

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ  
ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

УДК 544.6.018.42-16

ФОРМИРОВАНИЕ ОДНО- И ДВУХСЛОЙНОГО ТВЕРДОГО  
ЭЛЕКТРОЛИТА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА НА  
МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ СЕРЕБРОМ ИЛИ ПЛАТИНОЙ АНОДНЫХ  
ПОДЛОЖКАХ

© 2022 г. Е. Г. Калинина<sup>a,b,\*</sup>, Е. Ю. Пикалова<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup>Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

<sup>b</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

<sup>c</sup>Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук,  
Екатеринбург, Россия

\*e-mail: jelen456@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.02.2022 г.

После доработки 30.05.2022 г.

Принята к публикации 01.06.2022 г.

Рассмотрены возможности метода электрофоретического осаждения (ЭФО) одно- и двухслойного пленочного электролита на основе материалов  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (SDC) и  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_3$  (BCSCuO) на пористой анодной подложке NiO–SDC, актуальной в технологии создания твердооксидных топливных элементов. Для создания электрической проводимости анода-подложки впервые предложен метод инфильтрации в ее пористую структуру водного раствора нитрата серебра с последующим центрифугированием и отжигом. Проведено сравнение предложенного метода с методом металлизации поверхности анода путем нанесения суспензии порошка мелкодисперсной платины. Для реализации метода ЭФО исследована дисперсность частиц SDC и BCSCuO в агрегативно устойчивых суспензиях. Показано влияние добавки йода в суспензии порошка BCSCuO на процесс осаждения. Металлизация анодной подложки слоем серебра может рассматриваться как вариант осуществления процесса ЭФО однослойных электролитов. Продемонстрировано формирование двухслойного электролита SDC/BCSCuO при однократной металлизации анода-подложки слоем платины. Установлено, что проводимость пленки SDC на анодной подложке с Pt-подслоем составляет 17 мСм/см при температуре 700°C с энергией активации проводимости равной 0.51 эВ.

**Ключевые слова:**  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{BaCeO}_3$ , двухслойный электролит, электрофоретическое осаждение (ЭФО), анодная подложка

**DOI:** 10.31857/S0044453722120147

В настоящее время разработка твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) направлена на снижение рабочей температуры до 600°C, что в свою очередь инициирует как поиск новых материалов функциональных слоев [1, 2], так и создание конструкций ячейки с тонкопленочным твердым электролитом на несущих пористых анодах, катодах, инертных или металлических подложках [3–7]. Переход к конструкции с тонкопленочным электролитом влечет за собой поиск недорогих и производительных методов их формирования, среди которых привлекает особое внимание технологически простой метод электрофоретического осаждения (ЭФО) [8–10], позволяющий с высокой скоростью (до 1 мкм в минуту) осаждавать покрытия на подложках различного состава, пористости, размера и любой формы. Основным требованием успешной ре-

ализации ЭФО является наличие проводимости подложки, на которую происходит осаждение электролитного покрытия [9]. Катодные подложки обладают высоким уровнем проводимости (10–100 См/см и более) при комнатной температуре, что обеспечивает непосредственное проведение ЭФО на их поверхности [11–13]. Однако, при низких температурах эксплуатации ТОТЭ, неблагоприятное влияние активационной поляризации катода на снижение мощности ТОТЭ увеличивается более существенно по сравнению с другими функциональными слоями [14–16]. Таким образом, несущая катодная подложка в значительной степени способствует снижению электрической кинетики и ухудшению производительности ячейки [17]. В этом смысле предпочтительнее использовать конструкции ТОТЭ с несущим пористым анодом, для формирования которого используют в ос-

новном керметы на основе твердого электролита и оксида никеля [18–21]. Однако непосредственное формирование плотного тонкослойного покрытия электролитного материала методом ЭФО на поверхности невосстановленного никель-керметного анода невозможно ввиду отсутствия поверхностной электрической проводимости [22]. В литературе упоминаются различные способы решения данной проблемы, а именно, предлагается создание на поверхности непроводящей подложки проводящего подслоя, например, графита [23, 24] или проводящего полимера – полипиррола [25, 26]. Также используют осаждение на керметных подложках с предварительным их восстановлением в атмосфере водорода [27, 28]. Другим вариантом выступает непосредственное ЭФО на поверхность анодных подложек с высокой пористостью до ~70% [29], в том числе с применением нанесения платины с противоположной стороны подложки [30]. Особенности осаждения на непроводящих анодных подложках рассмотрены в ряде обзоров [22, 31, 32]. Актуальным является также развитие метода осаждения на плотной непроводящей электролитной подложке для формирования барьерных слоев на основе допированного  $\text{CeO}_2$  для твердооксидных топливных элементов с  $\text{ZrO}_2$ -электролитами [33], формирование многослойных керамических (электролитных и со смешанной проводимостью) мембран [26, 34–37], формирование анодных и катодных слоев для топливных элементов различного типа [38–42].

Настоящая работа посвящена сравнительному исследованию применения метода электрофоретического осаждения тонкопленочного одно- и двухслойного твердого электролита на непроводящих анодных подложках при металлизации их поверхности слоем серебра или платины. Предложен вариант по созданию проводимости пористой непроводящей анодной подложки из никелевого кермета методом инфильтрации водного раствора нитрата серебра с последующим центрифугированием и отжигом для получения проводящего подслоя серебра, а также проведено сравнение с вариантом металлизации поверхности анодной подложки при модификации ее поверхности нанесением платинового подслоя на ее фронтальную поверхность, непосредственно под осаждаемую пленку. Рассмотрен вариант реализации ЭФО многослойного электролита.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтез и характеристика материалов

Порошок электролитного материала  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  (SDC) был синтезирован глицин-нитратным (г/н) методом с использованием органического топлива – смеси глицина и лимонной

кислоты. Для синтеза порошка SDC использовались следующие исходные реагенты:  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9 мас. %),  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.0 мас. %), глицин и лимонная кислота. Соли нитрата церия и самария растворяли в дистиллированной воде, полученные растворы смешивали, а затем добавляли необходимое количество глицина и лимонной кислоты (1.4 моль смеси топлива (0.6 глицина:0.8 лимонной кислоты) на 1 моль смешанного оксида) и перемешивали до полного растворения. Реакционный раствор нагревали до образования ксерогеля и его последующего воспламенения. Полученный порошок прокаливали на воздухе при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 5 ч. Удельная поверхность порошка SDC, определенная методом БЭТ (СОРБИ N 4.1, Meta, Россия), составляла  $12 \text{ м}^2/\text{г}$ . Согласно данным РФА (дифрактометр Rigaku D/MAX-2200VL/PC, Япония), образец порошка SDC был однофазным, имел кубическую структуру с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$  (225) с параметром решетки  $a = 5.4305(1) \text{ \AA}$ .

В качестве исходных компонентов для синтеза электролита  $\text{BaCe}_{0,8}\text{Sm}_{0,19}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_3$  использовали  $\text{BaCO}_3$  (99.2 мас. %),  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9 мас. %),  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.0 мас. %) и  $\text{CuO}$  (99.0 мас. %). К порошкам, взятых в стехиометрическом количестве, добавляли лимонную кислоту и глицерин в мольном соотношении – сумма катионов металлов : лимонная кислота : глицерин = 1 : 0.5 : 1.5. В смесь исходных материалов и органических веществ добавляли небольшое количество дистиллированной воды, сосуд с раствором выдерживали при  $80^\circ\text{C}$  до полного растворения солей. После этого по каплям добавляли 10%-ный раствор аммиака до тех пор, пока среда раствора не становилась слабокислой или нейтральной (pH 6–7). Затем раствор выпаривали при температуре  $200^\circ\text{C}$ , в процессе чего последовательно происходило образование вязкого раствора, образование гелеобразной массы, ее воспламенение с получением высокодисперсного порошка. Полученные порошки перетирали в агатовой ступке в среде ацетона в течение 40 мин. После этого проводили двухстадийный обжиг при  $1050^\circ\text{C}$  (5 ч) и при  $1150^\circ\text{C}$  (5 ч) со скоростью нагрева и охлаждения  $5 \text{ К/мин}$ . Удельная поверхность порошка  $\text{BCSCuO}$  составила  $6.3 \text{ м}^2/\text{г}$ . По данным РФА, полученный порошковый материал  $\text{BCSCuO}$  был однофазным, с орторомбической структурой (пространственная группа  $Pnma$  (62)) и параметрами решетки равными  $a = 6.2305(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.8010(14) \text{ \AA}$  и  $c = 6.2268(11) \text{ \AA}$ .

Исследования морфологии порошков SDC и  $\text{BCSCuO}$ , проведенные методом СЭМ (сканирующий электронный микроскоп JSM-6390 LA, JEOL, Япония), показали, что порошки имеют практически одинаковый размер нерегулярных агрегатов

~2–4 мкм, состоящих из плотно связанных более мелких частиц. Однако порошок SDC имеет более развитую поверхность агрегатов частиц, что подтверждается значением удельной поверхности.

Для изготовления пористых анодных подложек порошок электролита SDC прокаливали при температуре 1100°C в течение 5 ч, чтобы снизить его удельную поверхность до значения 1.2 м<sup>2</sup>/г. Порошки NiO (98.4 мас. %) и электролита SDC смешивали в соотношении 56/44 мас. % с добавлением в качестве связующего поливинилбутирала (ПВБ), затем порошки были спрессованы одноосным полусухим прессованием при давлении 300 МПа. В работе использовали две партии пористых анодных подложек NiO–SDC (56/44 мас. %), отличающихся температурой спекания (печь Nabertherm LHT-04/18, Германия, скорость нагрева/охлаждения 150 К/ч): первая партия была спечена при температуре 1400°C, 2 ч на воздухе (пористость ~30%, определяли путем взвешивания и измерения геометрических размеров); вторая партия была спечена при температуре 1300°C, 2 ч на воздухе (пористость ~40%). Вторая партия анодных подложек была применена для инфльтрации водного раствора нитрата серебра для создания электрической проводимости. Спеченные анодные подложки полировали с помощью алмазного шлифовального круга, а затем обрабатывали в ультразвуковой ванне в изопропиловом спирте для очистки поверхности и отжигали при температуре 900°C в течение 1 ч.

#### *Электрофоретическое осаждение*

Для приготовления суспензий на основе электролитных материалов была выбрана смешанная дисперсионная среда изопропанол/ацетилацетон в соотношении 70/30 об. %. Суспензии на основе SDC и BCSCuO с концентрацией 10 г/л готовили по точной навеске порошков и обрабатывали ультразвуком (ультразвуковая ванна УЗВ-13/150-ТН, Россия) в течение 5–125 мин при температуре 25°C. В суспензию на основе порошка BCSCuO был добавлен молекулярный йод, концентрацией 0.4 г/л. Молекулярный йод был добавлен в суспензию в качестве зарядного агента, поскольку данная добавка способствует образованию положительного заряда на частицах в суспензии, увеличивает значение силы тока во время осаждения и следовательно повышает его эффективность [9, 43, 44].

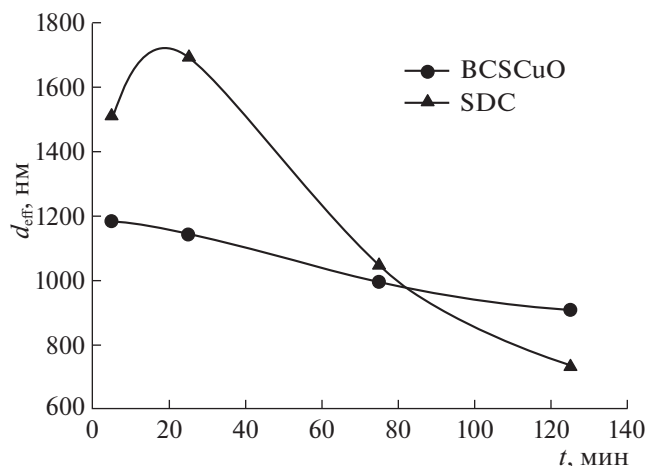
Для исследования дисперсного состава методом динамического рассеяния света (ДРС) были приготовлены суспензии SDC и BCSCuO с концентрацией 1 г/л. Дисперсный состав и распределение частиц по размерам в суспензиях изучали с помощью анализатора размера частиц ZetaPlus (Brookhaven Instruments Corporation, Нью-Йорк, США). Электрокинетический дзета-потенциал и

pH в суспензиях измеряли электроакустическим методом с использованием анализатора DT-300 (Dispersion Technology, США). Микроструктуру покрытий исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390 LA (JEOL, Япония).

Электрофоретическое осаждение однослойных SDC и двухслойных SDC/BCSCuO покрытий на пористых анодных подложках NiO–SDC выполняли на специализированной компьютеризированной установке (ИЭФ УрО РАН), обеспечивающей режим постоянства напряжения. Катодом служила пористая анодная подложка NiO–SDC диаметром 13 мм, в качестве анода использовали диск из нержавеющей стали аналогичного размера, расстояние между электродами составляло 10 мм.

#### *Электрические свойства*

Для исследования электрических свойств пленки SDC-электролита, нанесенного на керамическую подложку NiO–SDC с Pt-подслоем, на обе стороны полученного образца наносили симметрично Pt коллекторы, которые припекали при температуре 1000°C, 1 ч. Для уменьшения поляризации электродов они были активированы водными растворами Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Pt коллектор-электрод с катодной стороны) и Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Pt коллектор со стороны анода), как описано в [45]. Полученный образец приклеивали при помощи высокотемпературного клея (температура плавления 960°C) на торец трубки из стабилизированного диоксида циркония (YSZ). Измерения проводили на лабораторной автоматизированной установке (ИБТЭ УрО РАН), оборудованной прецизионным параметрическим анализатором Keysight B2901A Precision Source/Measure Unit (SMU) (США) и потенциостатом/гальваностатом PARSTAT 3000A (США), управление которыми в процессе измерений осуществлялось программой, написанной в LabVIEW. Подробная схема ячейки приведена в работе [46]. Восстановление несущего анода NiO–SDC осуществляли при температуре 650°C, постепенно замещая воздух в анодном канале аргоном, а затем смесью Ag + 10 об. % H<sub>2</sub>. Во время измерений воздух подавался со скоростью 7.5 л/ч со стороны пленки SDC (внутри трубки YSZ с приклеенным образцом), со стороны анода подавалась смесь Ag + 10 об. % H<sub>2</sub> со скоростью 5 л/ч, расход газов контролировали при помощи расходомера Eltochpribor RRG-12 (Россия). Для сравнения значений электропроводности пленки с объемными образцами (компактами), методом полусухого прессования со связующим ПВБ изготавливали образец из исходного SDC (диск толщиной 1 мм и 10 мм в диаметре). Спекание SDC компакта проводили при температуре 1350°C (10 ч). Для измерения электропроводности мето-



**Рис. 1.** Зависимости эффективного гидродинамического диаметра агрегатов в суспензиях порошков BCSCuO и SDC от времени непрерывной УЗО.

дом импедансной спектроскопии изготавливали симметричную ячейку, для чего на шлифованный и очищенный в ультразвуковой ванне диск наносили Ag-электроды и припекали при температуре 700°C, 2 ч. Для уменьшения поляризации электродов они были активированы водным раствором  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ . Измерения проводили в воздушной атмосфере с подачей воздуха 7.5 л/ч с использованием потенциостата/гальваностата PARSTAT 3000A в интервале частот от 4 МГц до 70 мГц, при амплитуде приложенного напряжения 30 мВ, 30 точек на декаду, в интервале температур 300–600°C.

Для оценки электропроводности SDC из спектров, полученных в описанных измерениях, выделяли сопротивление  $R_{hf}$ , включающее омическое сопротивление электролита и токоподводов. Использование четырехпроводной схемы подключения измерительной ячейки позволило свести значение омического сопротивления токоподводов к минимуму. Для детального анализа спектров, с целью проверки корректности определения  $R_{hf}$ , были использованы методы эквивалентных схем (ЕСМ) в программном пакете ZView и расчета функции распределения времен релаксации (DRT) в программном пакете ruDRT-tools методом регуляризации Тихонова с использованием типа функции Гауссиан [47]. Параметр регуляризации подбирался путем подгонки DRT функций измеренного и модельного спектров. При этом электропроводность электролита  $\sigma_{el}$  вычисляли по формуле:

$$\sigma_{el} = \frac{l}{R_{hf}S}, \quad (1)$$

где  $l$  – толщина электролита (SDC-пленки или SDC-диска),  $S$  – площадь симметричных электродов-коллекторов (Pt или Ag в измерениях на пленке и на компакте, соответственно).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Условия получения агрегативно устойчивых суспензий на основе электролитных материалов*

Методом динамического рассеяния света была проведена оценка дисперсности агрегатов частиц в суспензиях на основе микроразмерных порошков SDC и BCSCuO в смешанной дисперсионной среде изопропанол/ацетилацетон 70/30 об. %. На рис. 1 приведена зависимость эффективного гидродинамического диаметра агрегатов  $d_{eff}$  для суспензий порошков BCSCuO и SDC с концентрацией 1 г/л, в зависимости от времени ультразвуковой обработки (УЗО) с непрерывным охлаждением суспензии. Начальные значения  $d_{eff}$  для суспензий BCSCuO и SDC составили 1179 и 1503 нм, соответственно. После 25 мин УЗО  $d_{eff}$  увеличился для суспензии SDC и составил 1687 нм, однако при дальнейшем увеличении времени УЗО размер агрегатов уменьшался и после обработки ультразвуком в течение 125 мин  $d_{eff}$  снизился до 732 нм. Для суспензии порошка BCSCuO характерно плавное уменьшение  $d_{eff}$ , а именно после 125 мин УЗО размер агрегатов снизился и составил 900 нм.

Результаты определения фракционного состава для суспензий порошков BCSCuO и SDC представлены на рис. 2. Исходная суспензия порошка BCSCuO после 5 мин УЗО характеризовалась бимодальным распределением агрегатов по размерам: средний размер агрегатов крупной фракции и их доля составили 1372 нм (79%), мелкой фракции – 426 нм (21%). После УЗО в течение 125 мин распределение агрегатов стало мономодальным со средним размером агрегатов ~1058 нм (100%). Для суспензии порошка SDC наблюдалась иная картина: исходная суспензия после 5 мин УЗО характеризовалась мономодальным распределением со средним размером фракции агрегатов 755 нм (100%), после 125 мин УЗО произошло разделение на две фракции – крупная фракция со средним размером агрегатов 1662 нм (53%) и мелкая фракция со средним размером агрегатов 492 нм (47%).

Измерения дзета-потенциала в суспензиях порошков BCSCuO и SDC были проведены методом электроакустического анализа. Значения  $\zeta$ -потенциала и pH для суспензий BCSCuO и SDC составили +11 мВ (pH 4.3) и +13 мВ (pH 2.9), соответственно. Для полученных суспензий микроразмерных порошков характерна агрегативная устойчивость, что подтверждается стабильностью фракционного состава суспензий (рис. 2). Стоит отметить, что процесс ЭФО из базовой суспензии BCSCuO не происходил, поэтому в суспензию был добавлен молекулярный йод (концентрация 0.4 г/л). Значение дзета-потенциала в суспензии BCSCuO с йодом не изменилось и составило

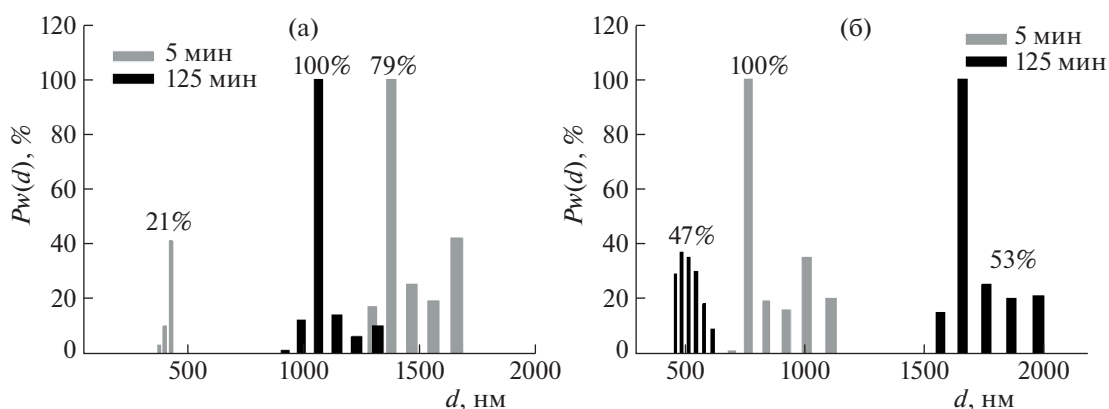


Рис. 2. Фракционный состав после ультразвуковой обработки в течение 5 и 125 мин в суспензиях: (а) BCSCuO; (б) SDC.  $P_w(d)$  представляет собой массовую долю (%) агрегатов диаметром  $d$ .

+11 мВ, однако pH сместился в более кислую сторону (pH 3.7). Такая тенденция была отмечена нами при исследовании суспензии на основе микроразмерного порошка церато-цирконата бария  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (BCZYbO) [43], где обсуждается механизм возможного влияния добавки йода на процесс ЭФО. Добавка йода в суспензию BCSCuO несколько снизила средний гидродинамический размер агрегатов до значения 871 нм, однако фракционный состав в суспензии все также характеризовался мономодальным распределением со средним значением фракции агрегатов 1153 нм. Полученные результаты исследования электрокинетических свойств и дисперсного состава суспензий порошков BCSCuO и SDC показывают их применимость для осуществления процесса ЭФО.

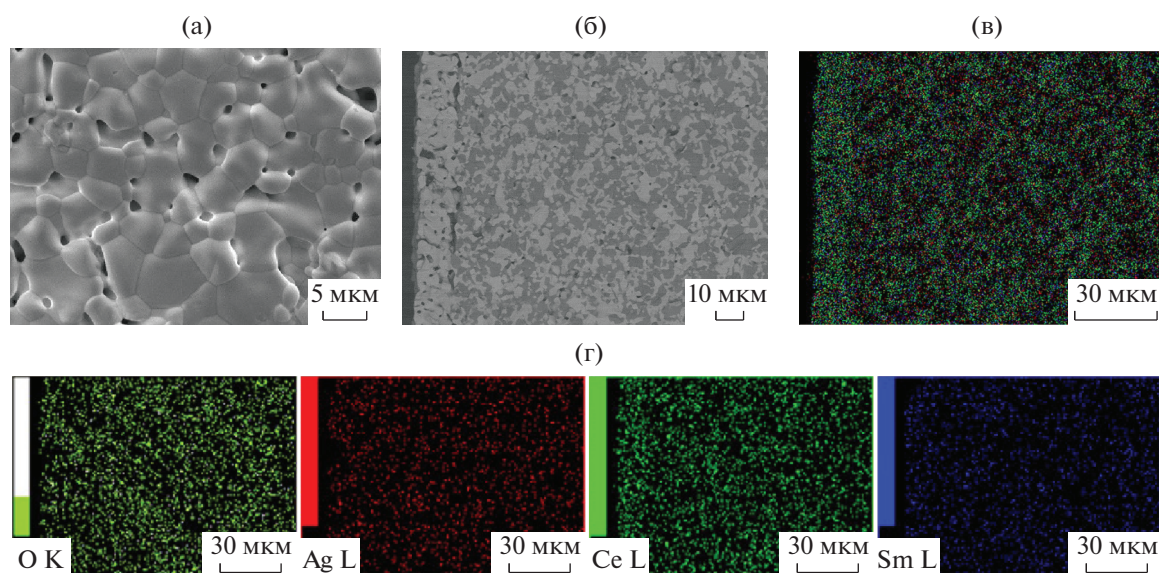
*Электрофоретическое осаждение пленок электролита SDC на пористых анодных подложках NiO–SDC с металлизацией их поверхности платиной или серебром*

Для проведения ЭФО слоя электролита SDC необходимо создать электрическую проводимость поверхности непроводящих анодных подложек NiO–SDC. Один из вариантов химической металлизации пористых непроводящих подложек допированного диоксида церия рассматривается в работе [48], в которой применен метод восстановления серебра из нитрата путем добавления органического восстановителя – декстрозы. В настоящей работе был исследован вариант металлизации поверхности анодной подложки серебром методом импрегнирования водного раствора нитрата серебра с концентрацией 500 г/л в пористую структуру анода-подложки с последующим центрифугированием со скоростью 2500 об./мин в течение 1 мин и отжигом при температуре 800°C (1 ч) для разложения инфильтрованного в пористой структуре нитрата серебра с образованием серебря-

ного покрытия. Было проведено три цикла импрегнирование–центрифугирование–отжиг, суммарная масса серебра составила 83.7 мг/см<sup>2</sup>. Предложенный нами метод металлизации серебром пористой анодной подложки отличается более простой технологией реализации, в отличие от рассмотренного в работе [48] метода, в котором применяется реакция Толленса с участием органического восстановителя. На металлизированную серебром поверхность анодной подложки было проведено ЭФО слоя электролита из суспензии порошка SDC в смешанной дисперсионной среде изопропанол/ацетилацетон (70/30 об. %) в режиме постоянного напряжения 100 В в течение 2 мин. Проведена сушка покрытия при комнатной температуре в чашке Петри в течение 24 ч, далее проведено спекание слоя электролита при температуре 1500°C, 5 ч. В результате спекания сформировалось покрытие электролита SDC толщиной ~12 мкм, которое характеризовалось зеренной структурой (размер зерен от 2 до 8 мкм) с закрытыми порами между зернами и на границе с подложкой размером до 3 мкм (рис. 3).

По результатам EDX-анализа скола образца (рис. 3в,г) видно, что произошла диффузия катионов серебра по всему поперечному сечению подложки NiO–SDC, также можно предположить, что происходило испарение серебра при высокой температуре спекания. Серебро на поверхности пленки SDC не было обнаружено. При спекании не была получена достаточно плотная пленка электролита SDC, поэтому нами была сделана попытка проведения дополнительного цикла осаждение–спекание слоя SDC, однако ЭФО следующего слоя оказалось невозможным, поскольку подложка стала непроводящей в условиях ЭФО. Таким образом, было установлено, что инфильтрация нитрата серебра позволяет проведение однократного ЭФО и спекания.

Для сравнения был рассмотрен вариант создания электрической проводимости поверхности

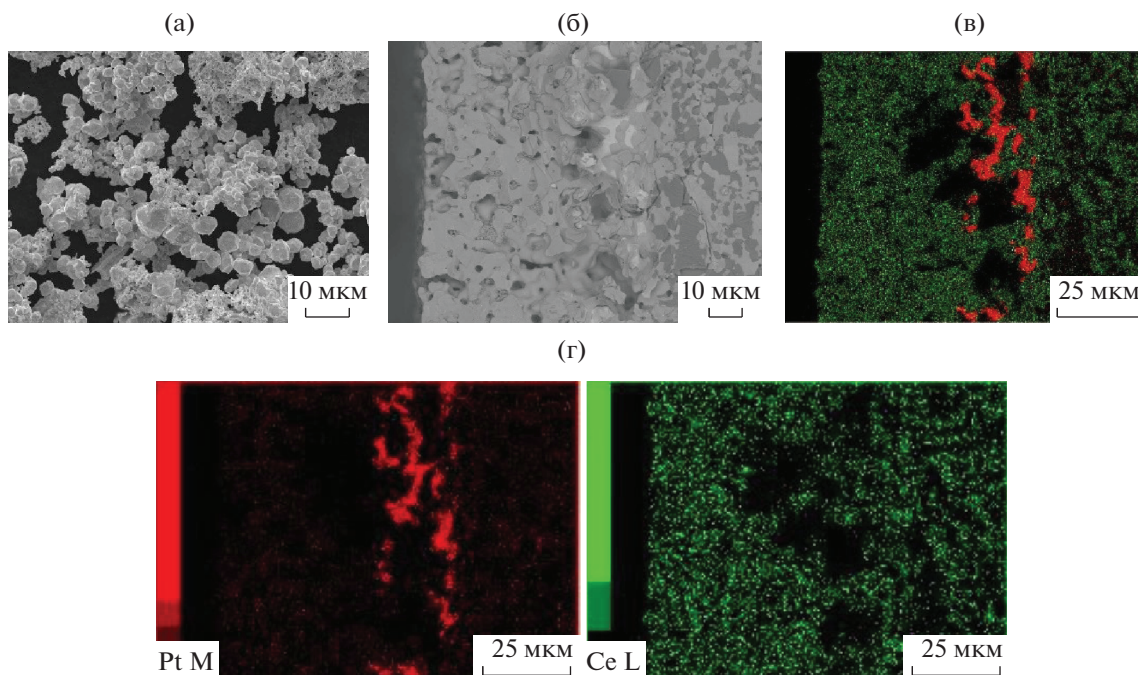


**Рис. 3.** Поверхность слоя электролита SDC (а) и поперечное сечение структуры SDC/Ag-NiO-SDC после финального спекания при температуре 1500°C, 5 ч на пористой анодной подложке с металлизацией серебром: (б) – изображение СЭМ; (в) – интегральная карта распределения элементов; (г) – карты отдельных элементов.

анода NiO-SDC путем нанесения проводящего подслоя мелкодисперсной платины с размером частиц ~2 мкм (рис. 4а) из суспензии в изопропанол с последующей сушкой при комнатной температуре и отжигом при температуре 900°C, 1 ч. Суммарная масса слоя платины составила ~13 мг/см<sup>2</sup> с толщиной ~20 мкм. ЭФО слоя электролита SDC было проведено циклами осаждение–спекание на поверхность анода NiO-SDC с подслоем платины. Суммарно было проведено 4 цикла осаждение–спекание с промежуточными температурами спекания 1400°C, 3 ч, с финальным спеканием слоя SDC при температуре 1500°C, 5 ч. Суммарная толщина спеченного электролита SDC по данным электронной микроскопии поперечного сечения составила ~40 мкм (рис. 4б). По данным электронной микроскопии и EDX-анализа (рис. 4в,г), платины в поперечном сечении спеченного слоя (1500°C, 5 часов) электролита SDC не обнаружено, также не произошла диффузия платины в подложку NiO-SDC. Подложка сохранила свою электрическую проводимость после спекания. Таким образом, однократное нанесение проводящего подслоя Pt на поверхность пористого анода NiO-SDC позволило проводить многократные циклы осаждение–спекание с предварительно спеченными слоями электролита SDC, в отличие от метода металлизации серебром поверхности анода (рис. 3).

Методом импедансной спектроскопии была изучена проводимость пленки SDC на анодной подложке NiO-SDC с Pt-подслоем, а также проводимость компакта SDC, изготовленного из материала, использованного для осаждения пленки. Примеры фитинга спектров в программе ZView и

расчета функции распределения времен релаксации (DRT) в программном пакете ruDRTtools представлены на рис. 5. Спектры импеданса представляют собой деформированные полуокружности, предполагающие несколько электрохимических процессов. Анализ спектров показал наличие трех электрохимических процессов для компактного образца и четырех процессов для пленки. Процессы с эквивалентными емкостями ~10<sup>-8</sup> Ф см<sup>-2</sup> относятся к омическому сопротивлению ( $R_{hf}$ ). Процессы с емкостями ~10<sup>-6</sup>–10<sup>-3</sup> Ф см<sup>-2</sup>, в частности, емкость 10<sup>-6</sup> Ф см<sup>-2</sup> относится к процессу переноса заряда на границе электрод/электролит, а емкость 10<sup>-5</sup>–10<sup>-3</sup> Ф см<sup>-2</sup> – к диффузионным процессам в структуре электродов, которые лимитируют все электрохимические реакции. Температурные зависимости электропроводности, рассчитанной по формуле (1), приведены на рис. 6. При температурах 700 и 600°C, для пленки получены значения электропроводности 17 и 8 мСм/см, значение энергии активации проводимости составило 0.51 эВ. Снижение энергии активации по сравнению с компактным образцом, характеристики которого измерялись на воздухе (0.73 эВ), обусловлено условиями измерения проводимости пленки на восстановленном керметном аноде, когда происходит частичное восстановление SDC-электролита в анодных условиях с появлением парциальной электронной проводимости, что, вероятнее всего, и сказывается на снижении энергии активации. Для полностью восстановленного SDC-электролита, при измерениях на компактах в среде увлажненного водорода, значения энергии ак-



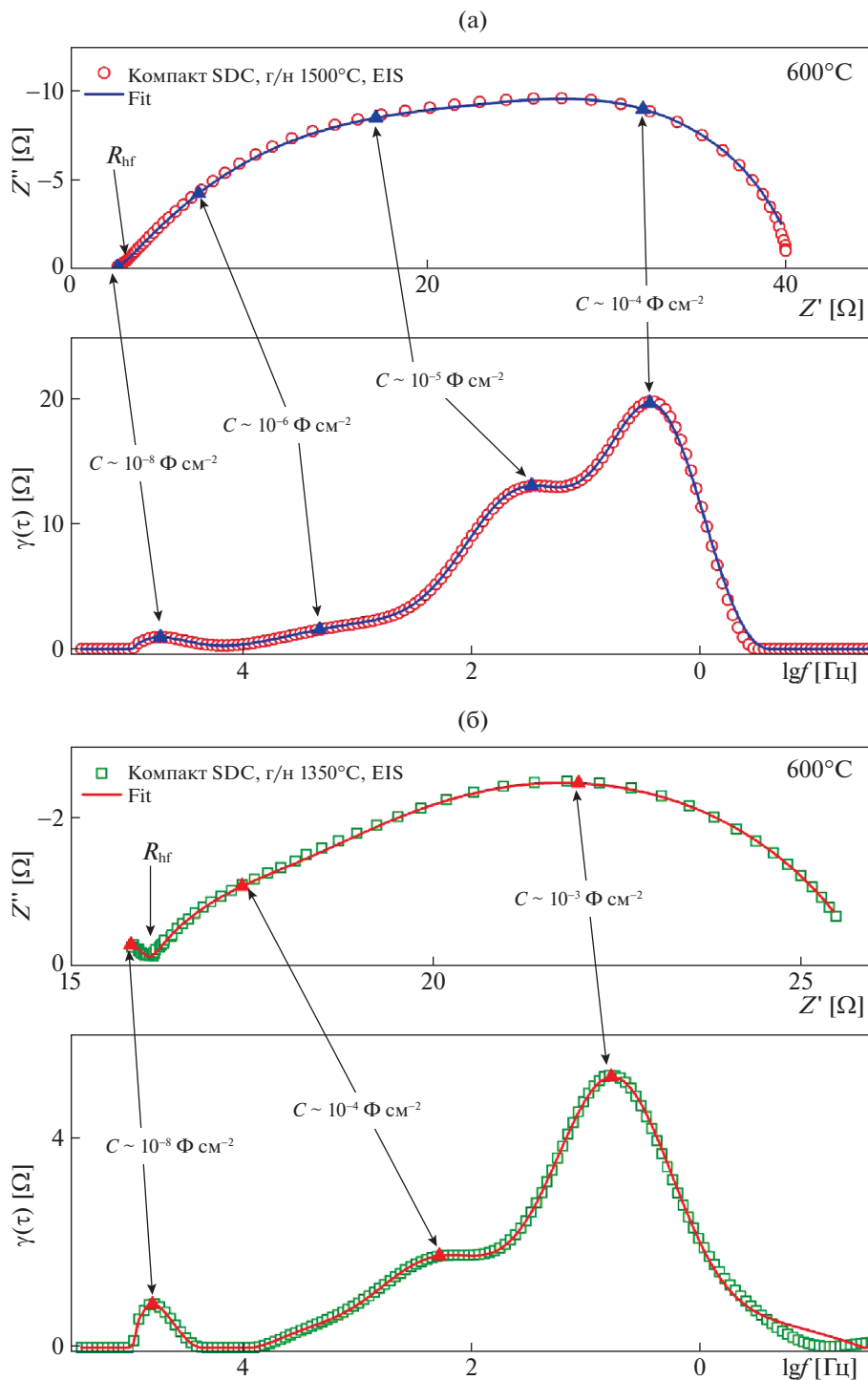
**Рис. 4.** Морфология частиц порошка платины (а) и поперечное сечение структуры SDC/Pt/NiO–SDC после финального спекания при температуре 1500°C в течение 5 ч на пористой анодной подложке NiO–SDC с платиновым подслоем: б – изображение СЭМ; в – интегральная карта распределения элементов; г – карты отдельных элементов.

тивации обычно достигают 0.29 эВ [49–51]. Таким образом, можно опосредованно судить о том, что пленка является газоплотной, и происходит лишь ее частичное восстановление со стороны пористого анода. Тем не менее, несмотря на присутствие электронного вклада, значение общей проводимости пленки, полученное в работе, ниже данных по электропроводности компакта SDC на воздухе, когда данный материал является ионным проводником (10 мСм/см), а также данных по электропроводности SDC на воздухе, приведенных в литературе для высокоплотных компактов [49, 50]. Одной из возможных причин снижения проводимости может быть наличие закрытых пор в пленке, количество которых может в дальнейшем регулироваться подбором режимов спекания. Кроме того, возможные диффузионные затруднения, возникающие при диффузии газа через несущий электрод к поверхности тонкослойного электролита, являются одной из причин поляризационных потерь на несущем электроде [52], которые также могут приводить к снижению измеряемых величин электропроводности пленки. При проведении дальнейших исследований необходимо дополнительное исследование по влиянию введения порообразователей в несущую подложку для улучшения газообмена и, соответственно, электрохимического отклика полученного полуэлемента Ni–SDC/SDC, в том числе, за счет снижения поляризации подложки.

Можно предположить, что внедрение серебра в пористую структуру анодной подложки благоприятно повлияет на каталитическую активность анода при использовании водорода в качестве топлива, как было, например, продемонстрировано в работе [53], в которой также было показано, что модификация анода серебром позволяет уменьшить деградацию производительности ячейки ТОТЭ при использовании углеводородного топлива, поскольку серебро уменьшает осаждение углерода при окислении топлива. Перспективность применения импрегнирования анодов благородными металлами, в том числе Pt, рассматривается в работе [54], тем самым, модификация анодных подложек серебром или платиной, может рассматриваться как вариант увеличения их электрохимической активности. Каталитические свойства полученных анодных материалов требуют дальнейших исследований.

*Электрофоретическое осаждение пленок двухслойного электролита SDC/BCSCuO на пористых анодных подложках NiO–SDC с проводящим подслоем платины*

В рамках данной работы мы провели эксперименты по совместимости пленок SDC и протонного электролита BCSCuO, который может применяться в качестве катодного или анодного барьерного слоя, или включаться в состав композитных электролитов на основе SDC [55–57] для блокирования электронного тока в элек-



**Рис. 5.** Примеры спектров импеданса ( $600^{\circ}\text{C}$ ) с фитингом в программе ZView и анализом методом DRT для выделения омического сопротивления электролита: а – спектр, полученный для ячейки с пленкой SDC на восстановленной анодной подложке, Pt катод ( $\text{Ag} + 10 \text{ об. } \% \text{H}_2/\text{воздух}$ ); б – спектр, полученный для симметричной ячейки с SDC электролитом и Ag электродами (измерения на воздухе).

тролитной мембране на основе  $\text{CeO}_2$  в условиях функционирования твердооксидного топливного элемента [58]. Добавку меди в составе электролита использовали для снижения температуры спе-

кания пленки на основе протонного электролита. Данный метод широко используется для регулирования спекающих свойств протонных проводников [59, 60]. Для создания электрической про-



водимости анода-подложки NiO–SDC использовали вариант нанесения пористого проводящего подслоя мелкодисперсной платины. Нанесение платины на поверхность анода NiO–SDC проводили аналогично, как и в случае формирования однослойного электролита SDC. На поверхность анода с проводящим подслоем платины было проведено ЭФО слоя электролита SDC тремя циклами осаждение–спекание с промежуточными температурами спекания между циклами 1400°C, 5 ч (таблица 1). Суммарная толщина покрытия SDC составила ~23.4 мкм. Далее на предварительно спеченный слой электролита SDC было проведено ЭФО слоев электролита BCSCuO. ЭФО проводили при постоянном напряжении 80 В, время осаждения варьировали от 2 до 4 мин. Общее количество циклов осаждение–спекание – пять. Суммарная толщина покрытия BCSCuO после финального спекания при температуре 1500°C, 3 часа составила 14.5 мкм.

На рис. 7 представлены электронные микрофотографии поверхности двухслойной пленки SDC/BCSCuO на несущей пористой анодной подложке NiO–SDC. Поверхность (рис. 7б) двухслойного электролита характеризуется сформированной зеренной структурой, с размерами зерен 5–10 мкм. В составе поверхностного слоя электролита не было обнаружено платины. Изображение скола (рис. 7а) демонстрирует наличие крупных (до 5 мкм) закрытых пор в слое электролита, что может быть следствием слияния мелких пор в крупные при диффузионном перераспределении катионов бария в двухслойном электролите. Тенденция к испарению бария и диффузии его в подложку в составе барий-содержащего электролита состава  $BaCe_{0.89}Gd_{0.1}Cu_{0.01}O_{3-\delta}$  была показана в нашей недавней работе, при этом было отмечено, что диффузия является преобладающим фактором [61]. Необходимо проведение дальнейших работ, направленных на исследование спекаемости тонкопленочных многослойных покрытий и совместимости как отдельных электролитных слоев, так и всей структуры (электролит-анодная подложка) при их совместном спекании при расположении пленки на основе церата бария как со стороны анодной подложки под слоем SDC, так и снаружи. Тем не менее, в рамках данной работы, было продемонстрировано, что использование платинового подслоя позволяет проводить циклическое осаждение и формировать многослойные структуры заданного состава и толщины.

Таким образом, в результате настоящего исследования показана возможность приготовления агрегативно устойчивых суспензий на основе порошков электролитных материалов SDC и BCSCuO, применимых в технологии электрофоретического осаждения. Показано влияние УЗО

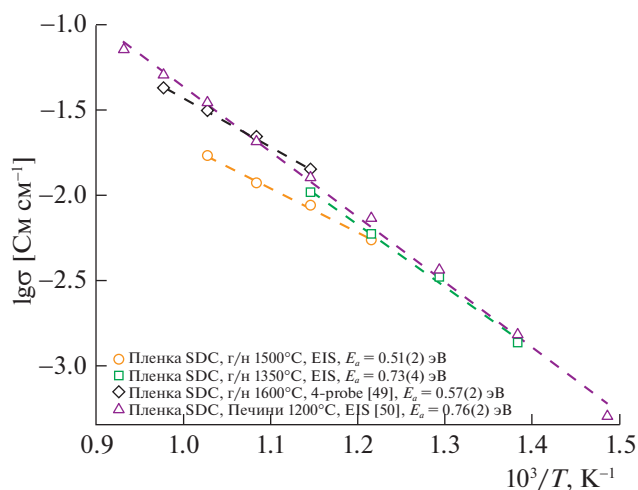


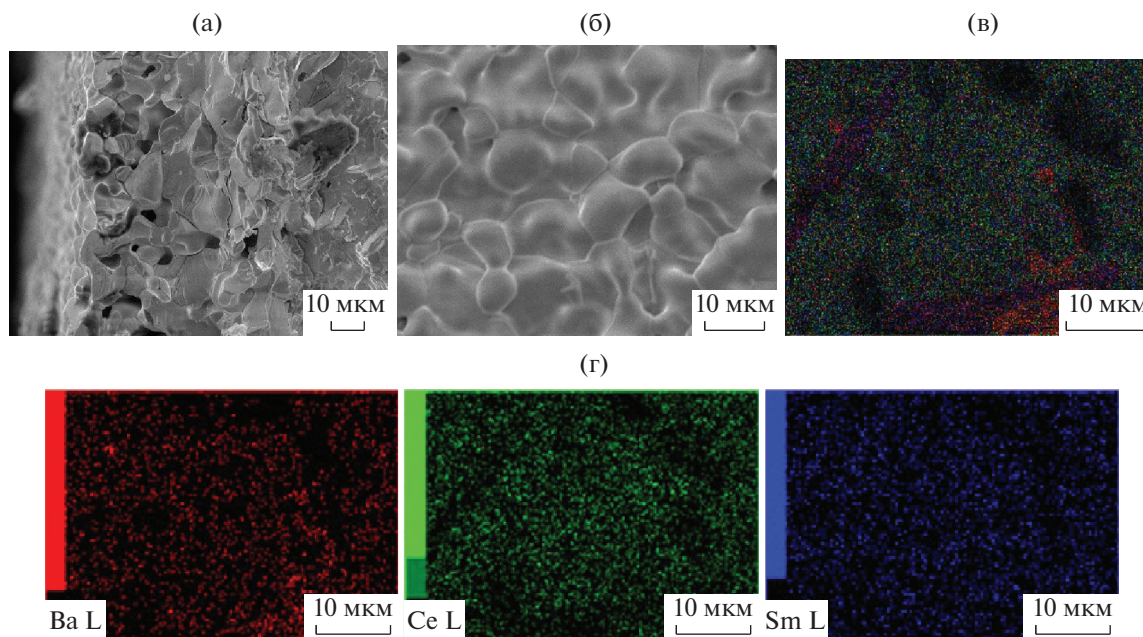
Рис. 6. Аррениусовские зависимости проводимости пленки SDC в сравнении с проводимостью компактных образцов SDC: EIS – метод импедансной спектроскопии, 4-probe – четырех-зондовый метод на постоянном токе, г/н – глицин-нитратный метод, т/ф – твердофазный метод.

на эффективный гидродинамический диаметр агрегатов  $d_{eff}$  в суспензиях SDC и BCSCuO, наиболее выражена тенденция уменьшения  $d_{eff}$  для суспензии SDC. Суспензии BCSCuO и SDC характеризовались невысокими положительными значениями  $\zeta$ -потенциала, которые составляли +11 мВ и +13 мВ соответственно. Показано, что для успешного проведения ЭФО из суспензии BCSCuO необходима добавка йода, которая, од-

Таблица 1. Проведение циклов осаждение–спекание при формировании двухслойного электролита SDC/BCSCuO на пористой анодной подложке NiO–SDC с проводящим подслоем платины: толщина и режимы спекания

Стадия	l, мкм	L, мкм	Режим спекания на текущей стадии	
			T, °C	τ, ч
SDC				
1	12.3	12.3	1400	5
2	7.3	19.6	1400	5
3	3.8	23.4	1400	5
BCSCuO				
1	3.0	3.0	1400	5
2	1.6	4.6	1400	5
3	1.6	6.2	1400	5
4	2.0	8.2	1400	5
5	6.3	14.5	1500	3

Обозначения: l – толщина осажденного электролита на текущей стадии, L – суммарная толщина электролита.



**Рис. 7.** СЭМ двухслойного покрытия SDC/BCSCuO после финального спекания при температуре 1500°C в течение 3 ч на пористой анодной подложке NiO–SDC с платиновым подслоем: а – изображение скола; б – изображение поверхности; в – интегральная карта распределения элементов на поверхности; г – карты отдельных элементов.

нако, не повлияла на значение дзета-потенциала. Определена возможность формирования однослойного тонкопленочного электролита SDC на пористой анодной подложке NiO–SDC с металлизацией ее поверхности платиной и серебром, а также возможность формирования двухслойного электролита SDC/BCSCuO при однократной металлизации подложки пористым слоем платины. Металлизация поверхности пористой подложки NiO–SDC серебром позволяет осуществить однократный процесс ЭФО, поскольку после спекания подложка теряет электрическую проводимость. Показано, что происходит диффузионное перераспределение ионов серебра в анодной подложке по всей ее толщине, однако в поверхностном слое электролита серебро не было обнаружено. В случае применения металлизации анодной подложки нанесением слоя мелкодисперсной платины не происходит диффузии платины ни в подложку, ни в нанесенный слой электролита при высокотемпературном спекании, в этом случае слой металлизации Pt на подложке после спекания сохраняет электрическую проводимость, что позволяет проводить многократные циклы осаждение–спекание и получать пленки заданного состава и толщины.

Исследование выполнено за счет гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 20-03-00151. Исследование свойств суспензий на основе порошковых материалов выполнено в рамках государственного задания ИЭФ УрО РАН (тема № 122011200363-9). Углубленный анализ

спектров с применением метода DRT был выполнен в рамках государственного задания ИВТЭ УрО РАН (тема № 122020100324-3). Авторы благодарны Ермаковой Л.В., сотруднику ИХТТ УрО РАН за проведение микроструктурных исследований, Шубину К.С., сотруднику ИВТЭ УрО РАН, за исследование электрических свойств, Кольчугину А.А., сотруднику ИВТЭ УрО РАН, за помощь в интерпретации данных импедансной спектроскопии. Работа частично выполнена с использованием оборудования коллективных центров ИВТЭ УрО РАН (“Состав вещества”), ИЭФ УрО РАН и ИХТТ УрО РАН.

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Su H., Hu Y.H.* // Chem. Engin. J. 2020. V. 402. P. 126235. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126235>
2. *Vostakola M.F., Horri B.A.* // Energies. 2021. V. 14. № 5. P. 1280. <https://doi.org/10.3390/en14051280>
3. *Nguyen X.V., Chang C.T., Jung G.B. et al.* // Renew. Energ. 2018. V. 129. P. 806. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.03.070>
4. *Koval'chuk A.N., Kuz'min A.V., Osinkin D.A. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2018. V. 54. P. 541. <https://doi.org/10.1134/S1023193518060101>
5. *Dewa M., Yu W., Dale N. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2021. V. 46. № 67. P. 33523. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.177>

6. *Magkoev T.T.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. P. 1081. [*Магкоев Т.Т.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. С. 825.].  
<https://doi.org/10.1134/S0036024421060182>
7. *Zhang S.-L., Shang Y.-B., Li C.-X. et al.* // Mater. Today Energy. 2021. V. 21. P. 100815.  
<https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100815>
8. *Pikalova E.Yu., Kalinina E.G.* // Int. J. Energy Prod. Manag. 2019. V. 4. № 1. P. 1.  
<https://doi.org/10.2495/EQ-V4-N1-1-27>
9. *Kalinina E.G., Pikalova E.Y.* // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. № 12. P. 1179.  
<https://doi.org/10.1070/RCR4889>
10. *Hu S., Li W., Finklea H. et al.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2020. V. 276. P. 102102.  
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102102>
11. *Kalinina E.G., Bogdanovich N.M., Bronin D.I. et al.* // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. P. 191.  
<https://doi.org/10.1134/S1070427219020046>
12. *Ishihara T., Shimose K., Kudo T. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. № 8. P. 1921.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01491.x>
13. *Kalinina E.G., Pikalova E.Y., Kolchugin A.A. et al.* // Solid State Ion. 2017. V. 302. P. 126.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.01.016>
14. *Istomin S.Ya., Antipov E.V.* // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 82. № 7. P. 686.  
<https://doi.org/10.1070/RC2013v082n07ABEH004390>
15. *Gao Z., Mogni L.V., Miller E.C. et al.* // Energy Environ. Sci. 2016. V. 9. P. 1602.  
<https://doi.org/10.1039/C5EE03858H>
16. *Li Z., Li M., Zhu Z.* // Electrochem. Energ. Rev. 2021.  
<https://doi.org/10.1007/s41918-021-00098-3>
17. *Chelmehsara M.E., Mahmoudimehr J.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2018. V. 43. № 32. P. 15521.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.114>
18. *Liu Yu., Shao Z., Mori T. et al.* // Materials Reports: Energy. 2021. V. 1. № 1. P. 100003.  
<https://doi.org/10.1016/j.matre.2020.11.002>
19. *Li M., Hua B., Luo J.-L. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 21609.  
<https://doi.org/10.1039/C5TA06488K>
20. *Osinkin D.A.* // Electrochim. Acta. 2020. V. 330. P. 135257.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135257>
21. *Plekhanov M.S., Lesnichyova A.S., Stroeva A.Y. et al.* // J. Solid State Electrochem. 2019. V. 23. P. 1389.  
<https://doi.org/10.1007/s10008-019-04233-5>
22. *Pikalova E.Yu., Kalinina E.G.* // Renew. Sustain. Energy Rev. 2019. V. 116. P. 109440.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109440>
23. *Hosomi T., Matsuda M., Miyake M.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. № 1. P. 173.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.175>
24. *Boccaccini A.R., Dickerson J.H., Ferrari B. et al.* // Key Eng. Mater. 2015. V. 654. P. 83.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.654.83>
25. *Das D., Basu R.N.* // J. Am. Ceram. Soc. 2014. V. 97. № 11. P. 3452.  
<https://doi.org/10.1111/jace.13163>
26. *Suzuki H.T., Uchikoshi T., Kobayashi K. et al.* // J. Ceram. Soc. Jpn. 2009. V. 117. № 1371. P. 1246.  
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.117.1246>
27. *Will J., Hruschka M.K.M., Gubler L. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 84. № 2. P. 328.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00658.x>
28. *Oskouyi O.E., Shahmiri M., Maghsoudipour A. et al.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 785. P. 220.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.166>
29. *Besra L., Compson C., Liu M.* // J. Power Sources. 2007. V. 173. № 1. P. 130.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.061>
30. *Ishihara T., Sato K., Takita Y.* // J. Am. Ceram. Soc. 1996. V. 79. № 4. P. 913.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08525.x>
31. *Siti Alwani Binti Ab.A., Amirnordin S.H., Abd. Rahman H. et al.* // Adv. Mater. Res. 2012. V. 488–489. P. 1358.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.488-489.1358>
32. *Kalinina E., Pikalova E., Ermakova L. et al.* // Coatings. 2021. V. 11. № 7. P. 805.  
<https://doi.org/10.3390/coatings11070805>
33. *Hu S., Li W., Yao M. et al.* // Fuel Cells. 2017. V. 17. № 6. P. 869.  
<https://doi.org/10.1002/fuce.201700122>
34. *Eba H., Anzai C., Ootsuka S. et al.* // Mater. Trans. 2018. V. 59. № 2. P. 244.  
<https://doi.org/10.2320/matertrans.M2017257>
35. *Kalinina E.G., Pikalova E.Yu., Kolchugin A.A.* // Russ. J. Electrochem. 2018. V. 54. № 9. P. 723.  
<https://doi.org/10.1134/S1023193518090045>
36. *Zehbe R., Mochales C., Radzik D. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. № 2. P. 357.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.08.022>
37. *Zarabian M., Yazdan Yar A., Vafaeenezhad S. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. V. 33. P. 1815.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.01.032>
38. *Ishii K., Matsunaga C., Kobayashi K. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 41. № 4. P. 2709.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.11.024>
39. *Zhu D., Wang D.-B., Song T.-S. et al.* // Biotechnol. Lett. 2015. V. 37. P. 101.  
<https://doi.org/10.1007/s10529-014-1671-6>
40. *Rehman S.U., Song R.-H., Lim T.-H. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 4. P. 5570.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.141>
41. *Kalinina E.G., Pikalova E.Yu.* // Materials. 2021. V. 14. № 19. P. 5584.  
<https://doi.org/10.3390/ma14195584>
42. *Matsuda M., Hashimoto M., Matsunaga C. et al.* // J. Europ. Ceram. Soc. 2016. V. 36. № 16. P. 4077.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.06.043>
43. *Kalinina E.G., Pikalova E.Yu.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 9. P. 1942. [*Калинина Е.Г., Пикалова Е.Ю.* // Журнал физической химии. 2021. Т. 95. № 9. С. 1426.].  
<https://doi.org/10.1134/S0036024421090077>
44. *Dusoulier L., Cloots R., Vertruyen B. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. № 6. P. 1075.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.008>

45. *Osinkin D.A., Bogdanovich N.M., Beresnev S.M. et al.* // *J. Power Sources*. 2015. V. 288. P. 20.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.098>
46. *Osinkin D.A., Kuzin B.L.* // *Electrochim. Acta*. 2018. V. 282. P. 128.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.039>
47. *Wan T.H., Saccoccio M., Chen C. et al.* // *Electrochim. Acta*. 2015. V. 184. P. 483.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.097>
48. *Jamil Z., Ruiz-Trejo E., Brandon N.P.* // *J. Electrochem. Soc.* 2017. V. 164. P. D210.  
<https://doi.org/10.1149/2.1081704jes>
49. *Pikalova E.Y., Bamburov V.G., Murashkina A.A. et al.* // *Russ. J. Electrochem.* 2011. V. 47. № 6. P. 690.  
<https://doi.org/10.1134/s10231935111060127>
50. *Arabaci A.* // *Emerg. Mater. Res.* 2020. V. 9. № 2. P. 296.  
<https://doi.org/10.1680/jemmr.18.00082>
51. *Pikalova E.Yu., Maragou V.I., Demina A.N. et al.* // *J. Power Sources*. 2008. V. 181 (2). P. 199.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.003>
52. *Kurteeva A.A., Beresnev S.M., Osinkin D.A. et al.* // *Russ. J. Electrochem.* 2011. V. 47. P. 1381.  
<https://doi.org/10.1134/S102319351112007X>
53. *Wu X., Tian Y., Zhang J. et al.* // *J. Power Sources*. 2016. V. 301. P. 143.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.10.006>
54. *Futamura S., Muramoto A., Tachikawa Y. et al.* // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2019. V. 44. P. 8502.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.223>
55. *Hirabayashi D., Tomita A., Teranishi S. et al.* // *Solid State Ion.* 2005. V. 176. № 9–10. P. 881.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.12.007>
56. *Ma Z.K., Song Z., Wang X.X. et al.* // *ACS Appl. Energy Mater.* 2019. V. 2. № 5. P. 3142.  
<https://doi.org/10.1021/acsaem.8b02168>
57. *Wang X.X., Zhang T., Kang J.H. et al.* // *Electrochim. Acta*. 2017. V. 248. P. 356.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.130>
58. *Pikalova E.Yu., Kalinina E.G.* // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. № 6. P. 703.  
<https://doi.org/10.1070/RCR4966>
59. *Li J., Wang C., Wang X. et al.* // *Electrochem. Commun.* 2020. V. 112. P. 106672.  
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106672>
60. *Ananyev M., Medvedev D., Gavriluk A. et al.* // *Electrochim. Acta*. 2014. V. 125. P. 371.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.161>
61. *Kalinina E.G., Pikalova E.Y., Kolchugin A.A. et al.* // *Materials*. 2019. V. 12. № 16. P. 2545.  
<https://doi.org/10.3390/ma12162545>