

## ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ МНОГОСЛОЙНОМ КАТОДЕ

© Е. Г. Калинина<sup>1,2</sup>, Н. М. Богданович<sup>3</sup>, Д. И. Бронин<sup>2,3</sup>,  
Е. Ю. Пикалова<sup>2,3</sup>, А. А. Панкратов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
Екатеринбург

<sup>3</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург  
E-mail: kalinina@ier.uran.ru

Поступила в Редакцию 17 сентября 2018 г.

После доработки 23 октября 2018 г.

Принята к публикации 29 ноября 2018 г.

*Исследована возможность формирования методом электрофоретического осаждения газоплотного тонкопленочного твердого электролита на модифицированном многослойном катоде. Основным направлением работы являлся подбор таких технологических параметров формирования структуры катодной подложки, которые позволили бы сохранить ее пористую структуру и функциональные свойства после прохождения всех стадий осаждения на нее и спекания бездефектного тонкопленочного электролита. Электродные материалы  $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$  (LNFO) и  $La_2NiO_{4+\delta}$  (LNO), используемые при формировании электрода-подложки, были получены модифицированным методом Печини и керамическим методом. Исследовано влияние удельной поверхности исходных порошков LNFO, введения порообразователя (графит) и температуры спекания катодной подложки на ее пористость, газопроницаемость и электропроводимость. Методом циклического электрофоретического осаждения с промежуточными стадиями обжига на многослойной пористой катодной подложке, состоящей из коллекторного LNFO слоя толщиной 1 мм с нанесенным функциональным LNO слоем (3–5 мкм), был сформирован бездефектный тонкопленочный твердый электролит  $Ce_{0.8}(Sm_{0.8}Sr_{0.2})_{0.2}O_{2-\delta}$  (CSSO) (толщина 5 мкм, коэффициент газопроницаемости 0 мкм<sup>2</sup>). Тестовый образец катодной подложки после циклов обжига сохранил свою пористую структуру и газопроницаемость. Полученные результаты могут быть использованы для разработки технологии формирования тонкопленочного электролита на пористых многослойных катодных подложках с сохранением их пористой структуры.*

Ключевые слова: твердооксидный топливный элемент, тонкопленочный электролит, многослойный пористый катод, электрофоретическое осаждение.

DOI: 10.1134/S004446181902004X

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) — перспективные источники энергии, эффективно преобразующие энергию химической реакции в электрическую, работающие бесшумно и без вредных

выбросов в окружающую среду [1, 2]. Основным направлением коммерциализации таких устройств является снижение рабочих температур, что в свою очередь ставит задачи поиска новых функциональных

материалов с требуемыми характеристиками в среднетемпературном интервале и конструкционных решений, позволяющих снизить толщину электролита во избежание высоких омических потерь. В технологии изготовления ТОТЭ с тонкопленочным электролитом различают конструкции с несущим анодом, катодом, пористым электролитом и с металлическими подложками. Существуют различные методы нанесения тонких пленок [3–5]. Для реализации методов осаждения из газовой фазы (CVD, PVD), коллоидных методов, в частности электрофореза, в которых для формирования электролита используются наноразмерные порошки, необходимы специальные методы подготовки несущей пористой подложки [6] и (или) использование подложек с градиентной пористостью [7–9].

Среди технологий нанесения тонких пленок электролита электрофоретическое осаждение (ЭФО) является наиболее простым, не требующим дорогостоящего оборудования, гибким в плане выбора формы подложки и малозатратным по времени (для нанесения пленки в 1 мкм необходимое время в среднем составляет 1 мин) [10]. Применение катодных подложек по сравнению с анодными подложками на основе никель-керметов предпочтительно ввиду их высокой проводимости, что является одним из главных качеств, необходимых для успешного проведения ЭФО. Тем не менее в литературе представлено ограниченное число публикаций, посвященных ЭФО на катодных подложках [11–13]. Это связано с высокими спекающими свойствами традиционно используемых катодных материалов, таких как кобальтито-феррит лантана-стронция или манганит лантана-стронция, которые вызывают разрушение структуры катода в процессе спекания пленки электролита. Одним из вариантов является поиск катодных материалов, характеризующихся низкой спекаемостью наряду с хорошими электрохимическими свойствами.

Материалы со смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью широко используются в качестве катодных материалов ТОТЭ из-за их более высокой электрохимической активности по сравнению с чисто электронными проводниками [14]. Катодные материалы со слоистой структурой  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (LNO) хорошо совместимы с широким рядом перспективных электролитных материалов ввиду низкого коэффициента термического расширения ( $\text{КТР} \approx 13 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ ) и характеризуются высокими значениями коэффициента поверхностного обмена кислорода  $k$  и коэффициента диффузии  $D^*$  ( $2.55 \cdot 10^{-6} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $1.71 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  при  $800^\circ\text{C}$ ), близких к коэффициентам для кобальтитов редкозе-

мельных и (или) щелочноземельных элементов, что приводит к высокой электрохимической активности [15–17]. Такие качества в сочетании с высокой температурой спекания приводят к целесообразности их использования в качестве функционального слоя электрода подложки [18, 19].

Для обеспечения низкого сопротивления электрода необходимо использовать материал, обладающий высокой электронной проводимостью в качестве коллекторного слоя, предпочтительно, чтобы такой материал имел термомеханические свойства, аналогичные свойствам функционального слоя, чтобы избежать дополнительного механического напряжения в термоциклах. Ранее было показано, что использование  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  (LNFO) в качестве коллектора электродов с функциональным слоем LNO на несущем электролите на основе  $\text{CeO}_2$  существенно улучшает электрохимические характеристики [20].

Помимо подготовки электрода-подложки технология формирования тонких пленок электролита методом ЭФО включает приготовление устойчивой суспензии керамического порошка. В наших ранее опубликованных работах показано, что приготовление таких суспензий упрощается в случае использования слабоагрегированных нанопорошков электролитов, полученных методом испарения лазером твердофазной мишени [21, 22]. Подобные нанопорошки допированного оксида церия были получены и исследованы в [23, 24]. В работе [25] были проанализированы в деталях условия получения самостабилизированных суспензий нанопорошка на основе  $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  и формирование тонкопленочного электролита (2 мкм) на плотном LNO катоде. В настоящей работе на основе исследований структуры и электрических свойств широкого ряда электролитов, перспективных для применения в среднетемпературных ТОТЭ, для осаждения выбран электролит  $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  [26]. Приготовлена устойчивая суспензия для ЭФО и проведено осаждение электролитной пленки данного состава на пористой многослойной катодной подложке. Формирование электрода-подложки осуществлялось с учетом следующих требований: высокая электропроводимость по всей поверхности подложки; однородность электрических свойств вдоль поверхности, отсутствие непроводящих включений; минимальные неровности поверхности (шероховатость поверхности не более 0.20 мкм); стабильность структуры подложки при спекании электролита; близость по термомеханическим свойствам электрода подложки и слоя электролита; размер пор на поверхности подложки под электролитом не превышает 1 мкм.

Целью работы являлось исследование влияния таких факторов, как дисперсность порошков электродных материалов функциональных слоев, количество порообразующего агента и условий спекания, на структурные и электрические свойства многослойных катодных подложек и изучение изменения свойств подложек в процессе формирования на их поверхности методом циклического ЭФО тонкопленочного электролита заданной толщины и прохождения всех этапов его спекания до достижения газоплотности.

### Экспериментальная часть

$\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  (LNFO) был синтезирован модифицированным методом Печини. Исходные компоненты  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.) и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.) растворяли в дистиллированной воде и смешивали, затем добавляли лимонную кислоту и этиленгликоль. Раствор упаривали и термически разлагали при температуре  $250^\circ\text{C}$ . Полученный прекурсор был измельчен и прокален при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре D8 DISCOVER в медном излучении с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Обработку выполняли с использованием программы TOPAS-3 с ритвельдовским алгоритмом уточнения структурных параметров. Удельную поверхность нанопорошков определяли объемным вариантом метода БЭТ (метод Брунауэра–Эммета–Теллера) по низкотемпературной равновесной сорбции паров азота из смеси с гелием на вакуумной сорбционной установке Micromeritics TriStar 3000. Порошок LNFO имел гексагональную структуру с параметрами решетки  $a = b = 0.5505(3)$  нм,  $c = 1.3272(7)$  нм. Удельная поверхность порошка LNFO составляла  $6.8 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ .

$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (LNO) был синтезирован керамическим методом в два этапа. Исходные компоненты  $\text{La}_2\text{O}_3$  (LaO-D, 99.99%), NiO (х.ч.),  $\text{CaCO}_3$  (х.ч.),  $\text{SrCO}_3$  (х.ч.) смешивали и спекали при температуре  $1150^\circ\text{C}$ , 2 ч с последующим измельчением в планетарной мельнице SAND в изопропиловом спирте в течение 0.5 ч. Окончательное спекание было проведено при  $1250^\circ\text{C}$ , 5 ч. По данным рентгенофазового анализа (РФА) порошок LNO имел орторомбическую структуру с параметрами решетки  $a = 0.5448(1)$  нм,  $b = 0.5477(1)$  нм,  $c = 1.2667(8)$  нм. Удельная поверхность порошка LNO составляла  $1.7$  и  $2.6 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ .

Синтезированный порошок LNFO был спечен при различных температурах для получения порошков с различной дисперсностью. Образцы компактов размером  $5 \times 5 \times 19$  мм для измерения электропро-

водимости приготовили из порошков без и с порообразователем с помощью одноосного полусухого прессования со связующим поливинилбутиралем (ПВБ) под давлением 6 МПа с последующим спеканием при температуре  $1150\text{--}1450^\circ\text{C}$ , 2 ч. Плотность компактных образцов  $d$  рассчитывали из их массы и геометрических размеров. Общую пористость  $P$  вычисляли по формуле  $P = 100 - d_{\text{rel}}$ , %, где  $d_{\text{rel}} = d/d_{\text{cr}} \cdot 100\%$  [ $d_{\text{cr}}$  — кристаллографическая плотность образца, вычисленная из данных РФА ( $6.99 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ),  $d$  — расчетная плотность]. Электрические свойства образцов компактов LNFO были исследованы с применением четырехзондового метода измерения удельного сопротивления полупроводников.

После установления оптимальных условий для обеспечения достаточного уровня проводимости и пористости из порошка LNFO был изготовлен толстый коллектор (диаметр 12 мм и толщина 1 мм). Функциональный слой LNO был сформирован в два этапа: первый слой LNO ( $1.7 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) толщиной 3–5 мкм наносили при помощи кисти на верхнюю часть подложки LNFO и спекали при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Второй слой LNO ( $2.6 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ), который был спечен при температуре  $1350^\circ\text{C}$  в течение 1 ч, наносили таким же методом и аналогичной толщины. При изготовлении катода использовали связующее ПВБ.

Исходный порошок  $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (CSSO) был получен методом твердофазного синтеза, подробно описанным в [23]. Нанопорошок CSSO получен испарением мишени из исходного порошка с последующей конденсацией (метод лазерного испарения и конденсации — ЛИК) с помощью иттербиевого волоконного лазера LS-06 с длиной волны 1.07 мкм. По данным просвечивающей электронной микроскопии (JEOL JEM 2100) частицы нанопорошка имели сферическую форму со средним диаметром около 15 нм, с расчетной удельной поверхностью  $50 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . По данным РФА нанопорошок CSSO однофазный, представлял собой твердый раствор на основе кубической формы  $\text{CeO}_2$  с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$  (225), параметром решетки  $a = 5.4381(3)$  Å, ОКР = 14(1) нм. Для получения суспензии нанопорошка CSSO использовали смешанную дисперсионную среду изопропанол (ос.ч., Компонент-Реактив, Москва)/ацетилацетон (ч.д.а., Merck) в соотношении 50/50 об%. Суспензии концентрацией  $10 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  готовили по точной навеске нанопорошка с добавлением полимерного связующего  $3.0 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  БМК-5 (сополимер бутилметакрилата и 5 мас% метакриловой кислоты) для предотвращения растрескивания пленки во время сушки. Суспензии обрабатывали ультразвуком

с помощью ультразвуковой ванны УЗВ-13/150-ТН в течение 125 мин.

Электрофоретическое осаждение выполняли на специализированной компьютеризированной установке, обеспечивающей режимы постоянства тока или напряжения. Катодом служила подложка из LNFO/LNO, в качестве анода использовали диск из нержавеющей стали (12 мм<sup>2</sup>), расстояние между электродами составляло 1 см.

Уплотнение осажденных покрытий проводили в центрифуге при обработке со скоростью 1000 об·мин<sup>-1</sup> в течение 2 мин (Hermle Z383, бакетный ротор). Плотность неспеченного покрытия составляла 48–60%, что делает возможным последующее спекание в плотную керамику. Осаждение пленки проводили в циклическом режиме в три стадии, напряжение было установлено в интервале 80–100 В, время осаждения составляло 1 мин на каждой стадии. Режим был отработан ранее на модельной катодной подложке [27]. На протяжении всех этапов осаждения образованная пленка была однородной и без трещин. Окончательное спекание пленки проводили при температуре 1400°C в течение 4 ч для обеспечения газоплотного покрытия. Конечная температура не превышала температуру спекания слоя коллектора для сохранения своей структуры и его газопроницаемости. Значения коэффициента газопроницаемости катодной подложки и подложки с поэтапными нанесенными слоями электролита измеряли при помощи компьютеризированной экспериментальной установки, разработанной в Институте электрофизики УрО РАН. Метод определения коэффициента газопроницаемости основан на законе Дарси, который описывает скорость фильтрации газа через пористую среду. Способ определения коэффициента газопроницаемости состоит в измерении перепада давления на входе и выходе образца при заданной исходной степени разрежения. Уменьшение разрежения описывается экспоненциальным законом с определенным характерным временем спада разрежения. Перед каждым измерением коэффициента газопроницаемости прибор был откалиброван посредством измерения, выполненного на стандартном газоплотном образце. Электронные микрофотографии катода-подложки и электролитной пленки получали с помощью растрового электронного микроскопа Mira 3 LMU.

### Обсуждение результатов

Пористость является одной из основных характеристик несущих электродных подложек. Диффузионные затруднения, возникающие при диф-

фузии газа через несущий электрод к поверхности тонкослойного электролита, являются одной из основных причин поляризационных потерь на несущем электроде [28, 29]. Оптимальная пористость несущих электродов должна быть порядка 30–35%. Катодная подложка с требуемой пористостью, изготовленная из порошка LNFO, синтезированного методом Печини, может быть получена при температуре спекания ниже 1150°C, однако такая температура не позволяет проводить последующие технологические операции с существенно более высокой температурой спекания (например, спекание слоев электролита, нанесенных на катод-подложку) без изменения пористой структуры катода-подложки.

С целью повышения температуры спекания катодной подложки использовали метод введения порообразующего материала. Введение 20 мас% графита в порошок LNFO позволило увеличить температуру спекания катодных подложек до значений 1350–1400°C, сохраняя при этом высокий уровень их пористости (рис. 1). Однако последующие технологические операции формирования других функциональных слоев приводили к уменьшению пористости несущей подложки до 25% и ниже.

Дополнительный отжиг исходного порошка LNFO при температурах 1180–1200°C (выше конечной температуры синтеза 900°C) был выполнен с целью достижения более высокой температуры спекания катодной подложки без снижения ее пористости и газопроницаемости, который привел к уменьшению удельной поверхности с 6.8 до 1.0–1.2 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>. Из рис. 1 видно, что пористость катода-подложки уменьшается линейно с увеличением температуры спекания и увеличивается с уменьшением удельной поверхности исходного порошка. Резкое увеличение

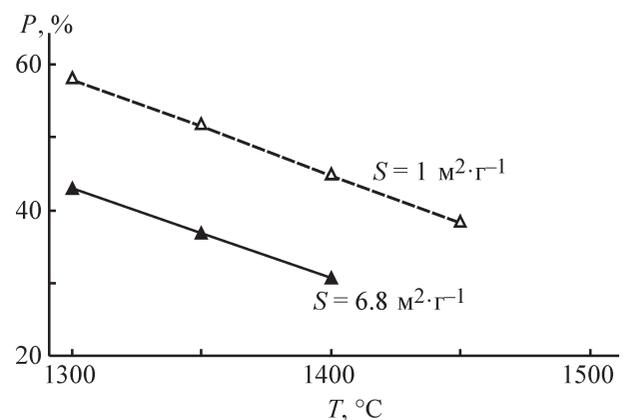


Рис. 1. Зависимость пористости катода-подложки от температуры спекания и удельной поверхности порошка LNFO с 20% введенного графита.

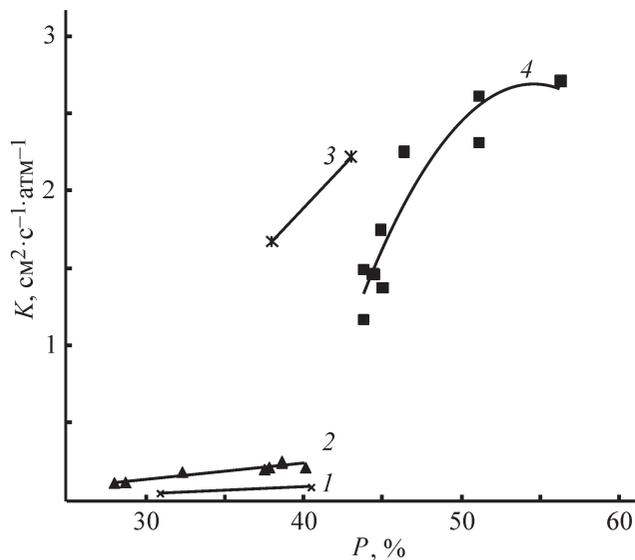


Рис. 2. Зависимость коэффициента газопроницаемости электродных подложек LNFO без (1) и с введением 20 мас% графита (2–4) от их пористости и удельной поверхности исходного порошка LNFO.

$S$  ( $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ): 1, 2 — 6.8; 3 — 1.0; 4 — 1.2.

пористости наблюдалось при уменьшении удельной поверхности порошка от 2 до  $1 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ .

На рис. 2 представлена зависимость коэффициента газопроницаемости несущих катодных подложек LNFO без (линия 1) и с введением 20 мас% графита (линии 2–4) от их пористости и удельной поверхности исходного порошка. Из рис. 2 видно, что коэффициент газопроницаемости незначительно возрастает с введением 20 мас% графита и увеличивается в существенно большей степени с уменьшением удельной поверхности до  $1\text{--}1.2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Причина такого поведения может быть связана с увеличением среднего размера пор в структуре подложки при использовании грубого исходного порошка, что продемонстрировано на примере катодных подложек LSMO [7, 28, 29, 30]. Коэффициент газопроницаемости подложек LNFO приближается к насыщению при значениях пористости 50–55%. Таким образом, в результате произошло увеличение пористости подложек LNFO до 36–43% (рис. 1), и их коэффициент газопроницаемости увеличился в 5 раз при увеличении температуры спекания от 1300 до 1400°C (рис. 2).

На рис. 3 представлены зависимости электропроводимости подложек LNFO от их пористости и удельной поверхности исходного порошка LNFO. Из рис. 3 видно, что проводимость в меньшей степени зависит от удельной поверхности исходных порошков, но довольно сильно зависит от пористости подложек. Следует отметить, что значения проводи-

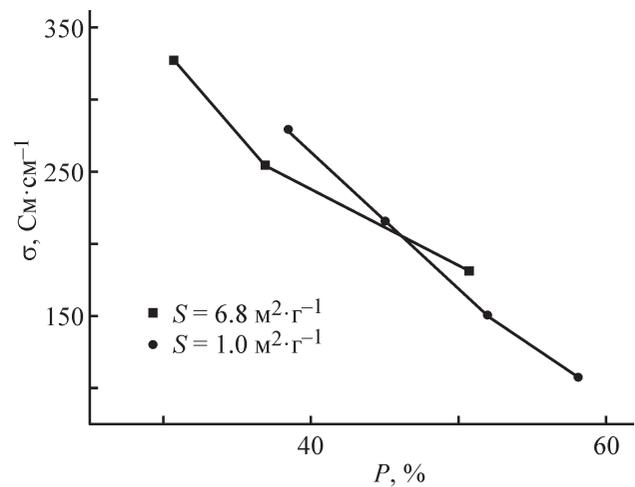


Рис. 3. Зависимость электропроводимости подложек LNFO с 20 мас% порообразователя от их пористости, измеренной на воздухе при температуре 800°C.

мости подложек LNFO были в 2.5–3 раза выше, чем для электродов LSMO с одинаковой пористостью [28, 29]. Значения проводимости несущих пористых подложек LNFO, полученные в данной работе, близки к тем, которые приведены в работе [31], где авторами показано, что применение метода Печини для синтеза порошков LNFO обеспечивает более высокий уровень электропроводимости по сравнению с образцами, приготовленными другими синтетическими методами.

После установления оптимальных условий для обеспечения достаточного уровня проводимости и пористости из порошка LNFO ( $1.2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) с добавлением 20 мас% порообразователя (графит) и связующего ПВБ одноосным полусухим прессованием была сформирована толстая несущая катод-подложка (диаметром 12 мм и толщиной 1 мм), выполняющая роль коллектора. После спекания при температуре 1400°C в течение 2 ч пористость коллектора составила 45%, а его коэффициент газопроницаемости достиг  $1.5 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$  (рис. 4, а). По данным ртутной порометрии для катода LSM с одинаковой пористостью основная доля (около 40%) открытых пор имела эквивалентный диаметр 2 мкм [7, 28].

В то же время для успешного проведения ЭФО и получения пленок электролита из суспензий на основе нанопорошков необходимо, как уже упоминалось выше, обеспечить низкую шероховатость поверхности и средний размер пор на поверхности подложки не более 1 мкм. Такие свойства поверхности можно получить различными методами: полировкой, ультразвуковой обработкой, травлением и лазерным сплавлением [6]. Следует отметить, что

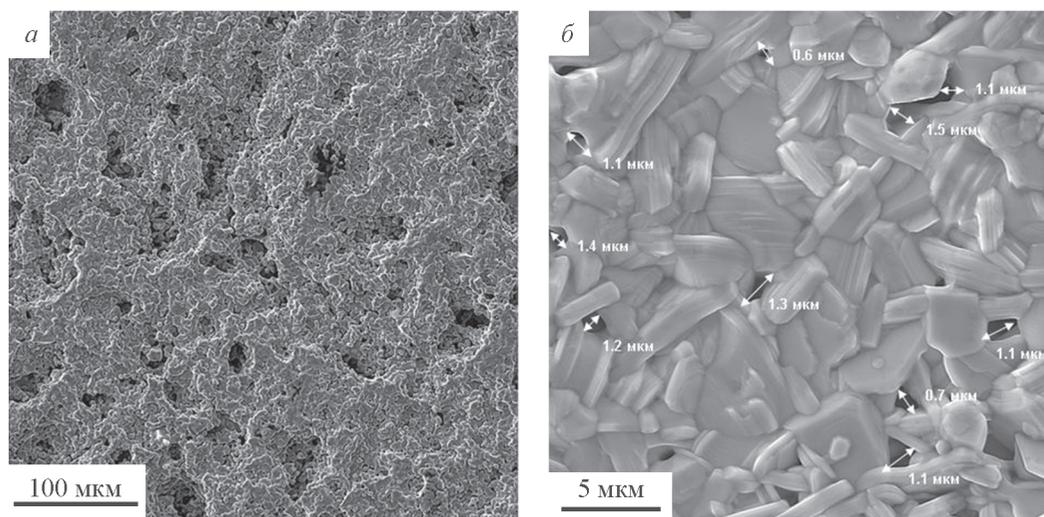


Рис. 4. Многослойная катодная подложка для ЭФО: коллектор LNFO с пористостью 45% (а), функциональный слой LNO, прилегающий к пленке электролита (б).

помимо объемных свойств катодного материала существенное влияние на электрохимические характеристики катода может оказывать и микроструктура катодно-электролитной поверхности. В ряде работ показано, что катод в виде двухслойной структуры с тонким плотным функциональным слоем и толстым пористым коллектором является наиболее предпочтительным с точки зрения работы топливного элемента [32, 33]. В данной работе функциональный слой LNO наносили методом окрашивания на поверхность толстого коллектора в два этапа. Для первого слоя использовали грубый порошок LNO ( $1.7 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ), чтобы закрыть большие поры на поверхности коллектора, затем спекали при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, процедуру нанесения функционального слоя повторяли с использованием мелкого порошка LNO

( $2.6 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) для обеспечения низкой шероховатости поверхности. Окончательное спекание функционального слоя проводили при температуре  $1350^\circ\text{C}$ , 1 ч. Формирование функционального слоя LNO позволило снизить общую пористость несущей подложки (пористость определяли на контрольном образце) до 38%. Электрофоретическое осаждение тонкой пленки электролита с последующим спеканием также приводило к уменьшению пористости подложки, но это уменьшение было менее значительным. Снижение уровня газопроницаемости однозначно отражает снижение пористости несущей подложки (см. таблицу).

На рис. 5 представлены электронные микрофотографии поперечного сечения для полученного полуэлемента. Пленка спеченного электролита имеет

Влияние стадий спекания на пористость коллектора LNFO и газопроницаемость полуэлемента

Электродные и электролитные слои	Пористость коллектора, %	Характерное время спада разрежения, с	Коэффициент газопроницаемости $K \cdot 10^{-3}$ , $\text{мкм}^2$
Коллектор 80% LNFO/20% графит ( $1400^\circ\text{C}$ , 2 ч)	45	160	30.38
Коллектор + функциональный слой LNO (после спекания при температуре $1350^\circ\text{C}$ , 1 ч)	38	$22.3 \cdot 10^3$	0.20
Коллектор-свидетель (после спекания при температуре $1350^\circ\text{C}$ , 1 ч)	38	164	26.81
Коллектор + функциональный слой + пленка электролита CSSO (после финального спекания при температуре $1400^\circ\text{C}$ , 4 ч)		$10.7 \cdot 10^3$	0.00
Коллектор-свидетель (после финального спекания при температуре $1400^\circ\text{C}$ , 4 ч)	36	164	25.78

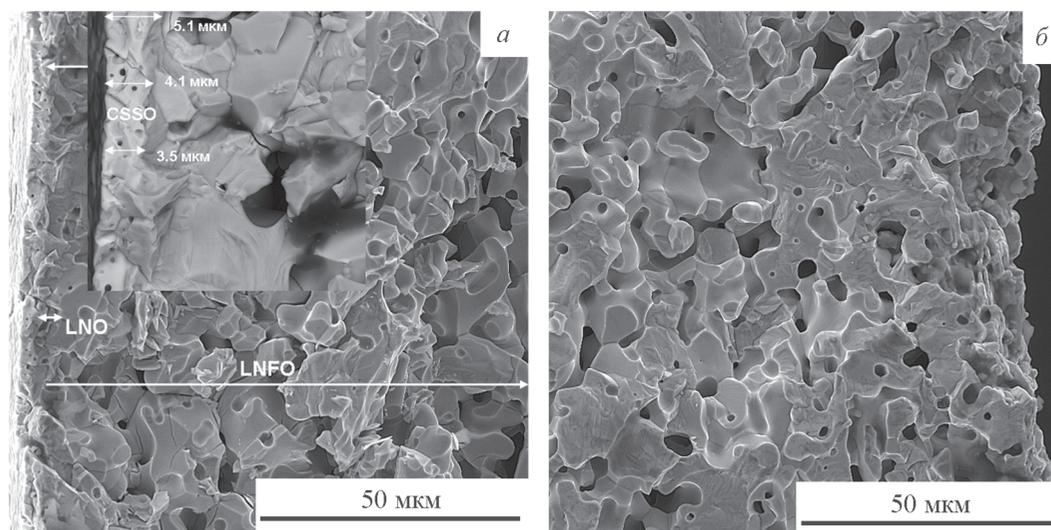


Рис. 5. Электронные микрофотографии полученного полуэлемента: сторона с осажденным слоем электролита CSSO, функциональным слоем LNO и коллектором LNFO (слева направо) (а), обратная сторона коллектора LNFO (б).

однородную структуру с несколькими закрытыми порами. Толщина осажденного слоя уменьшилась с 8 (неспеченная пленка) до 3.5–5.1 мкм. Толщина функционального слоя LNO четко не определена, так как при нанесении суспензия LNO, весьма вероятно, проникает в пористый слой LNFO. Коллектор LNFO имеет структуру с хорошо развитой пористостью и размером пор около 5 мкм. Таким образом, в результате сформировалась газоплотная тонкая пленка твердого электролита CSSO (коэффициент газопроницаемости 0 мкм<sup>2</sup>) на пористой катодной подложке. Можно сделать вывод, что ранее разработанная технология получения самостабилизированных устойчивых суспензий на основе нанопорошков, полученных методом лазерного испарения, и режимы ЭФО, установленные для осаждения пленок электролита на плотном модельном катоде, полностью оправдали себя с точки зрения формирования газоплотной пленки на пористом многослойном катоде.

### Выводы

1. В настоящем исследовании электродные материалы  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  (LNFO) и  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (LNO) были синтезированы модифицированным методом Печини и керамическим методом соответственно. Проведена аттестация исходных электродных материалов методами рентгенофазового анализа и низкотемпературной сорбции.

2. Методом лазерного испарения и конденсации получен нанопорошок  $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (CSSO) и на его основе приготовлена устойчивая суспензия

в смешанной дисперсионной среде, пригодная для проведения ЭФО.

3. Исследовано влияние удельной поверхности исходных порошков LNFO, введения порообразователя (графит) и температуры спекания катодной подложки на ее пористость, газопроницаемость и электропроводимость.

4. В результате сформирован многослойный пористый катод, состоящий из толстого коллектора LNFO толщиной 1 мм с нанесенным функциональным слоем LNO (3–5 мкм). Показано, что после припекания функционального слоя LNO (1350°C, 1 ч) общая пористость несущей подложки составила 38%.

5. Успешное проведение ЭФО позволило в результате сформировать газоплотное тонкопленочное покрытие твердого электролита CSSO (коэффициент газопроницаемости 0 мкм<sup>2</sup>) на многослойной пористой катодной подложке.

Авторы выражают благодарность Л. А. Исуповой (Институт катализа СО РАН, Новосибирск) за помощь в проведении синтеза порошка LNFO, а также Т. А. Демьяненко за помощь при подготовке образцов несущего коллектора и многослойного катода для исследований. Работа выполнена в рамках темы государственного задания ИЭФ УрО РАН. Работа частично выполнена с использованием оборудования коллективного центра «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

### Список литературы

- [1] Vielstich W., Lamm A., Gasteiger H. A. Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications. Wiley, USA, 2003. V. 3, 4. 3826 p.

- [2] *Stambouli A. B., Traversa E. R.* // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2002. V. 6. P. 433–455.
- [3] *Will J., Mitterdorfer A., Kleinlogel C., Perednis D., Gauckler L. J.* // *Solid State Ionics.* 2000. V. 131. P. 79–96.
- [4] Юшина Л. Д. Пленки твердооксидных электролитов. Екатеринбург: УрО РАН, 2012. 138 с. [*Yushina L. D.* Solid oxide electrolyte films. Ekaterinburg: UB RAS, 2012, 138 p.].
- [5] Дунюшкина Л.А. Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов: Монография. Екатеринбург: УрО РАН, 2015. 126 с. [*Dunyushkina L.A.* Introduction into Methods for Obtaining Film Electrolytes for Solid-Oxide Fuel Cells: Monograph. Yekaterinburg: Ural. Otd. Ross. Akad. Nauk, 2015. 126 p.].
- [6] Садыков В. А., Усольцев В. В., Федорова Ю. Е., Собянин В. А., Калинин П. В., Аржанников А. В., Власов А. Ю., Коробейников М. В., Брызгин А. А., Саланов А. Н., Предтеченский М. Р., Бобренок О. Ф., Улихин А. С., Уваров Н. Ф., Смогыго О. Л. // *Электрохимия.* 2011. Т. 47. № 4. С. 517–523 [*Sadykov V. A., Usoltsev V. V., Fedorova E. Yu., Sobyenin V. A., Kalinin P. V., Arzhannikov A. V., Vlasov A. Yu., Korobeinikov M. V., Bryazgin A. A., Salanov A. N., Predtechenskii M. R., Bobrenok O. F., Ulikhin A. S., Uvarov N. F., Smorygo O. L.* // *Russ. J. Electrochem.* 2011. V. 47. N 4. P. 488–493].
- [7] Береснев С. М., Бобренок О. Ф., Кузин Б. Л., Богданович Н. М., Куртеева А. А., Осинкин Д. А., Вдовин Г. К., Бронин Д. И. // *Электрохимия.* 2012. Т. 48. № 10. С. 1066 [*Beresnev S. M., Bobrenok O. F., Kuzin B. L., Bogdanovich N. M., Kurteeva A. A., Osinkin D. A., Vdovin G. K., Bronin D. I.* // *Russ. J. Electrochem.* 2012. V. 48. N 10. P. 969–975].
- [8] *Zarabian M., Yar A. Y., Vafaenezhad S., Faghihi Sani M. A., Simchi A.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. V. 33. P. 1815–1823.
- [9] *Srisuwan A., Wattanasiriwech D., Wattanasiriwech S., Aunkavattana P.* // *Energy Proc.* 2015. V. 79. P. 988–993.
- [10] *Besra L., Liu M.* // *Progr. Mater. Sci.* 2007. V. 52. P. 1–61.
- [11] *Chen F., Liu M.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2001. V. 21. P. 127–134.
- [12] Калинина Е. Г., Лютягина Н. А., Сафронов А. П., Буянова Е. С. // *Неорган. материалы.* 2014. Т. 50. № 2. С. 202–209 [*Kalinina E. G., Lyutyagina N. A., Safronov A. P., Buyanova E. S.* // *Inorg. Mater.* 2014. V. 50. P. 184–190].
- [13] Калинина Е. Г., Сафронов А. П., Котов Ю. А. // *Электрохимия.* 2011. Т. 47. № 6. С. 717–722 [*Kalinina E. G., Safronov A. P., Kotov Yu. A.* // *Russ. J. Electrochem.* 2011. V. 47. P. 671–675].
- [14] *Gao Zh., Mogni L. V., Miller E. C., Raolsback J. G., Barnett S. A.* // *Energy Environ. Sci.* 2016. V. 9. P. 1602–1644.
- [15] *Boehm E., Bassat J.-M., Dordor P., Mauvy F., Grenier J.-C., Stevens Ph.* // *Solid State Ionics.* 2005. V. 176. P. 2717–2725.
- [16] *Shen Y., Zhao H., Liu X., Xu N.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. V. 12. P. 15124–15131.
- [17] *Kolchugin A. A., Pikalova E. Yu., Bogdanovich N. M., Bronin D. I., Pikalov S. M., Plaksin S. V., Ananyev M. V., Eremin V. A.* // *Solid State Ionics.* 2016. V. 288. P. 48–53.
- [18] *Woolley R. J., Skinner S. J.* // *Solid State Ionics.* 2014. V. 255. P. 1–5.
- [19] *Sharma R.K., Burriel M., Dessemond L., Martin V., Bassat J.-M., Djurado E.* // *J. Power Sources.* 2016. V. 316. P. 17–28.
- [20] *Pikalova E. Yu., Bogdanovich N. M., Kolchugin A. A., Ananyev M. V., Pankratov A. A.* // *Solid State Ionics.* 2016. V. 288. P. 36–42.
- [21] Калинина Е. Г., Лютягина Н. А., Лейман Д. В., Сафронов А. П. // *Рос. нанотехнологии.* 2014. Т. 9. № 5–6. С. 42–46 [*Kalinina E. G., Lyutyagina N. A., Leiman D. V., Safronov A. P.* // *Nanotechnologies in Russia.* 2014. V. 9. N 5–6. P. 274–279].
- [22] *Kalinina E. G., Efimov A. A., Safronov A. P.* // *Thin Solid Films.* 2016. V. 612. P. 66–71.
- [23] Пикалова Е. Ю., Никонов А. В., Журавлев В. Д., Бамбуров В. Г., Саматов О. М., Липилин А. С., Хрустов В. Р., Николаенко И. В., Плаксин С. В., Молчанова Н. Г. // *Неорган. материалы.* 2011. Т. 47. № 4. С. 452–457 [*Pikalova E. Yu., Nikonov A. V., Zhuravlev V. D., Bamburov V. G., Samatov O. M., Lipilin A. S., Khrustov V. R., Nikolaenko I. V., Plaksin S. V., Molchanova N. G.* // *Inorg. Mater.* 2011. V. 47. N 4. P. 396–401].
- [24] Калинина Е. Г., Саматов О. М., Сафронов А. П. // *Неорган. материалы.* 2016. Т. 52. № 8. С. 922–928 [*Kalinina E. G., Samatov O. M., Safronov A. P.* // *Inorg. Mater.* 2016. V. 52. N 8. P. 858–864].
- [25] *Kalinina E. G., Pikalova E. Yu., Menshikova A. V., Nikolaenko I. V.* // *Solid State Ionics.* 2016. V. 288. P. 110–114.
- [26] Пикалова Е. Ю., Бамбуров В. Г., Мурашкина А. А., Неуймин А. Д., Демин А. К., Плаксин С. В. // *Электрохимия.* 2011. Т. 47. № 6. С. 738–744 [*Pikalova E. Yu., Bamburov V. G., Murashkina A. A., Neumin A. D., Demin A. K., Plaksin S. V.* // *Russ. J. Electrochem.* 2011. V. 47. N 6. P. 690–696].
- [27] *Kalinina E. G., Pikalova E. Yu., Kolchugin A. A., Pikalov S. M., Kaigorodov A. S.* // *Solid State Ionics.* 2017. V. 302. P. 126–132.
- [28] Куртеева А. А., Богданович Н. М., Бронин Д. И., Поротникова Н. М., Вдовин Г. К., Береснев С. М., Кузьмина Л. А. // *Электрохимия.* 2010. Т. 46. № 7.

- С. 864–872 [Kurteeva A. A., Bogdanovich N. M., Bronin D. I., Porotnikova N. M., Vdovin G. K., Beresnev S. M., Kuz'mina L. A. // Russ. J. Electrochem. 2010. V. 46. N 7. P. 811–819].
- [29] Куртеева А. А., Береснев С. М., Осинкин Д. А., Кузин Б. Л., Вдовин Г. К., Журавлев В. Д., Богданович Н. М., Бронин Д. И. // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 12. С. 1478 [Kurteeva A. A., Beresnev S. M., Osinkin D. A., Kuzin B. L., Vdovin G. K., Zhuravlev V. D., Bogdanovich N. M., Bronin D. I. // Russ. J. Electrochem. 2011. V. 47. N 12. P. 1381–1388].
- [30] Sahu A. K., Ghosh A., Suri A. K. // Ceram. Int. 2009. V. 35. P. 2493–2497.
- [31] Niwa E., Uematsu C., Hashimoto T. // Mater. Res. Bull. 2013. V. 48. P. 1–6.
- [32] Herle J. V., McEvoy A. J., Thampi K. R. // Electrochim. Acta. 1994. V. 39. N 11/12. P. 1675–1680.
- [33] Hildenbrand N., Boukamp B. A., Nammensma P. // Solid State Ionics. 2011. V. 192. P. 12–15.
-