приведены литературные данные по общей проводимости [168].

5.4 Выводы к Главе 5

Энергия активации проводимости пленок цирконатов кальция и стронция на подложках STF ниже энергии активации массивных образцов и уменьшается с

уменьшением толщины пленки. В результате проводимость пленочных цирконатов кальция и стронция в низкотемпературной области (< 400 °C) превышает проводимость массивных образцов. Это является следствием диффузионного взаимодействия между подложкой и пленкой. Отношение толщины диффузионного слоя к толщине пленки увеличивается с уменьшением толщины, следовательно, чем тоньше пленка, тем существеннее изменяется ее состав и соответственно свойства.

Проводимость пленок зависит от микроструктуры – в крупнозернистых пленках проводимость выше и лимитируется переносом заряда в объеме зерен, в то время как в мелкозернистых – переносом через межзеренные границы.

ГЛАВА 6. ПРИРОДА ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В МАССИВНЫХ И ПЛЕНОЧНЫХ ТВЕРДООКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА СТРОНЦИЯ

6.1 Фазовый состав и микроструктура пленки $\text{Sr}_{0.98}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$

В Главе 4 было показано, что максимальной проводимостью обладает состав $\text{Sr}_{0.98}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (SZY0.98). Для определения чисел переноса ионов, протонов и электронных носителей были изготовлены концентрационные ячейки с массивным и пленочным электролитом $\text{Sr}_{0.98}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$. Микроструктура и фазовый состав массивного образца описаны в Главе 4. Толщина массивного электролита составляла 1.15 мм. Пленку электролита получали на несущем аноде – никель-кермете NiO-YSZ – 25-кратным окунанием подложки в солевой раствор с последующим синтезом при 1000 °С.

На рентгенограмме пленки, полученной в скользящем пучке (Рисунок 6.1), наблюдаются рефлексы цирконата стронция (пленка), а также оксида никеля и диоксида циркония (подложка), что указывает на однофазность пленки.

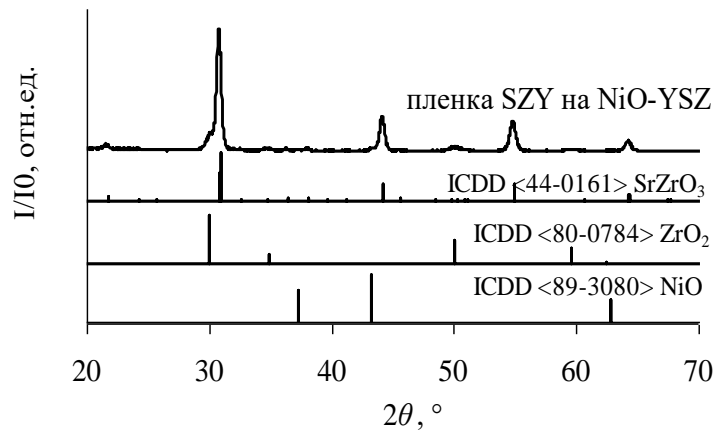


Рисунок 6.1 – Рентгенограмма пленки SZY0.98 на несущем аноде NiO-YSZ

Микроструктуру и толщину полученной пленки изучали методом СЭМ. Результаты показали, что пленка нанопористая и мелкозернистая со средним размером зерен 100 нм (Рисунок 6.2 а), толщина пленки составила 2.5 мкм (Рисунок 6.2 б).

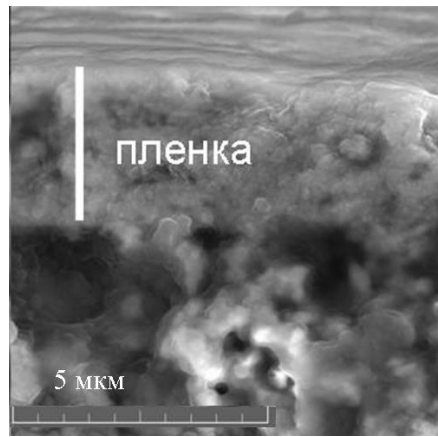


Рисунок 6.2 – Микрофотографии поперечного сечения пленки SZY0.98 на несущем аноде NiO – YSZ

Для электрохимических измерений на противоположные поверхности таблеток SZY0.98 и NiO-YSZ/пленка SZY0.98 симметрично наносили платиновую пасту методом окрашивания и припекали при 1000 °С. Схематичное изображение концентрационной ячейки представлено на Рисунке 2.1.

6.2. Числа переноса ионов кислорода и протонов в керамической мембране SZY0.98 в окислительных условиях

Для измерения чисел переноса ионов кислорода в окислительных условиях использовали ячейку с массивной мембраной (С1), поскольку никель-кермет в окислительной атмосфере является плохим электродом. Для определения чисел переноса ионов кислорода на катод и анод ячейки С1 подавали воздух и аргон (остаточное давление кислорода $pO_2 = 10^{-4}$ атм) с одинаковой влажностью ($pH_2O = 3365$ Па), чтобы исключить вклад протонных носителей в перенос заряда. Для измерения чисел переноса протонов в керамике на электроды концентрационной ячейки подавали воздух с различной влажностью: с одной стороны фиксировали $pH_2O=40$ Па, а с другой стороны влажность варьировали ($pH_2O = 610, 3365$ и 4240 Па).

ЭДС Нернста (E_N) на кислородной концентрационной ячейке определяется уравнением Нернста:

$$E_N = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{pO_2(1)}{pO_2(2)}, \quad (6.1)$$

где n – число электронов, участвующих в реакции окисления/восстановления молекулы кислорода, $pO_2(1)$ и $pO_2(2)$ – парциальное давление кислорода на катоде и аноде, F – постоянная Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

ЭДС Нернста и измеренные значения НРЦ (E_m) ячейки С1 в окислительных условиях (воздух-аргон) приведены на Рисунке 6.3. Можно видеть, что НРЦ ячейки значительно меньше теоретического ЭДС.

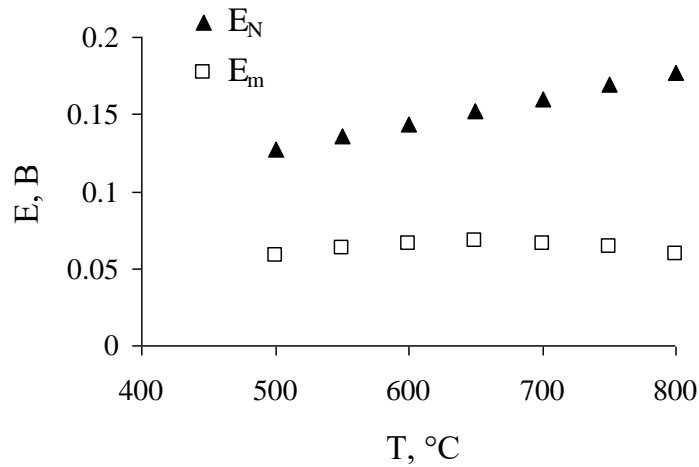


Рисунок 6.3 – ЭДС Нернста и измеренное НРЦ ячейки С1

Среднее число переноса ионов кислорода $t_{O^{2-}}$ в мембране, разделяющей газы с разным pO_2 , определяется отношением

$$t_{O^{2-}} = \frac{E_m}{E_N}. \quad (6.2)$$

Однако формула (6.2) может применяться только в случае электродов без поляризации. Для того чтобы учесть влияние поляризации электродов, Liu с соавторами [169], предложил следующее выражение для определения чисел переноса ионов:

$$t_i = 1 - \frac{R_b}{R_T} \left(1 - \frac{E_m}{E_N}\right), \quad (6.3)$$

где R_b – сопротивление электролита, R_T – полное сопротивление ячейки, которые можно определить из годографов импеданса концентрационной ячейки.

Спектры импеданса ячейки С1 в условия воздух/аргон представлены на Рисунке 6.4. При температурах 700–800 °С, годограф включает фрагменты высокочастотной полуокружности с характеристической емкостью 10^{-9} Ф/см², связанной с откликом электролита и низкочастотной полуокружности с характеристической емкостью $10^{-6} - 10^{-5}$ Ф/см², обусловленной поляризацией электродов (Рисунок 6.4 а). Обе полуокружности возрастают с уменьшением температуры. При сравнительно низких температурах (≤ 650 °С), на спектрах импеданса отображается практически полная высокочастотная полуокружность и фрагмент низкочастотной полуокружности (Рисунок 6.4 б). Величины R_b и R_T определяли из годографов с помощью программы EQUIVCRT 4.51.

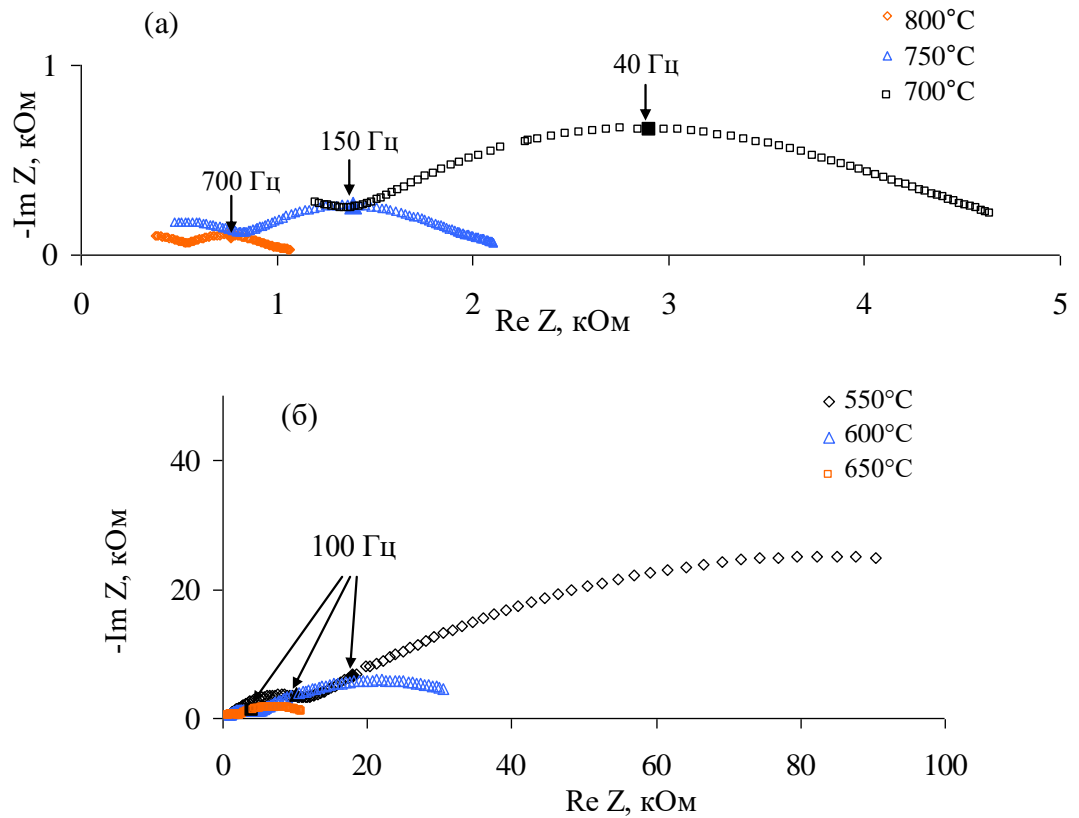


Рисунок 6.4 – Импеданс-спектры ячейки $pO_2(\text{воздух}), Pt/SZY/Pt, pO_2(\text{аргон})$ при $pH_2O(\text{воздух}) = pH_2O(\text{аргон}) = 3365 \text{ Па}$

Средние числа переноса ионов кислорода, рассчитанные по уравнениям 6.2 и 6.3, в зависимости от температуры представлены на рисунке 6.5. Можно видеть, что числа переноса ионов значительно выше, если учитывать поляризационные процессы в ячейке. При уменьшении температуры числа переноса возрастают, достигая значения 0.98 при 500 °С, что указывает на преобладающую ионную проводимость в оксиде.

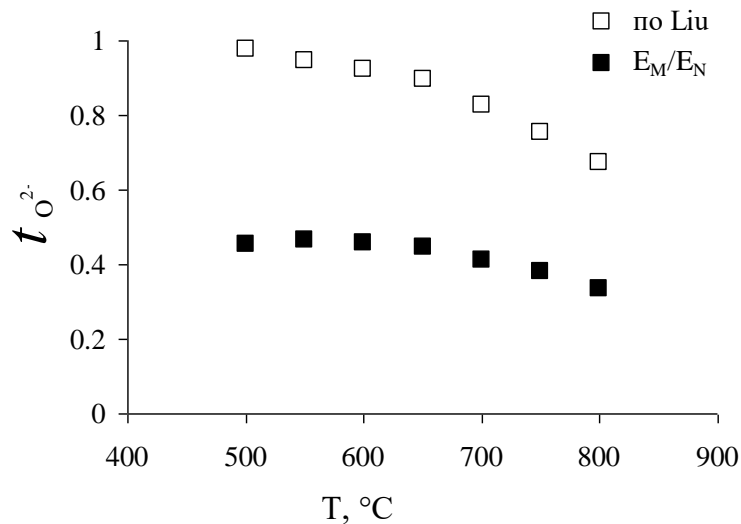


Рисунок 6.5 – Числа переноса ионов кислорода в SZY0.98 в условиях воздух /аргон

Средние числа переноса протонов, \bar{t}_{OH^+} , определяли на воздухе с помощью пароводяной концентрационной ячейки pH_2O' , Pt/SZY0.98/Pt, pH_2O'' . На один электрод подавали воздух с фиксированной влажностью ($pH_2O' = 40$ Па), а на второй воздух с последовательно возрастающей влажностью ($pH_2O'' = 610, 3365$ и 4240 Па). Скорость потока газов составляла 500 мл/мин. Были измерены спектры импеданса и НРЦ в температурном интервале 500–800 °С. Типичные годографы представлены на Рисунке 6.6.

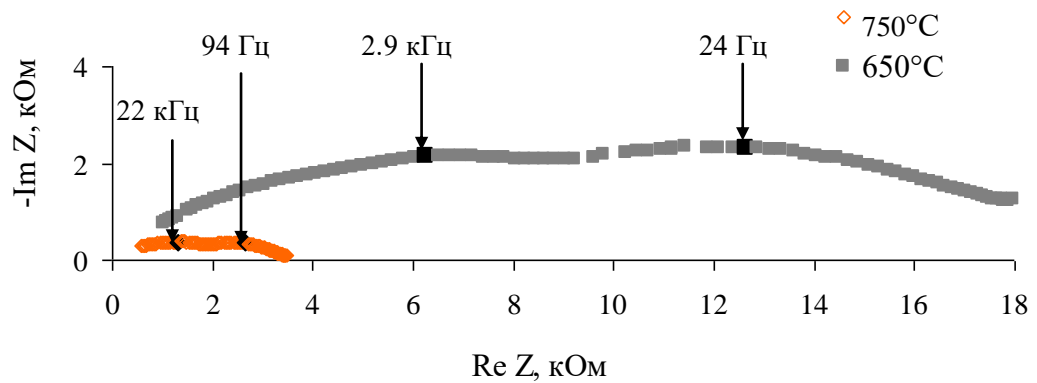


Рисунок. 6.6 – Импеданс спектры ячейки pH_2O' , Pt/SZY0.98/Pt, pH_2O'' на воздухе

На Рисунке 6.7 представлены данные по ЭДС Нернста, которые использовали для расчета чисел переноса протонов по уравнениям 6.2 и 6.3. С увеличением влажности и температуры ЭДС Нернста увеличивается.

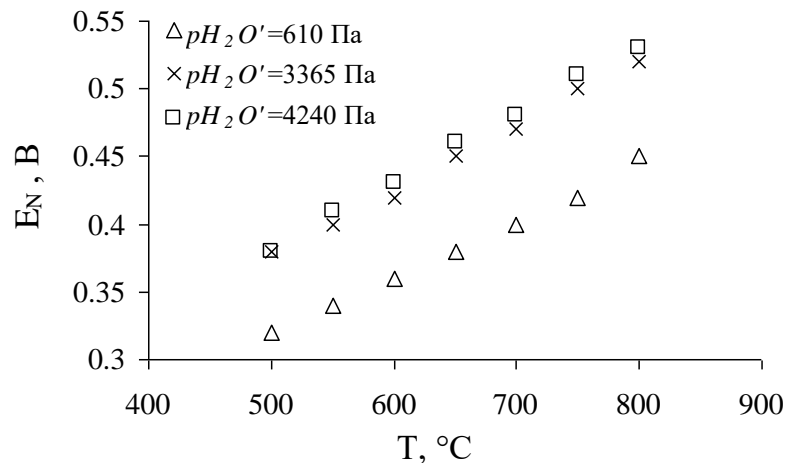


Рисунок 6.7 – ЭДС Нернста (E_N) в зависимости от температуры и pH_2O :

$$pH_2O'' = 40 \text{ Па}, pH_2O' = (610, 3365, 4240) \text{ Па}$$

Средние числа переноса протонов в зависимости от pH_2O'' и температуры, рассчитанные с помощью уравнения 6.3, представлены на Рисунке 6.8. С увеличением градиента pH_2O (или с увеличением pH_2O'') \bar{t}_{OH^+} возрастает. Это можно объяснить следующим образом. Из закона действующих масс для реакции гидратации (1.19),

протекающей во влажной атмосфере, следует, что концентрация протонных дефектов пропорциональна $pH_2O^{1/2}$. Следовательно, число переноса протонов должно увеличиваться с возрастанием $pH_2O^{1/2}$.

Среднее число переноса протонов возрастает при снижении температуры до ~ 600 °С, после чего практически не изменяется. Этот факт объясняется тем, что при низких температурах концентрация протонных дефектов достигает насыщения [170]. Максимальное значение \bar{i}_{OH^+} в керамической мембране SZY0.98 на воздухе в условиях градиента pH_2O (40 Па – 4240 Па) при температурах 500–600 °С составляет 0.87.

На рисунке 6.8 (б) можно видеть, что средние числа переноса протонов, рассчитанные без учета поляризационных процессов (по уравнению 6.2), не превышают 0.2. Низкие значения НРЦ обусловлены сильной поляризацией электродов во влажной атмосфере.

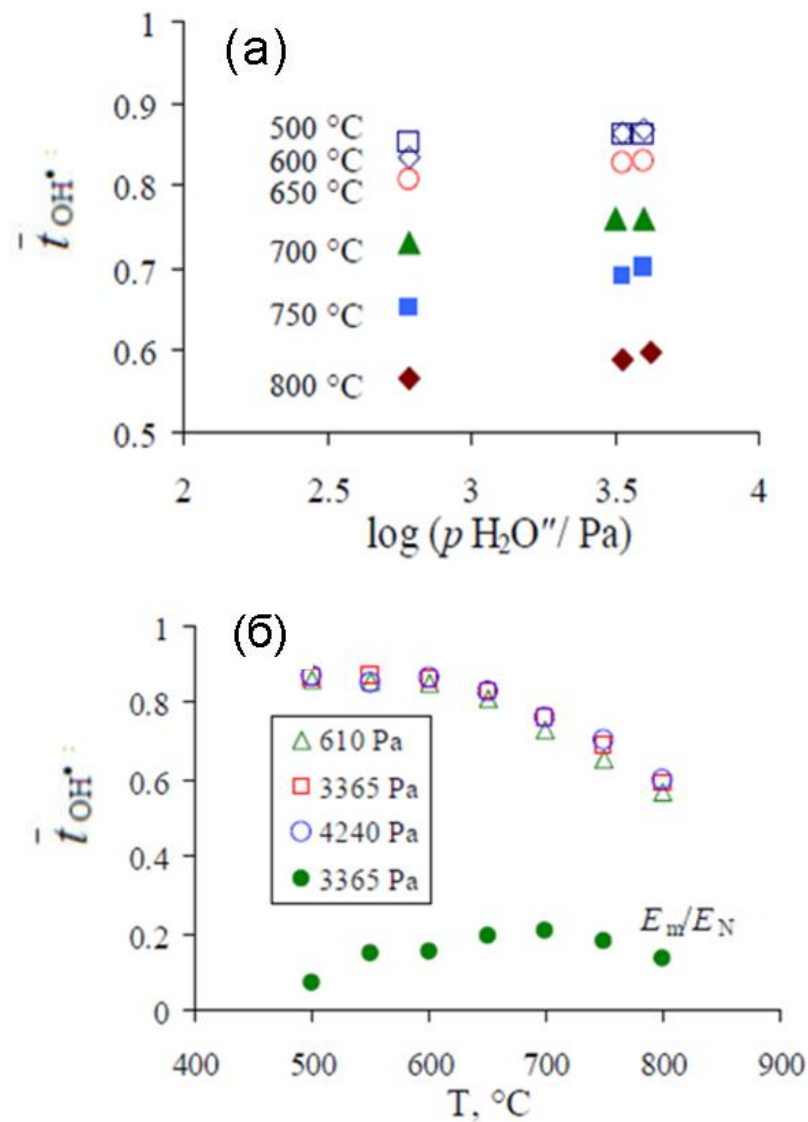


Рисунок 6.8 – Зависимость среднего числа переноса протонов в керамической мембране SZY0.98 на воздухе от (а) $pH_2O^{1/2}$, (б) температуры

6.3 Числа переноса в пленочной и керамической мембранах SZY0.98 в условиях воздух/водород

Средние числа переноса в условиях воздух/водород были определены как для массивной (C1), так и пленочной (C2) мембраны. На катод концентрационной ячейки подавали влажный воздух ($p_{H_2O} = 3365$ Па), на анод – влажный водород ($p_{H_2O} = 3365$ Па) со скоростью 2 л/ч. В этих условиях ячейки выдерживали при температуре 800 °С в течение 24 часов для установления равновесия.

Были измерены спектры импеданса (Рисунок 6.9) и НРЦ на ячейках C1 и C2. На годографах импеданса ячеек C1 и C2 можно выделить два участка: высокочастотную полуокружность, соответствующую отклику электролита, и низкочастотную дугу, соответствующую поляризационному сопротивлению электродов (Рисунок 6.9). Высокочастотная полуокружность имеет емкость порядка 10^{-9} Ф/см², что характерно для отклика границ зерен в твердооксидных электролитах. Характеристическая емкость низкочастотного процесса имеет порядок 10^{-7} и 10^{-6} Ф/см² для ячеек C1 и C2, соответственно, что типично для поляризации электродов.

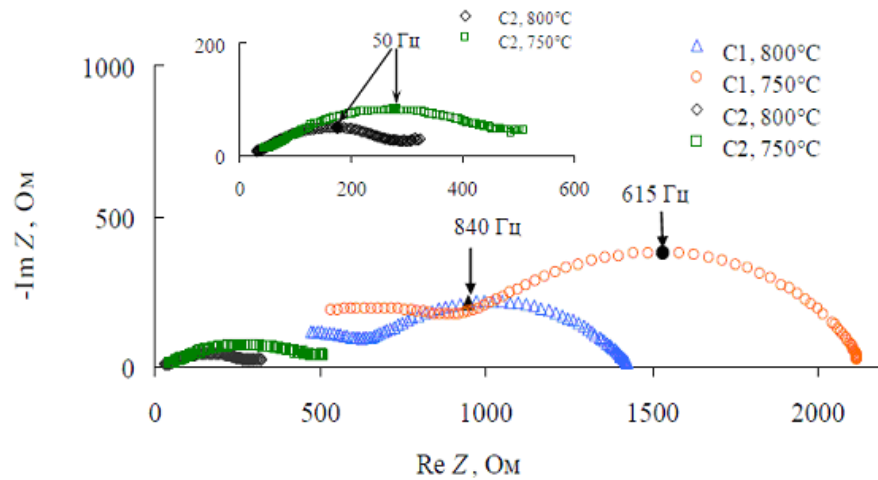


Рисунок 6.9 – Спектры импеданса кислородных концентрационных ячеек C1 и C2 при 750 и 800 °С в условиях воздух/водород ($p_{H_2O} = 3365$ Па)

Средние числа переноса ионов кислорода были определены, как описано в разделе 6.2. Необходимое для расчета парциальное давление кислорода (p_{O_2}) на аноде определяли

из константы равновесия реакции $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$:

$$p_{O_2} = \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot K_p} \right)^2. \quad (6.4)$$

Поскольку на анод подавали смесь водорода с парами воды при атмосферном давлении, поэтому p_{H_2} в такой смеси рассчитывали по уравнению:

$$p_{H_2} = 1 - p_{H_2O} . \quad (6.5)$$

Константы реакции образования воды (K_p) рассчитывали по формуле:

$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right), \quad (6.6)$$

где ΔG – изменение энергии Гиббса реакции образования воды.

ΔG реакции образования воды рассчитывали как разность энергий Гиббса продуктов и исходных компонентов реакции по формуле:

$$\Delta G = \Delta G_{H_2O} - \Delta G_{H_2} - \frac{1}{2} \Delta G_{O_2} . \quad (6.7)$$

ΔG равна разности:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S . \quad (6.8)$$

ΔH и ΔS описываются следующими уравнениями:

$$\Delta H = \Delta H_{298} + \int_{298}^T C_p dT , \quad (6.9)$$

$$\Delta S = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT , \quad (6.10)$$

Величину теплоемкости C_p рассчитывали по классическому уравнению Майера-Келли:

$$C_p = a + bT - cT^{-2} , \quad (6.11)$$

где a , b и c – коэффициенты теплопроводности, взятые из справочных данных.

Рассчитанные параметры (p_{O_2} , K_p , E_N) при температурах 500–800 °С приведены в Таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Парциальное давление кислорода (p_{O_2}), константа равновесия (K_p) реакции образования воды и ЭДС Нернста (E_N) при температурах 500–800 °С

Температура, °С	p_{O_2} , атм	K_p	E_N , В
800	10^{-21}	$1.9 \cdot 10^9$	1.11
750	10^{-22}	$7.4 \cdot 10^9$	1.12
700	10^{-23}	$3.3 \cdot 10^{10}$	1.13
650	10^{-25}	$1.7 \cdot 10^{11}$	1.13
600	10^{-26}	$1.1 \cdot 10^{12}$	1.14
550	10^{-28}	$8.4 \cdot 10^{12}$	1.15
500	10^{-29}	$8.4 \cdot 10^{13}$	1.16

Средние числа переноса в массивном и пленочном электролите, рассчитанные по уравнениям 6.2 и 6.3, приведены на Рисунке 6.10 а, б. Зависимости средних чисел переноса ионов кислорода в керамической и пленочной мембранах SZY0.98 от температуры представлены на Рисунке 6.10 с. Можно видеть, что числа переноса ионов в пленке (0.97 при температуре 600 °С) лишь незначительно уступают таковым в керамике (0.99 при 600 °С), что свидетельствует о преимущественно ионном характере переноса заряда, а также о высокой газоплотности пленочной мембраны. Причиной снижения чисел переноса ионов в пленочном электролите, вероятно, является диффузия никеля из подложки в пленочную мембрану, что было установлено с помощью исследования ячейки после измерений методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. На поверхности пленочного электролита был обнаружен Ni в количестве 1.5–2.0 ат. %.

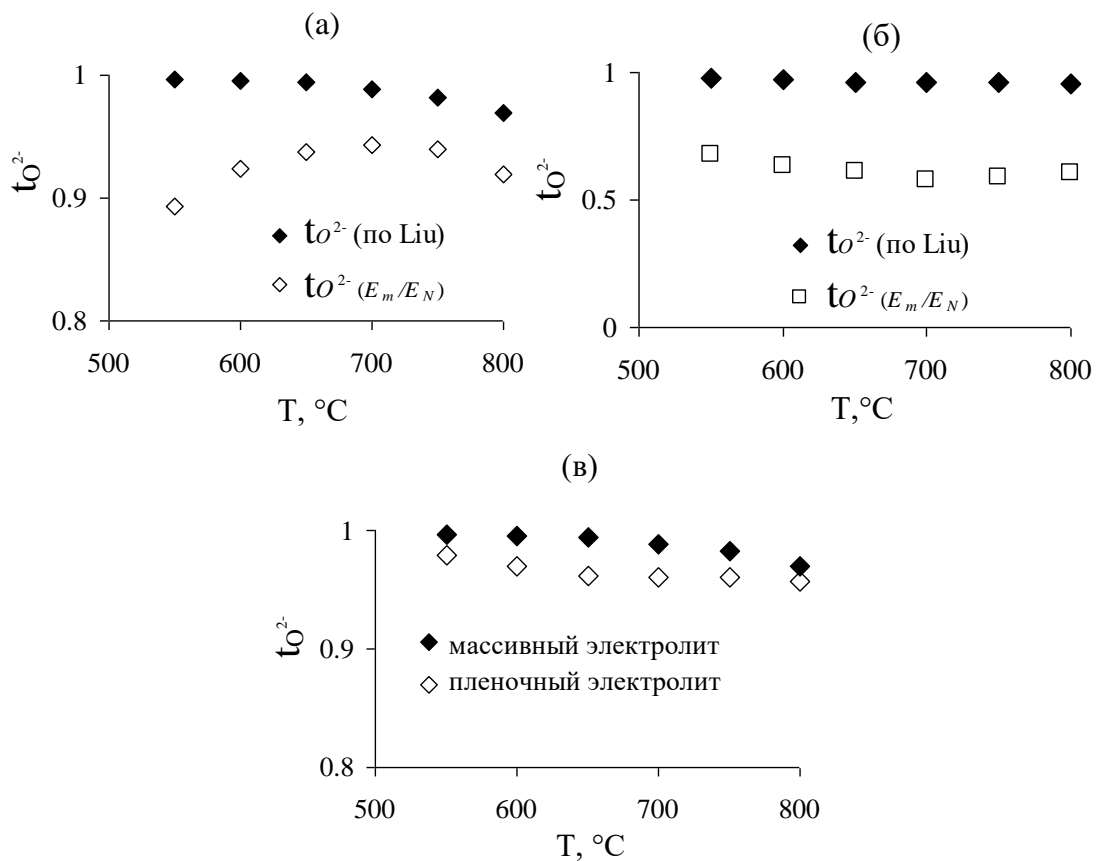


Рисунок 6.10 – Числа переноса ионов в массивном и пленочном электролите в условиях воздух-водород: а – средние числа переноса в массивном электролите, рассчитанные с помощью уравнений 6.2 и 6.3; б – средние числа переноса в пленочном электролите, рассчитанные с помощью уравнений 6.2 и 6.3; с – числа переноса в массивном и пленочном электролите, рассчитанные по уравнению 6.3

Концентрационные ячейки с массивным и пленочным электролитом были протестированы в режиме работы топливного элемента (воздух/водород). Вольтамперные

и мощностные характеристики концентрационных ячеек при температурах 700, 750 и 800 °С представлены на рисунке 6.11. Можно видеть, что при уменьшении толщины электролита мощность ячейки возрастает, так как уменьшается сопротивление электролита (Рисунок 6.9). Однако поляризационное сопротивление остается большим (Рисунок 6.9). При температуре 800 °С мощность ячейки с пленочным электролитом составляет 1.9 мВт/см², а ячейки с несущим электролитом – 1.6 мВт/см².

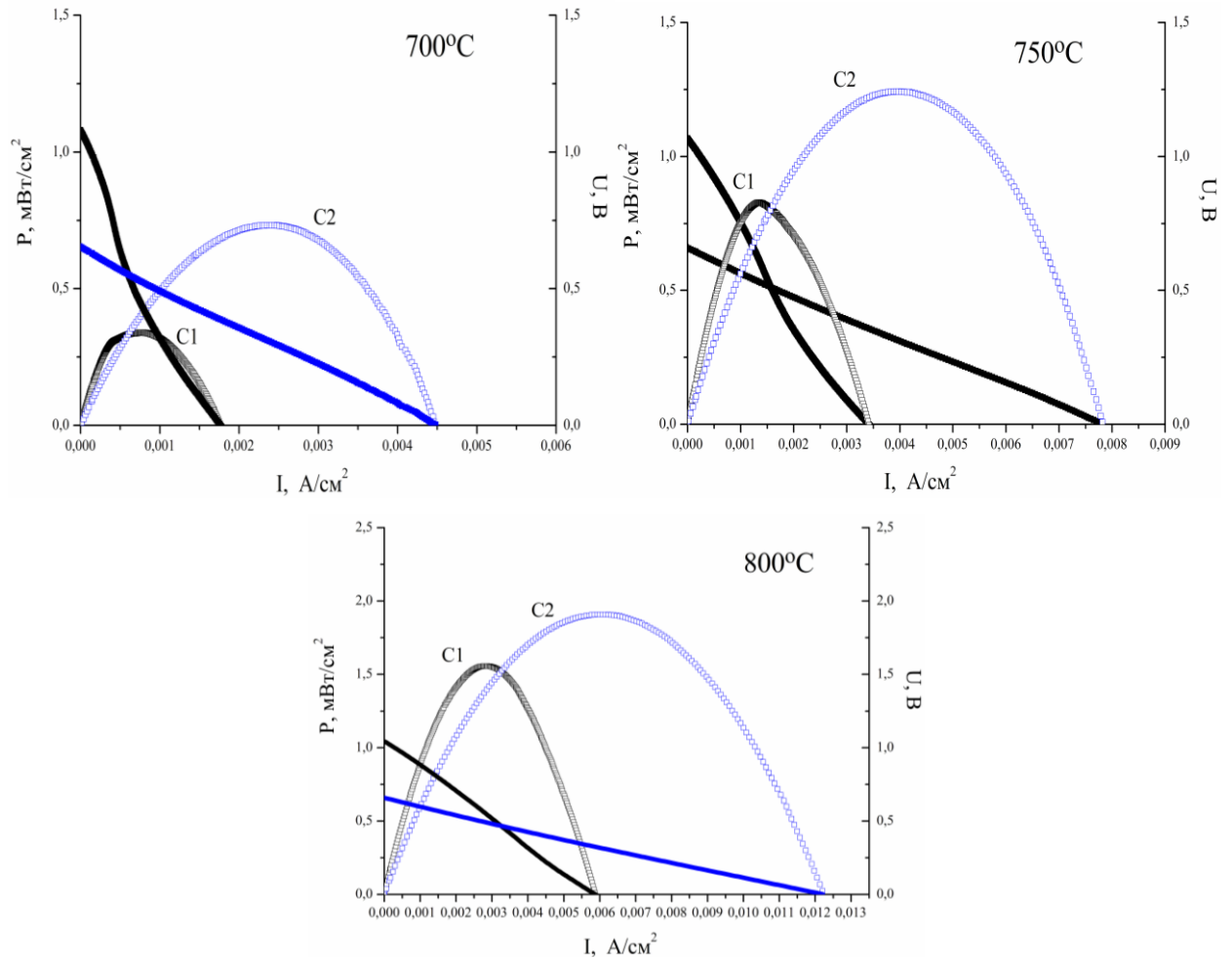


Рисунок 6.11 – Вольтамперные и мощностные характеристики топливных ячеек с массивным (C1) и пленочным (C2) электролитом при температурах 700, 750 и 800 °С

Ранее В.М. Куимовым были представлены вольтамперные и мощностные характеристики топливных ячеек с пленочной мембраной $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ толщиной 2 мкм на несущем аноде $\text{Ni-CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ [149]. Мощность ячейки при 700 °С в условиях воздух/водород составила 0.85 мВт/см², а среднее число переноса ионов в пленочном электролите было равным 0.86.

В настоящей работе характеристики ячейки с пленочным электролитом $\text{Sr}_{0.98}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ на несущем аноде NiO-YSZ оказались несколько ниже – 0.75 мВт/см²

при 700 °С, несмотря на более высокие числа переноса ионов и более высокую проводимость пленочного электролита $\text{Sr}_{0.98}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ в сравнении с пленкой $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

На Рисунке 6.12 представлены спектры импеданса топливных ячеек с пленочными мембранами $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0.98}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ на никель – керметных анодах при температуре 700 °С.

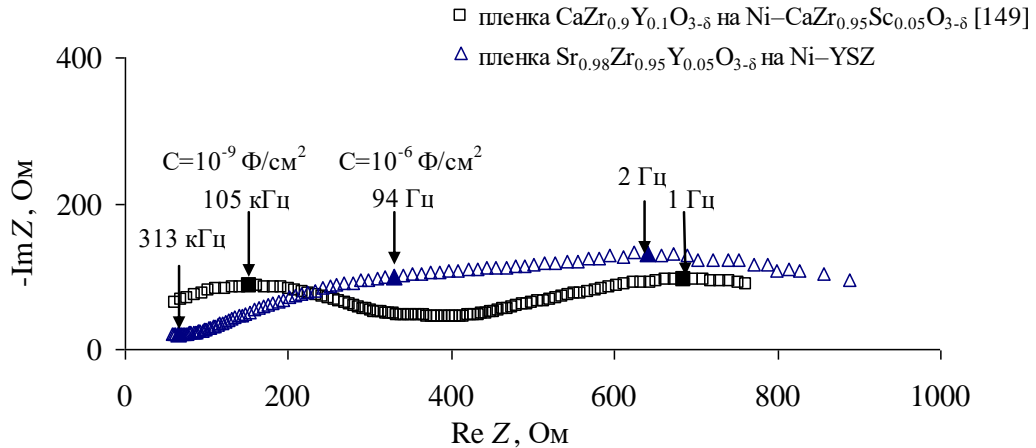


Рисунок 6.12 – Импеданс – спектры пленочных электролитов $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [149] и $\text{Sr}_{0.98}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ на никель – керметных анодах при 700 °С в условиях воздух/водород

В Таблице 6.2 приведены электрохимические характеристики топливных ячеек с пленочными электролитами $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [149] и $\text{Sr}_{0.98}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$. Анализ показывает, что поляризационные потери в обоих случаях являются основными. Сопротивление пленки $\text{Sr}_{0.98}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ и, соответственно омические потери ниже, а поляризационные потери – выше, чем в ячейке с пленкой $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Снижение поляризационного сопротивления в случае электролита с меньшим числом переноса ионов обусловлено тем, что наличие электронов в электролите способствует расширению области протекания электродной реакции.

Полученные характеристики топливных ячеек с пленочными электролитами на основе цирконатов кальция и стронция низки по сравнению с имеющимися литературными данными. Так, авторам работы [107] удалось получить мощность 200 мВт/см² при температуре 700 °С на топливной ячейке с кислород-ионным пленочным электролитом YSZ на несущем аноде Ni-YSZ. Дальнейшие усилия должны быть направлены на оптимизацию состава и микроструктуры несущего электрода с целью снижения поляризационных потерь.

Таблица 6.2 Электрохимические характеристики топливных ячеек с пленочными электролитами $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [149] и $\text{Sr}_{0.98}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ при 700 °С – удельное сопротивление электролита (ρ), сопротивление электролита (R_b), поляризационное сопротивление (R_η), общее сопротивление ячейки (R_t)

Ячейка с пленочным электролитом	R_b , Ом·см ²	ρ , кОм·с м	R_{tot} , Ом·см ²	R_η , Ом·см ²	Пористость, %	Мощность мВт/см ²
Pt/Ni–CaZr _{0.95} Sc _{0.05} O _{3-δ} / δ /CaZr _{0.9} Y _{0.1} O _{3-δ} /Pt [149]	39	195	122	83	45	0.85
Pt/Ni-YSZ/Sr _{0.98} Zr _{0.95} Y _{0.1} O _{3-δ} / δ /Pt	12	48	156	144	15	0.75

6.4. Определение проводимости $\text{Sr}_{0.98}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода

Известно, что в окислительной атмосфере взаимодействие в системе твердооксидный электролит/газ приводит к образованию электронных дырок, поэтому общая проводимость может быть выражена как:

$$\sigma_{tot} = \sigma_{O^{2-}} + \sigma_h, \quad (6.12)$$

где $\sigma_{O^{2-}}$ – ионная проводимость, которая не зависит от pO_2 , σ_h – дырочная проводимость.

В акцепторно-допированных оксидах дырочная проводимость описывается выражением:

$$\sigma_h = \sigma_{h0} \cdot pO_2^{1/4}, \quad (6.13)$$

где σ_{h0} – проводимость электронных дырок при $pO_2 = 1$ атм.

Среднюю проводимость мембраны, разделяющей воздух и аргон, с учетом уравнений 6.12 и 6.13 можно определить следующим образом:

$$\bar{\sigma}_{tot}(air / Ar) = \sigma_{O^{2-}} + \frac{\sigma_{h0} \cdot \int_{pO_2, Ar}^{pO_2, air} pO_2^{1/4} dpO_2}{pO_2(air) - pO_2(Ar)}. \quad (6.14)$$

Значение $\sigma_{O^{2-}}$ может быть получено из соотношения:

$$\bar{t}_{O^{2-}}(air / Ar) = \frac{\sigma_{O^{2-}}}{\bar{\sigma}_{tot}(air / Ar)}, \quad (6.15)$$

где $\bar{t}_{O^{2-}}(air/Ar)$ – среднее число переноса ионов кислорода в мембране, разделяющей воздух и аргон.

Используя полученные экспериментально значения $\sigma_{O^{2-}}$ и $\bar{\sigma}_{tot}(air/Ar)$, можно рассчитать σ_{ho} как:

$$\sigma_{ho} = \frac{(\bar{\sigma}_{tot}(air/Ar) - \sigma_{O^{2-}}) \cdot \Delta pO_2}{\int_{pO_2,Ar}^{pO_2,air} pO_2^{1/4} dpO_2}, \quad (6.16)$$

где $\Delta pO_2 = pO_2(air) - pO_2(Ar) = 0.21 - 10^{-4} \approx 0.21$ атм.

На Рисунке 6.13 представлены температурные зависимости общей, кислород-ионной и дырочной проводимости SZY0.98 на воздухе ($pO_2 = 0.21$ атм, $pH_2O = 3365$ Па), рассчитанные с помощью уравнений 6.12–6.16, а также общая проводимость данного образца, экспериментально измеренная методом импеданса на воздухе при той же влажности. Можно видеть хорошее согласие между расчетной и экспериментальной зависимостями общей проводимости, а также литературными данными для цирконата стронция близкого состава.

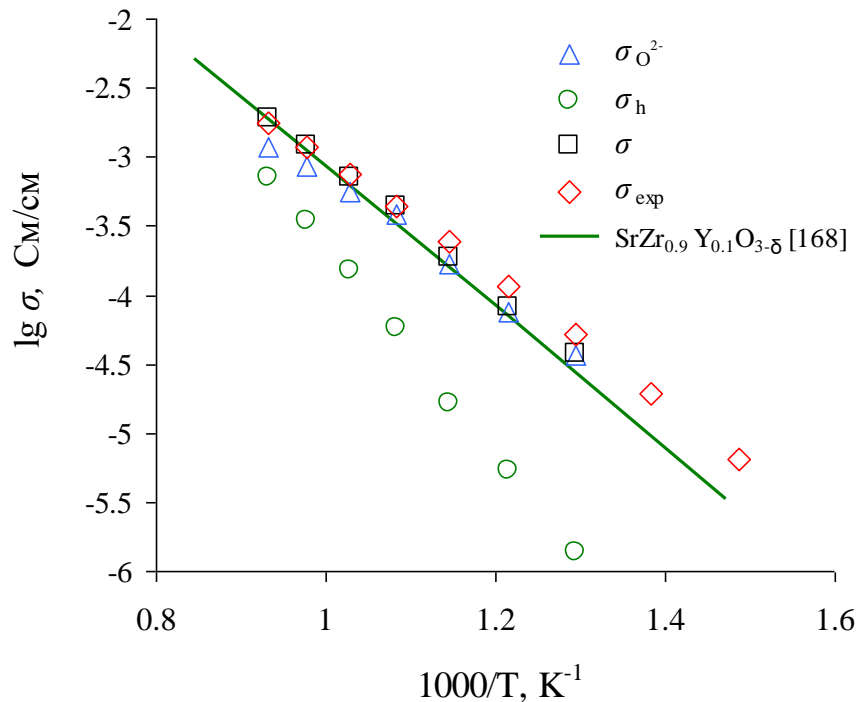


Рисунок 6.13 – Расчетные и экспериментальная зависимости общей, кислород-ионной и дырочной проводимости на воздухе ($pH_2O = 3365$ Па) от температуры

В восстановительных атмосферах происходит рост электронной проводимости в оксидных электролитах. Полная проводимость акцепторно-допированных оксидов, может быть описана выражением:

$$\sigma_{tot} = \sigma_{O^{2-}} + \sigma_{ho} \cdot pO_2^{1/4} + \sigma_{eo} \cdot pO_2^{-1/4}, \quad (6.17)$$

где σ_{eo} – проводимость электронов при $pO_2 = 1$ атм.

Средняя проводимость мембраны в условиях воздух/водород описывается следующим выражением:

$$\bar{\sigma}_{tot}(air/H_2) = \sigma_{O^{2-}} + \frac{\sigma_{ho} \cdot \int_{pO_2, H_2}^{pO_2, air} pO_2^{1/4} dp + \sigma_{eo} \cdot \int_{pO_2, H_2}^{pO_2, air} pO_2^{-1/4} dp}{\Delta p}. \quad (6.18)$$

Величину общей проводимости в условиях воздух/водород, $\bar{\sigma}_{tot}(air/H_2)$, определяли из годографов импеданса газовой концентрационной ячейки. Величины $\sigma_{O^{2-}}$ и σ_{ho} , входящие в уравнение 6.18, были определены выше на основе данных импеданса и НРЦ кислородной концентрационной ячейки в окислительных условиях. Из уравнения 6.18, используя полученные выше значения $\sigma_{O^{2-}}$ и σ_{ho} , можно выразить параметр σ_{eo} :

$$\sigma_{eo} = \frac{(\bar{\sigma}_{tot}(air/H_2) - \sigma_{O^{2-}}) \cdot \Delta p - \sigma_{ho} \int_{pO_2, H_2}^{pO_2, air} pO_2^{1/4} dp}{\int_{pO_2, H_2}^{pO_2, air} pO_2^{-1/4} dp}. \quad (6.19)$$

Таким образом, значения $\sigma_{O^{2-}}$, σ_{ho} и σ_{eo} могут быть определены на основе измерений импеданса и НРЦ кислородной концентрационной ячейки при двух значениях градиента pO_2 – в окислительной области (воздух/аргон) и окислительно-восстановительных условиях (воздух/водород) – и модели образования заряженных дефектов в электролите при изменении pO_2 . Далее, с помощью уравнения (6.17) можно рассчитать проводимость SZY0.98 при любом значении pO_2 в интервале воздух-водород. На Рисунке 6.14 показаны расчетные зависимости общей проводимости от pO_2 при различных температурах. Можно видеть, что при высоких pO_2 проводимость пропорциональна $pO_2^{1/4}$, при низких – пропорциональна $pO_2^{-1/4}$, а в промежуточной области не зависит от pO_2 . Для сравнения, на Рисунке 6.14 приведена проводимость керамики SZY0.98, измеренная методом импеданса на воздухе и в водороде. Хорошее согласие данных по проводимости, полученных из прямых измерений электропроводности,

с расчетными данными, свидетельствует о корректности предложенного подхода к расчету проводимости.

Для сравнения на Рисунке 6.14 представлены литературные данные по проводимости недопированного керамического цирконата стронция при температуре 900 °С [66]. Можно видеть, что характер зависимости сохраняется, различие в величине проводимости обусловлены разницей в составе и температуре.

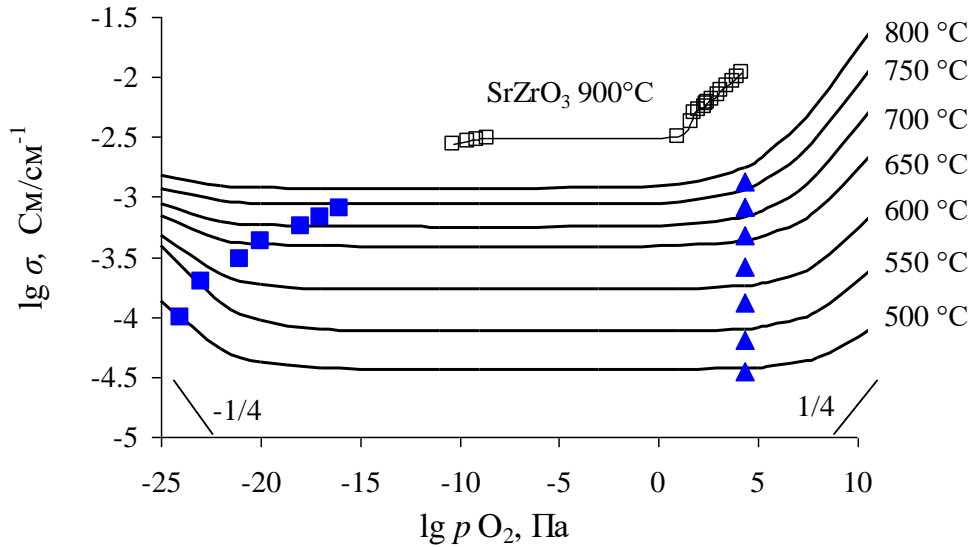


Рисунок 6.14 – Общая проводимость керамики SZY0.98 в зависимости от $\lg pO_2$ при температурах 500–800 °С. Закрашенными символами отмечены экспериментально полученные зависимости проводимости во влажном воздухе и во влажном водороде ($p_{H_2O} = 3365$ Па). Незакрашенные квадраты – данные для состава SrZrO₃ [66]

На основе полученных данных по проводимости SZY0.98 были рассчитаны числа переноса ионов кислорода, электронов и дырок в зависимости от pO_2 (Рисунок 6.15). Можно видеть, что с понижением температуры электролитическая зона расширяется (Рисунок 6.15).

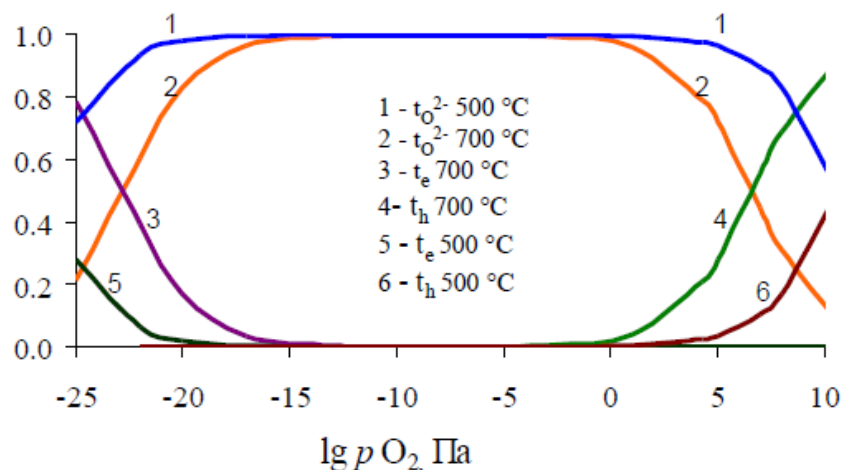


Рисунок 6.15. Числа переноса $t_{O^{2-}}$, t_e и t_h как функция $\lg pO_2$ при температурах 500 и 700 °С

6.5 Выводы к Главе 6

Установлено, что перенос заряда в массивной и пленочной мембранах $\text{Sr}_{0.98}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ осуществляется преимущественно ионами. В режиме работы топливного элемента (воздух/водород) число переноса ионов кислорода для пленочной мембраны на несущем Ni-керметном аноде и массивной мембраны достигает соответственно 0.97 и 0.99 при температуре 600 °С. Во влажном воздухе перенос заряда осуществляется в основном протонами – число переноса протонов в массивной мембране составляет 0.87 при температурах 500–600 °С на воздухе в условиях градиента $p\text{H}_2\text{O}$ (40 Па – 4240 Па).

Показано, что на основе данных импеданса и НРЦ газовой концентрационной ячейки с твердооксидным электролитом в условиях градиента $p\text{O}_2$ в окислительной области (воздух/аргон) и окислительно-восстановительных условиях (воздух/водород), а также модели образования заряженных дефектов в твердооксидных электролитах при изменении $p\text{O}_2$, можно рассчитать проводимости ионов кислорода, электронов и дырок электролита при любых значениях $p\text{O}_2$.

ВЫВОДЫ

1. Установлены оптимальные характеристики растворов для получения плотных пленок цирконатов кальция и стронция на пористых подложках химическим раствором методом. При использовании спиртово-водных солевых растворов содержание воды не должно превышать 8 об.%. Введение в раствор органических загустителей (ПВБ, ДАКМ) с целью увеличения вязкости нецелесообразно, так как приводит к образованию пор и микротрещин в пленке. Оптимальная вязкость раствора (5.5 мПа·с) достигается при добавлении порошка-прекурсора, полученного из аналогичного солевого раствора, в количестве 1 г на 40 мл раствора.
2. Впервые показано, что растворимость иттрия в цирконате стронция составляет 2 мол.%. Поверхность образцов обеднена стронцием и иттрием, и наблюдается образование нанозерен примесной фазы – диоксида циркония, допированного иттрием, в недопированном цирконате – диоксида циркония. Дефицит стронция способствует увеличению размера зерен в поликристаллических образцах.
3. Установлено, что нестехиометрия по стронцию и допирование иттрием оказывают существенное влияние на проводимость цирконата стронция. Наибольшие значения проводимости $\text{Sr}_x\text{ZrO}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.94-1.02$) получены при содержании стронция $x = 0.98$. При допировании иттрием проводимость возрастает до двух порядков величины. Предложена модель образования дефектов, предполагающая распределение иттрия по позициям как циркония, так и стронция. Рост проводимости $\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ с увеличением влажности указывает на наличие протонной проводимости.
4. Установлено, что проводимость пленок цирконатов кальция и стронция, осажденных на подложках STF, возрастает, а энергия активации уменьшается с уменьшением толщины пленки из-за более значительного изменения состава вследствие диффузионного взаимодействия с подложкой. Проводимость пленок зависит также от размера зерна – в пленках $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ с размером зерна 100–300 нм проводимость выше ($5.6 \cdot 10^{-6}$ См/см при 500 °С) и лимитируется переносом заряда в объеме зерен, а в пленках с зерном 50–100 нм ($2.2 \cdot 10^{-6}$ См/см при 500 °С) – переносом через межзеренные границы.
5. Изучена природа переноса заряда в массивном и пленочном твердооксидном электролите на основе цирконата стронция $\text{Sr}_{0.98}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$. В режиме работы топливного элемента (воздух/водород) при температуре 600 °С числа переноса ионов достигают 0.99 и 0.97 соответственно для керамического образца и пленочной мембраны толщиной 2.5 мкм на несущем Ni-керметном аноде. Во влажном воздухе перенос заряда осуществляется в основном протонами – число переноса протонов составляет 0.87 при температурах 500–600 °С на воздухе в условиях градиента $p\text{H}_2\text{O}$ (40 Па – 4240 Па).

6. Предложен способ определения проводимости твердооксидного электролита в широком интервале pO_2 без прямых измерений, на основе модели образования заряженных дефектов и экспериментальных данных по средним числам переноса и средней проводимости мембраны, измеренным в концентрационных ячейках воздух/аргон и воздух/водород.

Список сокращений и условных обозначений

- ТОТЭ – твердооксидный топливный элемент
 ЩЗЭ – щелочноземельный элемент
 YSZ – электролит $ZrO_2 + (8-10 \text{ мол. \% }) Y_2O_3$
 ПВБ – поливинилбутираль
 ДАКМ – диэтаноламид кокосового масла
 ТГ – термогравиметрия
 ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия
 РФА – рентгенофазовый анализ
 СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
 ЭДРС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
 ТЭ – топливный элемент
 НРЦ – напряжение разомкнутой цепи
 КТР – коэффициент термического расширения
 DRT – метод распределения времен релаксации
 p_{H_2O} – парциальное давление паров воды
 p_{O_2} – парциальное давление кислорода
 p_{H_2} – парциальное давление водорода
 Y'_{Zr} – катионы иттрия в подрешетке циркония
 Y^{\bullet}_{Sr} – катионы иттрия в подрешетке стронция
 O_o^x – ионы кислорода в позициях кислорода
 $V_o^{\bullet\bullet}$ – кислородные вакансии
 h^{\bullet} – электронные дырки
 e' – электроны
 $[V_o^{\bullet\bullet}]$ – концентрация кислородных вакансий
 $[V_{Sr}^{\bullet\bullet}]$ – концентрация вакансий стронция
 C_h – концентрация электронных дырок
 C_e – концентрация электронов
 σ – общая проводимость
 σ_o – проводимость по ионам кислорода
 σ_h – проводимость по электронным дыркам
 σ_e – проводимость по электронам

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

μ_h – подвижность электронных дырок

μ_e – подвижность электронов

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

ос.ч. – квалификация химического реактива «особой степени чистый»

ч. – квалификация химического реактива «чистый»

х.ч. – квалификация химического реактива «химически чистый»

CZY – цирконат кальция, допированный иттрием состава $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

CZS – цирконат кальция, допированный скандием состава $\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$

SZY1.02 – цирконат стронция, допированный иттрием состава $\text{Sr}_{1.02}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$

SZY – цирконат стронция, допированный иттрием состава $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$

SZY0.98 – цирконат стронция, допированный иттрием состава $\text{Sr}_{0.98}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$

SZY0.96 – цирконат стронция, допированный иттрием состава $\text{Sr}_{0.96}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$

SZY0.94 – цирконат стронция, допированный иттрием состава $\text{Sr}_{0.94}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$

SZY1.02 – цирконат стронция, допированный иттрием состава $\text{Sr}_{1.02}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$

SZYx – цирконат стронция, допированный иттрием

SZ1.00 – цирконат стронция состава $\text{SrZrO}_{3-\delta}$

SZ0.98 – цирконат стронция состава $\text{Sr}_{0.98}\text{ZrO}_{3-\delta}$

SZ0.96 – цирконат стронция состава $\text{Sr}_{0.96}\text{ZrO}_{3-\delta}$

SZ0.94 – цирконат стронция состава $\text{Sr}_{0.94}\text{ZrO}_{3-\delta}$

SZx – цирконат стронция

STF – ферротитанат стронция состава $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

NiO – CZS – композит оксида никеля NiO с оксидом CZS

NiO – CZY – композит оксида никеля NiO с оксидом CZY

NiO – YSZ – композит оксида никеля с оксидом YSZ

Q – элемент постоянной фазы

R_b – сопротивление объема зерен

R_{gb} – сопротивление границ зерен

R_{el} – сопротивление электрода

σ_{gb} – проводимость границ зерен

σ_b – проводимость объема зерен

dry – сухой воздух ($p_{H_2O}=40$ Па)

wet1 – влажный воздух ($p_{H_2O}=610$ Па)

wet2 – влажный воздух ($p_{H_2O}=4250$ Па)

Список литературы:

1. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика / Н.В. Коровин. – Москва: Энергоатомиздат, 1991. – 264 с.
2. Коровин Н.В. Топливные элементы / Н.В. Коровин // Сорский образовательный журнал. – 1998. – № 10. – С. 55-59.
3. Medvedev D. BaCeO₃: Materials development, properties and application / D. Medvedev, A. Murashkina, E. Pikalova, A. Podias, A. Demin, P. Tsiakaras // Progress in Materials Science. – 2014. – V. 60. – P. 72-129.
4. Bi L. Steam electrolysis by solid oxide electrolysis cells (SOECs) with proton-conducting oxides / L. Bi, S. Boulfrad, E. Traversa // Chemical Society Reviews. – 2014. – V. 43. – №. 24. – P. 8255-8270.
5. 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.
6. 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.
7. 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. – V.17. – P.1627-1630.
8. Шабанова Г.Н. Огнеупорные цементы на основе композиций многокомпонентных цирконий содержащих систем / Г.Н. Шабанова, Я.Н. Питак, В.В. Тараненкова, Е.М. Проскурня, В.К. Мокрицкая, А.Н. Корогодская. – Харьков: Издатель Рожко С.Г., 2016. – 247 с.
9. Wang C. A study of the solid electrolyte Y₂O₃-doped CaZrO₃ / C. Wang, X. Xu, Y. Wen // Solid State Ionics. – 1988. – V. 28 – 30. – P. 542-545.
10. Dunyushkina L.A. Deposition and Characterization of Y-doped CaZrO₃ Electrolyte film on a Porous SrTi_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} Substrate / L.A. Dunyushkina, A.A. Pankratov, V.P. Gorelov, A. Brouzgou, P. Tsiakaras // Electrochimica Acta. – 2016. – V. 202. – P. 39-46.
11. Чеботин В.Н. Электрохимия твердых электролитов / В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев. – Москва: «Химия», 1978. – 312 с.
12. Haeringa C. Degradation of the electrical conductivity in stabilised zirconia system Part II: Scandia-stabilised zirconia / C. Haeringa, A. Roosena, H. Schichlb, M. Schnflerc // Solid State Ionics. – 2005. – V. 176. – P. 261-268.

13. Weppner W. Electronic transport properties and electrically induced *p-n* junction in $\text{ZrO}_2 + 10 \text{ m/o } \text{Y}_2\text{O}_3$ / W. Weppner // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1977. – V. – 20. – P. 305-314.
14. Ruh R. Phase Relations in the System $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ at Low Y_2O_3 Contents / R. Ruh, K.S. Mazdiyasi, P.G. Valentine, H.O. Bielstein // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1984. – V. 67. – P. C190-C192.
15. Corman G.S. Phase Equilibria and Ionic Conductivity in the System $\text{ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ / G.S. Corman, V.S. Stubican // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1985. – V. – 68. – P. 174-181.
16. Yuan F. Investigation of the crystal structure and ionic conductivity in the ternary system $(\text{Yb}_2\text{O}_3)_x\text{-(Sc}_2\text{O}_3)_{(0.11-x)}\text{-(ZrO}_2)_{0.89}$ ($x = 0\text{--}0.11$) / F. Yuan, J. Wang, H. Miao, C. Guo, W. G. Wang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 549. – P. 200-205.
17. Материалы водородной энергетики: курс лекций / кафедра неорганической химии / химический факультет / УрГУ им. Горького. Екатеринбург, 2008. 132 с.
18. Demin A. A SOFC based on a co-ionic electrolyte / A. Demin, P. Tsiakaras, E. Gorbova, S. Hramova // *Journal of Power Sources*. – 2004. – V. 131. – №. 1. – P. 231-236.
19. 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.
20. Shi Ch. First-Principles Study of Protonic Conduction in In-Doped AZrO_3 ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) / Ch. Shi, M. Yoshino, M. Morinaga // *Solid State Ionics*. – 2005. – V. 176. – P. 1091-1096.
21. Dudek M. Usefulness of gel-casting method in the fabrication of nonstoichiometric CaZrO_3 -based electrolytes for high temperature application / M. Dudek // *Materials Research Bulletin*. – 2009. – V. – 44. – P. 1879-1888.
22. 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.
23. Li M. Investigation of calcium zirconate ceramic synthesized by slip casting and calcination / M. Li, P. Gehre, C.G. Aneziris // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2013. – V. 33. – 2007-2012.
24. Резницкий Л.А. Термодинамические свойства титанатов, цирконатов и гафнатов щелочноземельных металлов / Л.А. Резницкий, А.С. Гузей // *Успехи химии*. – 1978. – Т. XLVII. – С. 177-211.

25. 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.
26. Davies R.A. Dopant and proton incorporation in perovskite-type zirconates / R.A. Davies, M.S. Islam, J.D. Gale // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 126. – P. 323-335.
27. Serena S. A corrosion behavior of MgO / CaZrO₃ refractory matrix by clincker / S. Serena, M.A. Sainz, A. Caballero // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2004. – V. 24. – P. 2399-2406.
28. Zhang H. Synthesis and photoluminescence properties of Eu³⁺ - doped AZrO₃ (A = Ca, Sr, Ba) perovskite / H. Zhang, X. Fub, Sh. Niu, Q.Xin // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – V. 459. – P. 103-106.
29. Khaliullin Sh.M. CaZrO₃ Synthesis in Combustion Reactions with Glycine / Sh.M. Khaliullin, V.G. Bamburov, O.V. Russkikh, A.A. Ostroushko, V.D. Zhuravlev // *Doklady Chemistry*. – 2015. – V. 461. – P. 93-95.
30. Bao J. Properties of Electricl Conductivity in Y-doped CaZrO₃ / J. Bao, Y. Okuyama, Z. Shi, N. Fukatsu, N. Kurita // *Material Transactions*. – 2012. – V 53. – P. 973-979.
31. Le J. Catalytic Methane Sensor Using a Ni-CaZr_{0.9}In_{0.1}O₃ Cermet Electrode / J. Le, L.N. van Rij, J. Schoonmana // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2000. – V. 147. – P. 4345-4350.
32. Горелов В.П. Парциальные проводимости в перовскитах CaZr_{1-x}Sc_xO_{3-δ} (x= 0.03–0.20) в окислительной атмосфере / В.П. Горелов, В.Б. Балакирева, А.В. Кузьмин // *Физика твердого тела*. – 2016. –Т. 58. – С. 14-20.
33. Iwahara H. Prospect of hydrogen technology using proton-conducting ceramics / H. Iwahara, Y. Asakura, K. Katahira, M. Tanaka // *Solid State Ionics*. – 2004. – V. 168. – P. 299-310.
34. Lim D.-K. Partial Conductivities and Chemical Diffusivities of Mixed Protonic-Electronic Conducting CaZ_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} / 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.
35. Hwang S.C. The mixed ionic and electronic conductivity of CaZrO₃ with cation nonstoichiometry and oxygen partial pressure / S.C. Hwang, G.M. Choi // *Solid State Ionics*. –2008. –V. 179. –P. 1042-1045.
36. Prasanth C.S. Synthesis, characterization and microwave dielectric properties of nanocrystalline CaZrO₃ ceramics / C.S. Prasanth, H.P. Kumar, R. Pazhani, S. Solomon, J.K. Thomas // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – V. 464. – P. 306-309.

37. 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.
38. 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.
39. Wang C. A study of the solid electrolyte Y_2O_3 doped CaZrO_3 / C. Wang, X. Xu, H. Yu, Y. Wen, K. Zhao // *Solid States Ionics*. – 1988. – V. 28-30 – P. 542-545.
40. 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.
41. Yamaguchi S. Electronic transport properties and electronic structure of $\text{InO}_{1.5}$ -doped CaZrO_3 / S. Yamaguchi, K. Kobayashi, T. Higuchi, S. Shin, Y. Iguchi // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 136–137. – P. 305-311.
42. Kobayashi K. Electrical transport properties of calcium zirconate at high temperature / K. Kobayashi, S. Yamaguchi, Y. Iguchi // *Solid State Ionics*. – 1998. – V. 108. – P. 355-362.
43. Dudek M. Some observations on synthesis and electrolytic properties of nonstoichiometric calcium zirconate / M. Dudek, E. Drożdż // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. – 475. – P. 846-854.
44. Hwang S. The effect of cation nonstoichiometry on electrical conductivity of acceptor-doped CaZrO_3 / S. Hwang, G. Choi // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177. – P. 3099-3103.
45. Hwang S.C. The effect of cation nonstoichiometry on the electrical conductivity of CaZrO_3 / S.C. Hwang, G.M. Choi // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2005. – V. 25. – P. 2609-2612.
46. Li H. Impedance behavior of excess CaO type non-stoichiometric $\text{Ca}_{1-x}\text{ZrO}_{3-d}$ perovskite ceramic / H. Li, X. Guo // *Current Applied Physics*. – 2013. – V. 13. – P. 500-504.
47. Bao J. Electromotive Force of the High-Temperature Concentration Cell Using Al-Doped CaZrO_3 as the Electrolyte / J. Bao, H. Ohno, Y. Okuyama, N. Fukatsu, N. Kurita // *Materials Transactions*. – 2013. – V. 53. – P. 752-759.
48. Дунюшкина Л.А. Влияние спекающей добавки Al_2O_3 на электропроводность протонного электролита $\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ / Л.А. Дунюшкина, А.Н. Мещерских, А.Ш. Халиуллина, В.Б. Балакирева, А.А. Панкратов // *Физика твердого тела*. – 2019. – Т. 61. – № 8. – С. 1506-1512.
49. 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.

50. Горелов В.П. Проводимость $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ($x=0.01-0.20$) 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.
51. Huang W. Preparation and ionic conduction of $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ceramics / W. Huang, Y. Li, H. Li, Y. Ding, B. Ma // Ceramics International. – 2016. – V. 42. – P. 13404-13410.
52. Han J. Electrical conductivity of fully densified nano $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ceramics prepared by a water-based gel precipitation method / J. Han, Z. Wen, J. Zhang, X. Wu, B. Lin // Solid State Ionics. – 2009. – V. 180. – P. 154-159.
53. 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.
54. 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.
55. Shima D. The influence of cation non-stoichiometry on the properties of undoped and gadolinia-doped barium cerate / D. Shima, S.M. Haile // Solid State Ionics. – 1997. – V. 97. – P. 443-455.
56. Kennedy B.J. High-temperature phase transitions in SrZrO_3 / B.J. Kennedy, C.J. Howard // Physical review B. – 1999. – V. 59. – №. 6. – P. 4023-4027.
57. Эварестов Р.А. Расчеты электронной структуры кристаллического SrZrO_3 методом функционала плотности в приближении ЛКАО / Р.А. Эварестов, А.В. Бандура, В.Е. Александров // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47. – № 12. – С. 2157-2165.
58. Sinha M.M. Phonon properties of protonic conductor SrZrO_3 in cubic phase / Sinha M.M., Sharma A. // Physica B. – 2009. – V. 404. – P. 1187-1189.
59. Vassen R. Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings / R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stöver // Journal of the American Ceramic Society. – 2000. – V. 83. №. 8. – P. 2023-2028.
60. Tang C. Joint experiment and theory to study the band structure of SrZrO_3 in orthorhombic phase / C. Tang, X. Lu, F. Huang, M. Cai, X. Wu, R. Pen, J. Zhu // Solid State Communications. – 2009. – V. 149. – P. 2250-2253.
61. Yugami H. Fabrication of SrMO_3 , ($M = \text{Ce}$ and Zr) thin films and $\text{SrCeO}_3/\text{SrZrO}_3$ superlattices by laser ablation / H. Yugami, H. Naito, H. Arashi // Applied Surface Science. – 1997. – V. s113-114. – P. 222-226.

62. Kajiyoshi K. Hydrothermal and electrochemical growth of complex oxide thin films for electronic devices / K. Kajiyoshi, K. Yanagisawa, M. Yoshimura // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2006. – V. 26. – P. 605-611.
63. Arab Pour Yazdi M. Comparison of Structural and Electrical Properties of Strontium Zirconate Pellets and Thin Films / M. Arab Pour Yazdi, P. Briois, S. Georges, A.L. Shaula, A. Cavaleiro, A. Billard // *ECS Transactions*. – 2009. – V. 25. – P. 1775-1783.
64. Zhu W. Preparation and Characterizations of High-K (Ca, Sr)ZrO₃ Gate Dielectric Thin Films by Sol-Gel Technology / W. Zhu, T. Yu, C.H. Chen, X.F. Chen, R.G. Krishnan // *Integrated Ferroelectrics*. . – 2004. – V. 61. – P. 25-35.
65. 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.
66. Labrincha J.A. Protonic and oxygen-ion conduction in SrZrO₃-based materials / J.A. Labrincha, F.M.B. Marques, J.R. Frade // *Journal of materials science*. – 1995. – V. 30. – P. 2785-2792.
67. Huang H.H. Protonic conduction in the single crystals of Y-doped SrZrO₃ / H.H. Huang, M. Ishigame // *Solid State Ionics*. – 1991. – V. 47. – P. 251-255.
68. Higuchi T. Protonic Conduction in the Single Crystals of SrZr_{0.95}M_{0.05}O₃ (M=Y, Sc, Yb, Er) / T. Higuchi, T. Tsukamoto, N. Sata, K. Hiramoto, M. Ishigame, S. Shin // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2001. – V. 40. – № 6A. – P. 4162-4163.
69. Dai L. Pressure-induced phase-transition and improvement of the microdielectric properties in yttrium-doped SrZrO₃ / L. Dai, L. Wu, H. Li, H. Hu, Y. Zhuang, K. Liu // *A Europhysics Letters*. – 2016. – V. 114. – P. 56003.
70. Горелов В.П. Водородосодержание в протонпроводящих перовскитах CaZr_{1-x}Sc_xO_{3-x/2} (x=0.0-0.02) / В.П. Горелов, В.Б. Выходец, Т.Е. Куренных, В.Б. Балакирева, А.В. Кузьмин, М.В. Ананьев // *Электрохимия*. – 2013. – Т. 49. – № 9. – С. 1021-1025.
71. Ferreira A.A. Transport properties of Sr(Zr,Y,Ti)O₃ compositions with improved sinterability / A.A. Ferreira, J.A. Labrincha, J.R. Frade // *Solid State Ionics*. – 1995. – V. 77. – P. 210-214.
72. Huang P. Electrical conduction of Y-doped strontium zirconate / P. Huang, A. Petric // *Journal of Materials Chemistry*. – 1995. – V. 5. – P. 53–56.
73. Bhavsar R.S. Heterogeneous catalysis on combustion synthesised SrZrO₃ / R.S. Bhavsar, R.H. Limsay, C.B. Talwatkar // *Indian Journal of Chemical Technology*. – 2012. – V. 19. – № 2. – P. 124-127.

74. Unemoto A. Hydrogen permeability and electrical properties in oxide composites / A. Unemoto, A. Kaimai, K. Sato, K. Yashiro, H. Matsumoto, J. Mizusaki, K. Amezawa, T. Kawada // *Solid State Ionics*. –2008. – V. 178. – P. 1663-1667.
75. Unemoto A. Electrical conduction and mass transport properties of $\text{SrZr}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ / A. Unemoto, A. Kaimai, K. Sato, N. Kitamura, K. Yashiro, H. Matsumoto, J. Mizusaki, K. Amezawa, T. Kawada // *Solid State Ionics*. –2010. –V. 181. –P. 868-873.
76. Sakai T. High performance of electroless-plated platinum electrode for electrochemical hydrogen pumps using strontium-zirconate-based proton conductors / T. Sakai, H. Matsumoto, T. Kudo, R. Yamamoto, E. Niwa, S. Okada, S. Hashimoto, K. Sasaki, T. Ishihara // *Electrochimica Acta*. –2008. –V. 53. – P. 8172-8177.
77. Gharbage B. Protonic Conduction in $\text{Sr}_{1-y}(\text{Zr}_{1-x}\text{Dy}_x)\text{O}_{3-\delta}$ Ceramics // B. Gharbage, F.M.B. Marque, J.R. Frade // *Journal of the European Ceramic Society*. –1996. –V. 16. – P. 1149-1156.
78. Ropp R.C. Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds / R.C. Ropp // Elsevier: – Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo. – 2013. – 1187 p.
79. Parida S. Structural refinement, optical and microwave dielectric properties of BaZrO_3 / S. Parida, S.K. Rout, L.S. Cavalcante, E. Sinha, M. Siu Li, V.Subraminian, N. Gupta, V.R. Gupta, J.A. Varela, E. Longo // *Ceramics International*. – 2012. – V. 38. – P. 2129-2138.
80. Pandit S.S. High-temperature ionic and electronic conduction in zirconate and hafnate compounds / S.S. Pandit, A. Weyl, D. Janke // *Solid State Ionics*. – 1994. – V. 69. – P. 93-99
81. Kochetova N. Recent activity in the development of proton-conducting oxides for high-temperature applications / N. Kochetova, I. Animitsa, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – P. 73222-73268.
82. Saini D.S. Electrical properties of BaZrO_3 Ceramic Synthesized by a Flash Pyrolysis Process / D.S. Saini, D. Bhattacharya // *AIP Conference Proceedings*. – 2016. – V. 1724. – P. 020104-1- 020104-8.
83. Nomura K. Transport properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ perovskite / K. Nomura, H. Kageyama // *Solid State Ionics*. – 2007. – V. 178. – P. 661-665.
84. Балакирева В.Б. Синтез и электрофизические свойства протонных твердых электролитов на основе BaZrO_3 / В.Б. Балакирева, В.П. Горелов, В.П. Брусенцов, Ю.Н. Клещев // *Неорганические материалы*. – 2001. – Т. 37. – С. 636-640.

85. Shirpour M. Dopant Segregation and Space Charge Effects in Proton-Conducting BaZrO₃ Perovskites / M. Shirpour, B. Rahmati, W. Sigle, P.A. van Aken, R. Merkle, J. Maier // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – P. 2453-2461.
86. Iguchi F. Proton transport properties at the grain boundary of barium zirconate based proton conductors for intermediate temperature operating SOFC / F. Iguchi, N. Sata, H. Yugami // *Journal of Materials Chemistry*. – 2010. – V. 20. – P. 6265-6270.
87. Sazinas R. ¹³⁴Ba diffusion in polycrystalline BaMO₃ (M = Ti, Zr, Ce) / Sazinas R., Sakaguchi I., Einarsrud M.-A., Grande T. // *AIP Advances*. – 2017. – V. 7. – P. 115024-1–115024-7.
88. Norby T. Advances in Proton Ceramic Fuel Cells, Steam Electrolyzers, and Dehydrogenation Reactors Based on Materials and Process Optimizations // *ECS Transactions*. – 2017. – V. 80. – P. 23-32.
89. Sazinas R. Surface reactivity and cation non-stoichiometry in BaZr_{1-x}Y_xO_{3-d} (x = 0–0.2) exposed to CO₂ at elevated temperature / R. Sazinas, M.F. Sunding, A. Thøgersen, I. Sakaguchi, T. Norby, T. Grande, J.M. Polfus // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – V. 7. – P. 3848-3856.
90. Slodczyk A. Combined bulk and surface analysis of the BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.16}Zn_{0.04}O_{3-δ} (BCZYZ) ceramic proton-conducting electrolyte / A. Slodczyk, M.D. Sharp, S. Upasen, Ph. Colomban, J. Kilner // *Solid State Ionics*. – 2014. – V. 262. – P. 870-874.
91. Yaroslavtsev A.B. Solid electrolytes: main prospects of research and development. / A.B. Yaroslavtsev // *Russ Chem Rev*. – 2016. – V 85. – P. 1255-1276.
92. Kek D. Electrical and microstructural investigations of cermet anode/YSZ thin film systems / D. Kek, P. Panjan, E. Wanzenberg, J. Jamnik // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2001. – V.21. – P. 1861–1865.
93. Nandasiri M.I. State-of-the-art thin film electrolytes for solid oxide fuel cells / Nandasiri M.I., Thevuthasan S. // *Thin Film Structures in Energy Applications* / Ed. by Babu Krishna Moorthy S. – Springer International Publishing, 2015. – P. 167-214.
94. Патент РФ 2013125264/07, 30.05.2013 Богданович Н.М., Береснев С.Н., Кузин Б.Л., Осинкин Д.А., Бронин Д.И. Способ получения твердооксидного топливного элемента с двухслойным несущим катодом // Патент России № 2523693. 2013. Бюл. № 20.
95. Nédélec R. Dense yttria-stabilised zirconia electrolyte layers for SOFC by reactive magnetron sputtering / R. Nédélec, S. Uhlenbruck, D. Sebold, V.A.C. Haanappel, H.- P. Buchkremer, D. Stöver // *Journal of Power Sources*. – 2012. – V. 205. – P. 157-163.

96. Дунюшкина Л.А. Введение в методы получения плёночных электролитов для твёрдооксидных топливных элементов. / Л.А. Дунюшкина – Екатеринбург: УрО РАН, 2015. – 128 с.
97. Hidalgo H. Yttria-stabilized zirconia thin films deposited by pulsed-laser deposition and magnetron sputtering / H. Hidalgo, E. Reguzina, E. Millon, A-L. Thomann, J. Mathias, C. Boulmer-Leborgne, T. Sauvage, P. Brault // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – V. 205. – P. 4495-4499.
98. Beckers L. Epitaxial growth of Y-doped SrZrO₃ films on MgO by pulsed laser deposition / L. Beckers, F. Sanches, J. Schubert, W. Zander, Ch. Buchal // *J. Appl. Phys.* – 1999. – V. 79. – P. 3337-3339.
99. Laukaitis G. Formation of samarium doped ceria thin films / G. Laukaitis, J. Dudonis, D. Virbukas, D. Milčius // *Lithuanian Journal of Physics*. – 2009. – V. 49. – P. 75-80.
100. Heiroth S. Yttria-stabilized zirconia thin films by pulsed laser deposition: Microstructural and compositional control / S. Heiroth, T. Lippert, A. Wokaun, M. Döbeli, J.L.M. Rupp, B. Scherrer, L.J. Gauckler // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2010. – V. 30. – P. 489-495.
101. 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.
102. Sochugov N.S. An ion-plasma technique for formation of anode-supported thin electrolyte films for IT-SOFC applications / N.S. Sochugov, A.A. Soloviev, A.V. Shipilova, V.P. Rotshtein // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36. – P. 5550-5556.
103. Соловьев А.А. Среднетемпературные твердооксидные топливные элементы с тонкопленочным ZrO₂:Y₂O₃ электролитом / А.А. Соловьев, Н.С. Сочугов, А.В. Шипилова, К.Б. Ефимова, А.Е. Тумашевская // *Электрохимия*. – 2011. – Т. 47. – № 4. – С. 524-533.
104. Meepho M. Preparation of NiO–YSZ substrate for electrophoretic deposition of thin YSZ film / M. Meepho, D. Wattanasiriwech, S. Wattanasiriwech, P. Aungkavattana // *Energy Procedia*. – 2013. – V. 34. – P. 714-720.
105. Jia L. Preparation of YSZ film by EPD and its application in SOFCs / L. Jia, Z. Lü, X. Huang, Z. Liu, K. Chen, X. Sha, G. Li, W. Su // *Journal of alloys and compounds*. – 2006. – V. 424. – P. 299-303.

106. Ishihara T. Electrophoretic Deposition of Y_2O_3 -Stabilized ZrO_2 Electrolyte Films in Solid Oxide Fuel Cells / T. Ishihara, K. Sato, Y. Takita // Journal of the American Ceramic Society. – 1996. – V. 79. – P. 913-919.
107. Besra L. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD) / L. Besra, M. Liu // Progress in Materials Science. – 2007. – V. 52. – P. 1-61.
108. Besra L. Preparation of NiO–YSZ/YSZ Bi-layers for solid oxide fuel cells by electrophoretic deposition / L. Besra, S. Zha, M. Liu // Journal of Power Sources. – 2006. – V. 160. – P. 207-214.
109. Joo J.H. Electrical conductivity of YSZ film grown by pulsed laser deposition / J.H. Joo, G.M. Choi // Solid State Ionics. – 2006. – V. 177. – P. 1053-1057.
110. Sahu N. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review / N. Sahu, B. Parija, S. Panigrahi // Indian Journal of Physics. – 2009. – V. 83. – № 4. – P. 493-502.
111. Scriven L.E. Physics and applications of dip-coating and spin-coating // Better Ceramics through Chemistry III / Eds.: C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich. – Pittsburgh: Materials Research Society, 1988. – P. 717-729.
112. Куимов В.М. Электрохимические характеристики топливных ячеек с пленочным электролитом $CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ на несущем никель-керметном аноде / В.М. Куимов, А.Ш. Халиуллина, А.А. Панкратов, Б.Д. Антонов, Л.А. Дунюшкина // Электрохимия. – 2019. Т. 55. – С. 864–872.
113. Xia C. Preparation of yttria stabilized zirconia membranes on porous substrates by a dip-coating process / C. Xia, S. Zha, W. Yang, R. Peng, D. Peng, G. Meng // Solid State Ionics. – 2000. – V. 133. – P. 287-294.
114. Yu T. Fabrication and characterization of perovskite $CaZrO_3$ oxide thin films / T. Yu, C.H. Chen, X.F. Chen, W. Zhu, R.G. Krishnan // Ceramics International. – 2004. – V. 30. – P. 1279-1282.
115. Dunyushkina L.A. The across-plane conductivity and microstructure of $SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ thin films / L.A. Dunyushkina, S.V. Smirnov, S.V. Plaksin, V.M. Kuimov, V.P. Gorelov // Ionics. – 2013. – V. 19 – P. 1715-1722.
116. Hansch R. Screen printing of sol–gel-derived electrolytes for solid oxide fuel cell (SOFC) application / R. Hansch, M. Chowdhury, N. Menzler // Ceramics International. – 2009. – V. 35. – P. 803-811.
117. Skofic I.K. CeO_2 thin films obtained by sol–gel deposition and annealed in air or argon / I.K. Skofic, S. Sturm, M. Ceh, N. Bukovec // Thin Solid Films. – 2002. – V. 422. – P. 170-175.

118. Kosacki I. Electrical conductivity of nanocrystalline ceria and zirconia thin Films / I. Kosacki, T. Suzuki, V. Petrovsky, H.U. Anderson // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 136–137. –P. 1225–1233.
119. Халиуллина А.Ш. Получение пленочного электролита на основе цирконата кальция на пористом электроде химическим жидкофазным методом / А.Ш. Халиуллина, Л.А. Дунюшкина // *Журнал прикладной химии*. – 2017. – Т. 10. – В. 10. – С. 1359–1364.
120. 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.
121. Kosacki I. Microstructure – Property relationships in nanocrystalline oxide thin films / I. Kosacki, H.U. Anderson // *Ionics*. – 2000. – V. 6. – P. 294-311.
122. Yu T. Preparation and characterization of sol-gel derived CaZrO_3 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.
123. Халиуллина А.Ш. Влияние характеристик раствора на морфологию пленочного электролита на основе SrZrO_3 при химическом растворном осаждении / А.Ш. Халиуллина, А.А. Панкратов, Л.А. Дунюшкина // *Журнал прикладной химии*. – 2018. – Т. 91. – С. 1132-1138.
124. Nguyen T.L. Fabrication and Characterization of Anode-Supported Tubular SOFCs with Zirconia-Based Electrolyte for Reduced Temperature Operation / T.L. Nguyen, T. Honda, T. Kato, Y. Iimura, K. Kato, A. Negishi, K. Nozaki, M. Shiono, A. Kobayashi, K. Hosoda, Z.F. Cai, M. Dokiya // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2004. – V. 151. – P. 1230-1235.
125. Rotureau D. Development of a planar SOFC device using screen-printing technology / D. Rotureau, J.P. Viricelle, C. Pijolat, N. Caillol, M. Pijolat // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2005. – V. 25. – P. 2633-2636.
126. Kuwata N. Structural and electrical properties of $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ superlattices / N. Kuwata, N. Sata, S. Saito, T. Tsurui, H. Yugami // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177 – P. 2347-2351.
127. Dunyushkina L.A. Synthesis and Properties of CaZrO_3 Films on YSZ Electrolyte Surface / L.A. Dunyushkina, S.V. Plaksin, A.A. Pankratov, L.A. Kuz'mina, V.M. Kuimov, V. P. Gorelov // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2011. – V. 47. – P. 1274-1280.

128. 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.
129. Dunyushkina L.A. Impedance Study of the Conductivity of Solid Oxide Electrolyte Films $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ / L.A. Dunyushkina // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2018. – V. 54. – P. 243-250.
130. Kwon O.H. Electrical conductivity of thick film YSZ / O.H. Kwon, G.M. Choi // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177. – P. 3057-3062.
131. Севастьянов Е.Ю. Влияние добавок Pt, Pd, Au на поверхности и в объеме тонких пленок диоксида олова на электрические и газочувствительные свойства / Е.Ю. Севастьянов, Н.К. Максимова, В.А. Новиков, Ф.В. Рудов, Н.В. Сергейченко, Е.В. Черников // *Физика и техника полупроводников*. – 2012. – Т. 46. – P. 820-828.
132. Zhang G. Effect of particle size and dopant on properties of SnO₂-based 2 gas sensors / G. Zhang, M. Liu // *Sensors and Actuators B Chemical*. – 2000. – V. 69. – P. 144-152.
133. Френкель Я.И. Собрание избранных трудов. Т. 3 / Я.И. Френкель. – Москва; Ленинград: Изд-во АН СССР, 1959. – 463 с.
134. Kliewer K.L. Space charge in ionic crystals. I. General approach with application to NaCl / K.L. Kliewer, J.S. Koehler // *Physical review journals archive*. – 1965. – V. 140. – P. 1226-1240.
135. 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.
136. 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. Bućko // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2010. – V. 14. – P. 565–570.
137. Oda A. Proton Conduction of $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering / A. Oda, T. Okumura, T. Higuchi // *ESC Transactions*. – 2013. – V. 57. – P. 1019-1023.
138. Gharbage B. Protonic Conduction in Substoichiometric SrZrO₃-based Ceramics / B. Gharbage, F.M.B. Marques and J.R. Frade // *Ionics*. – 1995. – V. 1. – P. 443-447.
139. Hondo D. Study of proton-conducting oxides by artificial modulation of dopant distribution / D. Hondo, T. Tsurui, N. Kuwata, N. Sata, F. Iguchi, H. Yugami // *Solid State Ionics*. – 2007. – V. 178. P. 685-690.

140. Müller J. A conductivity and thermal gravimetric analysis of a Y-doped SrZrO₃ single crystal / J. Müller, K.D. Kreuer, J. Maier, S. Matsuo, M. Ishigame // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 97. – P. 421-427.
141. Патент РФ 2009137152/07, 07.10.2009 Сочугов Н.С., Ковшаров Н.Ф., Соловьев А. А., Шипилова А.В. Способ изготовления твердооксидных топливных элементов // Патент России № 2401483. 2009. Бюл. № 28.
142. Iwahara H. Proton conduction in sintered oxides based BaCeO₃ / H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono, K. Ogaki / *Journal of The Electrochemical Society*. – 1988. – V. 135. – P. 529-533.
143. Shimura T. Protonic and oxide-ionic conduction in Sr_{m+1}(Ti_{1-x}In_x)_mO_{3m+1-α} (m=1, 2 and ∞) at high temperature / T. Shimura, K. Suzuki, H. Iwahara // *Solid State Ionics*. – 1998. – V. 113-115. – P. 355-361.
144. 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.
145. 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.
146. 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.
147. 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.
148. Дунюшкина Л.А. Электродные материалы для твёрдооксидных топливных элементов с протонпроводящим электролитом на основе CaZrO₃ / 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.
149. Куимов, В.М. Гетеросистема «пленочный электролит CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}/ композитный электрод»: взаимодействие и свойства: дис....канд. хим. наук: 02.00.05 / Куимов Владимир Михайлович. – Екатеринбург, 2018. – 146 с.

150. 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.
151. Adler S.B. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes / S.B. Adler // Chemical Reviews. – 2004. – V. 104. – P. 4791-4843.
152. ten Donkelaar S.F.P. High-temperature compressive creep behaviour of perovskite-type oxides $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ / S.F.P. ten Donkelaar, V. Stournari, J. Malzbender, A. Nijmeijer, H.J.M. Bouwmeester // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – V. 35. – P. 4203-4209.
153. Ma Q. Electrochemical performance and stability of electrolyte-supported solid oxide fuel cells based on Y-substituted SrTiO_3 ceramic anodes / Q. Ma, B. Iwanschitz, E. Dashjav, A. Mai, F. Tietz, H. Buchkremer // Solid State Ionics. – 2014. – V. 262. – P. 465-468.
154. Q.X. Fu. An efficient ceramic-based anode for solid oxide fuel cells / Q.X. Fu, F. Tietz, D. Sebold, S.W. Tao, J.T.S. Irvine // J Power Sources. – 2007. – V. 171. – P. 663-669.
155. Шкерин С.Н. Дилатометрическое исследование ферротитаната стронция и алюмината кальция / С.Н. Шкерин, А.С. Толкачева, В.Р. Хрустов, А.В. Кузьмин Дилатометрическое исследование ферротитаната стронция и алюмината кальция // Неорганические материалы. – 2016. – Т.52. №1. – С. 31-34.
156. Гаврилюк А.Л. О применении метода регуляризации тихонова для вычисления функции распределения времен релаксации в импедансной спектроскопии / А.Л. Гаврилюк, Д.А. Осинкин, Д.И. Бронин // Электрохимия. – 2017. – Т.53. – №6. – С. 651-665.
157. Howard C.J. The structural phase transitions in strontium zirconate revisited / C.J. Howard, K.S. Knight, B.J. Kennedy, E.H. Kisi // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2000. – V. 12. – P. L677-L683.
158. 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.
159. Патент РФ №2014148004/07, 27.11.2014. Горелов В.П., Строева А.Ю., Кузьмин А.В., Дунюшкина Л.А., Плеханов М.С. Способ получения тонкоплёночного твердого электролита для электрохимических устройств // Патент России № 2570509. 2015. Бюл. № 34.

160. 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.
161. Chen C.-T. Thermionic emission of protons across a grain boundary in 5 mol% Y-doped SrZrO₃, a hydrogen pump / C.-T. Chen, S.K. Kim, M. Ibbotson, A. Yeung, S. Kim // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – V. 37. – P. 12432-12437.
162. Dunyushkina L. Effect of A-Site Nonstoichiometry on Defect Chemistry and Electrical Conductivity of Undoped and Y-Doped SrZrO₃ / L. Dunyushkina, A. Khaliullina, A. Meshcherskikh, A. Pankratov, D. Osinkin // Materials. 2019. – V. 12. – P. 1258.
163. Yamazaki Y. Cation non-stoichiometry in yttrium-doped barium zirconate: phase behavior, microstructure, and proton conductivity / Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez, S.M. Haile // Journal of Materials Chemistry. – 2010. – V. 20. – P. 8158-8166.
164. Han D. Dopant site occupancy and chemical expansion in rare earth-doped barium zirconate / D. Han, K. Shinoda, T. Uda // Journal of the American Ceramic Society. – 2013. – V. 97. – P. 643-650.
165. Weston L. Acceptor doping in the proton conductor SrZrO₃ / L. Weston, A. Janotti, X.Y. Cui, C. Stampfl, C.G. Van de Walle // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2017. – V. 19. – P. 11485-11491.
166. Omata T. Infrared study of high temperature proton conducting Sr(Zr_{0.95}M_{0.05}^{III})O_{3-δ}; formation of M^{III}O₆-cluster depends on dopant species / T. Omata, Y. Noguchi, S. Otsuka-Yao-Matsuo // Solid State Ionics. – 2005. – V. 176. – P. 2941-2944.
167. Lyagaeva J. Improved ceramic and electrical properties of CaZrO₃-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.
168. Heras-Juaristi G. Effect of sintering conditions on the electrical-transport properties of the SrZrO₃-based protonic ceramic electrolyser membrane / G. Heras-Juaristi, D. Perez-Coll, G.C. Mather // Journal of Power Sources. – 2016. – V. – 331. – P. – 435-444.
169. Liu M. Effect of interfacial resistance on determination of transport properties of mixed-conducting electrolytes / M. Liu, H. Hu // Journal of The Electrochemical Society. – 1996. – V. 143. – P. L109-L112.

170. Kreuer K.D. Strategies in the development of proton conducting oxides for fuel cell applications in ionic and mixed conducting ceramics / K.D. Kreuer // Electrochemical Society. – 1998. – V. PV 97-24. – P. 17-27.