

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт сильноточной электроники Сибирского отделения  
Российской академии наук  
(ИСЭ СО РАН)

На правах рукописи

Шипилова Анна Викторовна

**Структура и свойства тонких пленок  $ZrO_2:Y_2O_3$ , формируемых методом  
магнетронного распыления**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
кандидат технических наук, доцент  
А.А. Соловьев

Томск – 2018

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ТОНКОПЛЕНОЧНЫЙ ТВЕРДООКСИДНЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ: ПРОБЛЕМЫ И НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ.....	14
1.1. Типы (классификация) топливных элементов, описание структуры и принцип действия.....	14
1.2. Твердооксидный топливный элемент.....	16
1.2.1. Структура и принцип действия.....	16
1.2.2. Электрические характеристики твердооксидного топливного элемента.....	17
1.2.3. Материалы, используемые для изготовления твердооксидного топливного элемента.....	21
1.2.3.1. Материалы электролита.....	21
1.2.3.2. Материалы электродов.....	23
1.2.4. Перспективные направления развития твердооксидных топливных элементов.....	26
1.2.5. Типы конструкций твердооксидного топливного элемента.....	28
1.3. Методы изготовления планарных твердооксидных топливных элементов.....	32
1.3.1. Порошковые технологии.....	33
1.3.2. Методы изготовления тонкопленочного электролита.....	35
1.3.3. Магнетронное распыление.....	38
Выводы по Главе 1.....	52
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ, ИЗМЕРИТЕЛЬНОЕ И АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МЕТОДИКИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛУЧАЕМЫХ ПОКРЫТИЙ.....	55
2.1. Экспериментальная установка для изготовления многослойных структур твердооксидных топливных элементов методом комбинированного электронно- ионно-плазменного напыления покрытий.....	55
2.1.1. Вакуумная камера.....	56
2.1.2. Источник электронов.....	58
2.1.3. Магнетронная распылительная система.....	61
2.1.4. Источники питания.....	63
2.1.4.1. Источник питания для магнетронных распылительных систем мощностью 5 кВт (серия APEL-M-5PDC).....	63
2.1.4.2. Биполярный источник питания для магнетронных распылительных	

систем мощностью 10 кВт (серия APEL-M-10BP).....	64
2.2. Стенд для исследования электрических характеристик ячеек твердооксидного топливного элемента диаметром 20 мм методами вольтамперометрии и импедансной спектроскопии.....	65
2.2.1. Высокотемпературная печь.....	65
2.2.2. Источник питания печи с терморегулятором.....	66
2.2.3. Блок крепления образца.....	66
2.2.4. Блок коммутации газов и подключения топливной ячейки к системе регистрации.....	67
2.2.5. Потенциостат.....	68
2.2.6. Импедансметр.....	69
2.3. Стенд для исследования электрических характеристик ячеек твердооксидного топливного элемента размером 50×50 мм <sup>2</sup> .....	70
2.3.1. Высокотемпературный блок печи с блоком питания.....	70
2.3.2. Блок подачи топлива и воздуха.....	72
2.3.3. Система автоматизированного управления стендом.....	73
2.4. Устройство и методика измерения величины газопроницаемости образцов.....	74
2.5. Пористые анодные подложки твердооксидного топливного элемента.....	75
2.6. Методика изготовления единичной ячейки твердооксидного топливного элемента на несущем аноде.....	78
2.7. Исследование микроструктуры образцов.....	79
2.8. Исследование фазового состава и структурных параметров образцов, а также адгезионной прочности ZrO <sub>2</sub> :Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> покрытия к анодной подложке.....	80
Выводы по Главе 2.....	81
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ МАГНЕТРОННОГО ОСАЖДЕНИЯ И СТРУКТУРЫ NiO/YSZ АНОДА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ZrO <sub>2</sub> :Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ПОКРЫТИЙ...	82
3.1. Применение магнетронного распыления на постоянном токе для формирования пленок ZrO <sub>2</sub> :Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	82
3.2. Применение среднечастотного униполярного импульсного питания магнетронной распылительной системы для формирования пленок ZrO <sub>2</sub> :Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	85
3.3. Применение импульсного биполярного магнетронного распыления для формирования пленок ZrO <sub>2</sub> :Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	91
3.3.1. Влияние параметров импульсного питания магнетрона на скорость	

осаждения пленок $ZrO_2:Y_2O_3$ .....	91
3.3.2. Влияние условий импульсного биполярного распыления на микроструктуру и фазовый состав пленок $ZrO_2:Y_2O_3$ .....	96
3.3.3. Влияние высокотемпературного отжига $ZrO_2:Y_2O_3$ электролита, осаждаемого методом магнетронного распыления, на электрохимические характеристики топливных ячеек.....	104
3.3.4. Влияние анода и материала катода на электрохимические характеристики топливных ячеек с электролитом, осаждаемым методом магнетронного распыления.....	107
3.3.5. Сопоставление результатов, полученных в данной работе, с мировым уровнем.....	111
3.3.6. Масштабирование метода биполярного импульсного магнетронного распыления на подложки большей площади.....	113
Выводы по Главе 3.....	118
ГЛАВА 4. МЕТОД КОМБИНИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОННО-ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК $ZrO_2:Y_2O_3$ НА ПОРИСТОМ NiO-YSZ АНОДЕ.....	121
4.1. Расчет распределения температуры в поверхностном слое пористого Ni-YSZ анода твердооксидного топливного элемента при воздействии потока быстрых электронов.....	122
4.2. Влияние импульсной электронно – пучковой обработки на структуру и характеристики пористого анода твердооксидного топливного элемента.....	129
4.2.1. Импульсная электронно-пучковая обработка исходного пористого NiO-YSZ анода твердооксидного топливного элемента.....	129
4.2.2. Импульсная электронно-пучковая обработка пористого анода твердооксидного топливного элемента с предварительно нанесенным на него $ZrO_2:Y_2O_3$ подслоем.....	134
4.3. Формирование методом магнетронного распыления пленки $ZrO_2:Y_2O_3$ электролита на модифицированных пористых анодах твердооксидного топливного элемента.....	137
4.4. Исследование электрохимических характеристик единичных ячеек твердооксидного топливного элемента с $ZrO_2:Y_2O_3$ электролитом сформированным методом комбинированного электронно-ионно-плазменного осаждения.....	144

4.4.1. Исследование электрохимических характеристик топливных ячеек методом вольтамперометрии.....	144
4.4.2. Импедансная спектроскопия топливных ячеек с тонкопленочным $ZrO_2:Y_2O_3$ электролитом.....	148
Выводы по Главе 4.....	155
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.....	158
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	161
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	163

## ВВЕДЕНИЕ

Электронно-ионно-плазменные методы модификации поверхности и нанесения тонких пленок нашли широкое применение в самых различных областях. Эти методы успешно используются для формирования покрытий различного функционального назначения: защитных, износостойких, декоративных, энергосберегающих и др. Это позволяет улучшить эксплуатационные характеристики деталей и изделий (стойкость к коррозии, эрозии, износу и т.д.) и, как результат, увеличить ресурс их эксплуатации [1-9]. Одной из перспективных и активно исследуемых областей, где электронно-ионно-плазменные методы могут успешно применяться, является водородная энергетика.

Среди множества задач, решаемых в области водородной энергетике, ключевой является создание высокоэффективных и дешевых электрохимических генераторов на основе топливных элементов (ТЭ) – устройств, напрямую преобразующих химическую энергию взаимодействия реагентов (топлива и окислителя) в электрическую. Среди известных на сегодняшний день видов ТЭ, особое внимание во всем мире уделяется разработке твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). ТОТЭ имеют ряд преимуществ перед другими видами ТЭ: универсальность по отношению к топливу, высокий коэффициент полезного действия (до 60–70%) и наличие отходящей высокопотенциальной тепловой энергии, которая может быть эффективно использована для производственных и бытовых нужд, отсутствие необходимости использовать дорогостоящие платиновые катализаторы. Кроме того, твердое состояние всех компонентов ТОТЭ позволяет реализовывать бесконечное многообразие форм и размеров элементов в зависимости от целей применения (портативные переносные изделия мощностью 2–300 Вт, стационарные источники энергии мощностью 1 кВт–10 МВт, для транспорта 10 кВт–5 МВт, для подводных лодок 0,3–2 МВт) [10]. Основными конструктивными составляющими ТОТЭ, в общем случае, являются пористые электроды (анод и катод) и расположенный между ними твердый газонепроницаемый электролит. Однако высокие рабочие температуры (850-1000°C) данного типа ТЭ влекут за собой ряд трудностей, связанных с окислением или коррозией большинства металлов и, как результат, необходимостью использования дорогостоящих конструкционных материалов для изготовления элементов ТОТЭ. Кроме того, при высоких температурах имеет место взаимодиффузия материалов электродов и электролита с образованием непроводящих соединений, механические напряжения, обусловленные различием коэффициентов термического расширения (КТР) отдельных функциональных слоев топливной ячейки (ТЯ) [11].

В связи с этим, для создания коммерческого ТОТЭ, привлекательного для широкомасштабного применения, необходимо решить актуальнейшую задачу – снизить

рабочие температуры до 600°C–800°C, обеспечив при этом высокие удельные характеристики топливного элемента. Снижение рабочих температур до приемлемых величин позволило бы применять недорогие конструкционные материалы и упростить конструкцию ТЭ, увеличить срок службы вследствие снижения скорости деградационных процессов, повысить эксплуатационную привлекательность устройства для пользователя.

### **Степень разработанности темы исследования**

В настоящее время для решения указанной выше проблемы активно ведутся исследования, использующие два подхода [12]:

- уменьшение толщины твердого керамического электролита путем формирования тонких газоплотных пленок электролитов на пористых электродах (на аноде или катоде) [13];
- применение новых альтернативных керамических материалов с высокой ионной проводимостью при умеренных температурах [14].

Снижению рабочей температуры ТОТЭ путем уменьшения толщины электролита посвящено большое количество работ. Результаты исследований показывают, что уменьшение толщины электролита (обычно толщина составляет десятки-сотни микрон) до единиц микрон позволяет снизить рабочую температуру до 650–800°C [15], а снижение рабочих температур до 400–650°C требует формирования электролита, толщина которого не будет превышать нескольких сотен нанометров [16]. Вместе с тем, при формировании слоя электролита в виде тонких пленок, особое внимание следует уделять его свойствам (структурным и эксплуатационным). Известно, что качество тонкопленочного электролита, который должен иметь высокую ионную проводимость, механическую прочность и стойкость к термоциклированию, в значительной степени определяет эксплуатационные характеристики всего топливного элемента. В свою очередь, свойства пленки электролита зависят от ее структуры, стехиометрии и фазового состава. Важно, чтобы уменьшение толщины пленки электролита не сопровождалось увеличением ее газопроницаемости, поскольку это приведет к снижению эффективности и стабильности работы ТОТЭ. Ухудшение газоплотности пленки электролита происходит, как правило, из-за наличия в ней трещин или частичного отслаивания от подложки. Эти дефекты могут быть обусловлены как недостаточной адгезией между пленкой и подложкой, прочностью и плотностью самой пленки, так и разностью коэффициентов термического расширения пленки электролита и подложки, а также столбчатой структурой пленки [17-21].

Свойства электролита ТОТЭ во многом определяются методом его изготовления. Традиционными, хорошо изученными и широко применяемыми на практике методами формирования электролита являются различные порошковые технологии такие, например, как шликерное литье [22], трафаретная печать [23], электрофоретическое осаждение [24], покрытие

окуванием [25], метод полусухого прессования [26] и другие. Несмотря на относительную простоту и низкую стоимость перечисленных методов, они имеют ограниченное применение в разработках, направленных на повышение удельных характеристик ТОТЭ за счёт минимизации толщины его функциональных слоев, в частности, электролита. Все эти методы предназначены для нанесения толстых покрытий (десятки микрон и выше) и не подходят для формирования относительно тонких покрытий толщиной от единиц до 10 мкм без проколов, трещин и других дефектов. Кроме того, большинство из перечисленных выше процессов являются высокотемпературными (около 1200–1550°C), что автоматически влечет за собой большие энергозатраты и удорожание производства твердых керамических электролитов для ТОТЭ. Поэтому для формирования тонкопленочной структуры ТОТЭ, прежде всего тонкопленочного электролита, необходимо использовать другие методы изготовления.

В этой связи, внимание разработчиков всё в большей степени привлекают тонкопленочные технологии формирования материалов: вакуумно-плазменные и плазмохимические технологии. В частности, перспективным для решения указанной выше проблемы является метод магнетронного осаждения тонких пленок. К его достоинствам можно отнести стабильность процесса, возможность независимого регулирования основных параметров процесса напыления, получение однородных по толщине покрытий с необходимыми структурными и эксплуатационными характеристиками, а также возможность обработки поверхностей с большой площадью. Имеются работы, в которых показана перспективность применения данного метода для решения указанных выше задач [13, 15, 27].

Одной из проблем, возникающих при нанесении тонкой пленки электролита, является необходимость ее формирования на поверхности пористого электрода, чаще всего анода, имеющего пористость около 30-40% и размер пор от единиц до десятков микрон [28]. Для решения этой проблемы осуществляют предварительную обработку пористой подложки с целью создания модифицированных и интерфейсных слоев [28, 29].

На сегодняшний день в России отсутствуют хорошо отработанные и экономически выгодные технологии формирования планарного ТОТЭ с тонкопленочным электролитом на несущем аноде. Единичные образцы продукции, представленные в зарубежных публикациях, имеют высокую стоимость, что сдерживает их массовое внедрение. Очевидно, что **актуальной задачей** в области изготовления ТОТЭ является разработка новых способов формирования тонкопленочных структур топливного элемента, в частности, способов нанесения тонких пленок электролита.

### **Цель диссертационной работы**

Целью настоящей диссертационной работы являлась разработка способа магнетронного осаждения тонкого газонепроницаемого  $ZrO_2:Y_2O_3$  (YSZ) электролита среднетемпературного



(650–800°C) твердооксидного топливного элемента планарной конструкции с несущим анодом и установление зависимостей между режимами формирования электролита, его свойствами и электрохимическими характеристиками единичных ячеек ТОТЭ.

Для достижения указанной цели в работе поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Изучить влияние режимов работы магнетронной распылительной системы и условий осаждения на морфологию поверхности, структуру и фазовый состав YSZ покрытий, осаждаемых на пористый анод.

2. Изучить влияние микроструктуры поверхности пористого анода на морфологию поверхности, структуру и фазовый состав осаждаемых YSZ покрытий.

3. Разработать способ предварительной модификации пористого анода, позволяющий управлять размером пор его приповерхностного слоя и создавать переходный слой между анодом и электролитом, для формирования газонепроницаемой пленки электролита минимально возможной толщины.

4. Изучить влияние предварительной модификации поверхности пористого анода на структуру тонких пленок YSZ электролита, формируемых методом магнетронного распыления.

5. Сформировать единичные ячейки твердооксидного топливного элемента с несущим анодом и тонкопленочным YSZ электролитом и провести исследование их электрохимических характеристик. Выявить взаимосвязь между параметрами осаждения, структурой формируемых покрытий с электрохимическими характеристиками ячеек ТОТЭ.

#### **Научная новизна работы**

1. Показано, что на структуру и свойства тонкопленочного YSZ электролита, формируемого на пористом аноде ТОТЭ методом реактивного магнетронного распыления, основное влияние оказывают: микроструктура поверхности анода (размер пор), режимы магнетронного распыления (параметры импульсного электропитания), температура подложки в процессе осаждения электролита и последующая обработка (высокотемпературный отжиг). Установлено, что для получения газонепроницаемых пленок YSZ электролита кубической модификации без столбчатой структуры с высокими скоростями роста (до 12 мкм/ч) необходимо использовать аноды с мелкопористым анодным функциональным слоем (со средним размером пор 0,6–1 мкм), применять среднечастотное (50-100 кГц) импульсное биполярное питание магнетрона, нагрев подложки до 300–500°C в процессе осаждения электролита и проводить высокотемпературный отжиг полученного электролита на воздухе при температуре 1100°C в течение 2 часов.

2. Впервые для модификации поверхности пористой NiO-YSZ керамики, используемой в качестве анодов ТОТЭ, был использован метод импульсной электронно-пучковой обработки (ЭПО). Установлено, что в результате такой обработки за счет оплавления поверхности

облучаемого образца происходит частичное закрытие поверхностных пор и формирование в его приповерхностной области переходного слоя с более плотной структурой.

3. Разработан и реализован способ формирования тонкопленочного слоя электролита, который заключается в предварительной поверхностной модификации пористого анода ТОТЭ методом импульсной электронно-пучковой обработки и последующем нанесении на него газоплотного тонкопленочного электролита в едином технологическом цикле.

4. Разработан и экспериментально реализован комбинированный способ формирования тонкопленочного электролита, включающий в себя магнетронное осаждение на пористый анод тонкого YSZ подслоя, его обработку импульсным электронным пучком и последующее нанесение основного слоя YSZ электролита. Использование такого подхода приводит к улучшению микроструктуры и фазового состава пленки электролита, подавлению ее столбчатой структуры и уменьшению внутренних микронапряжений. Установлено, что по влиянию на структуру пленки электролита и на электрохимические характеристики топливной ячейки импульсная электронно-пучковая обработка, является аналогом высокотемпературного отжига пленки после ее осаждения.

#### **Практическая значимость работы**

Реализован способ предварительной модификации поверхности пористого анода ТОТЭ сильноточным низкоэнергетичным электронным пучком с энергией электронов 10–12 эВ, током пучка 15 А, диаметром пучка 70–80 мм и длительностью импульса 2–3.5 мкс. Результатом такой обработки является уменьшение размера пор на поверхности анода и формирование промежуточной области между пористой подложкой и осаждаемым впоследствии плотным покрытием. Наличие такой переходной зоны обеспечивает формирование газоплотного слоя электролита меньшей толщины. Разработан и запатентован комбинированный способ формирования на аноде ТОТЭ тонкопленочного YSZ электролита, сочетающий в себе магнетронное распыление и импульсную электронно-пучковую обработку. Данный способ позволяет повысить плотность мощности топливной ячейки более чем в два раза, с 290 до 620 мВт/см<sup>2</sup> при температуре 800°С. Благодаря возможности осуществлять обработку подложки и осаждение электролита в едином технологическом цикле, отсутствии необходимости в высокотемпературном отжиге, процесс формирования тонкопленочного электролита ТОТЭ может быть существенно упрощен и сокращён. Показана возможность масштабирования метода магнетронного осаждения YSZ покрытий на аноды размером 50×50 мм<sup>2</sup>.

Результаты работы были использованы в ООО «Томский топливный элемент» при выполнении контракта №12348р/23623 с Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (2014 г.).

### **Научные положения, выносимые на защиту:**

1. Применение импульсного асимметричного биполярного питания магнетрона с нагревом подложки в процессе осаждения до 500°C приводит к формированию на пористом аноде ТОТЭ газонепроницаемой пленки YSZ электролита толщиной 3–5 мкм с кубической структурой и увеличению плотности мощности ячейки ТОТЭ в 2–3 раза по сравнению с использованием импульсного униполярного режима магнетронного распыления.

2. Импульсная электронно-пучковая обработка пористых NiO-YSZ анодов ТОТЭ при оптимальных параметрах (плотности энергии пучка  $Q = 0,8–2,5$  Дж/см<sup>2</sup>, длительности импульсов 2–2,4 мкс и средней энергии ускоренных электронов 12–13 кэВ) приводит к формированию модифицированного слоя толщиной до 2 мкм и снижению газопроницаемости исходного анода в 10–20 раз, что обеспечивает условия для дальнейшего нанесения тонкой (до 5 мкм) газонепроницаемой пленки электролита.

3. Осаждение тонкопленочного YSZ электролита ТОТЭ методом магнетронного распыления в комбинации с импульсной электронно-пучковой обработкой приводит к формированию электролита с требуемой структурой и составом и, как результат, увеличению плотности мощности топливной ячейки в 2–3 раза без проведения высокотемпературного отжига электролита на воздухе.

### **Методология и методы исследования**

Объектами исследования в данной работе являлись единичные ячейки твердооксидного топливного элемента, представляющие собой многослойную структуру, состоящую из пористой металлокерамической основы и сформированных на ней слоев электролита и катода. Формирование тонкопленочного электролита осуществлялось методом магнетронного распыления на специально разработанной автоматизированной установке для изготовления многослойных структур твердооксидных топливных элементов. Это же оборудование было использовано в процессе модификации поверхности пористой металлокерамики пучком электронов. Катодный слой наносился методом трафаретной печати.

В ходе выполнения работы для исследования морфологии поверхности, микроструктуры поверхности и поперечного излома как пленок  $ZrO_2:Y_2O_3$  формируемых методом магнетронного распыления, так и электродных слоев топливной ячейки (анода и катода), были использованы световой металлографический микроскоп MMP-4, сканирующий электронный микроскоп Philips SEM-515 и атомно-силовой микроскоп «Solver-P47». Исследование фазового состава и структурных параметров решетки пленок  $ZrO_2:Y_2O_3$  проводилось на дифрактометре Shimadzu XRD 6000. В дополнение была использована спектроскопия комбинационного рассеяния (Рамановская спектроскопия) на приборе Centaur U HR). Прибор Micro-Scratch Tester MST-S-AX-0000 использовался для измерения адгезионной прочности  $ZrO_2:Y_2O_3$  покрытия.

Исследование электрохимических характеристик единичных ячеек ТОГЭ осуществлялось методами вольтамперометрии и импедансной спектроскопии.

**Достоверность полученных результатов** обеспечивается систематическим характером исследований, большим объемом полученных экспериментальных данных и их соответствием расчетным данным, комплексным подходом в проводимых исследованиях, применением современных приборов и методов измерения. Достоверность экспериментальных данных подтверждается согласованностью результатов, полученных при использовании различных методов исследования. Полученные результаты были опубликованы в ведущих российских и зарубежных журналах, доложены и обсуждены на конференциях, в том числе международных. Полученные в данной диссертационной работе результаты не противоречат литературным данным, полученным другими исследователями.

**Личный вклад автора** состоит в постановке задач, выборе методик исследований, проведении большинства экспериментов и исследований, составляющих основу работы. Автором были проведены эксперименты по магнетронному напылению пленок  $ZrO_2:Y_2O_3$  электролита, изготовлению единичных ячеек твердооксидного топливного элемента и исследованию их электрохимических характеристик. Обсуждение результатов и анализ экспериментальных данных проводились совместно с соавторами работ, опубликованных по теме диссертации. Автор принимал непосредственное участие в формулировке выводов, положений, написании статей.

#### **Апробация результатов исследования**

Материалы диссертации были доложены и обсуждены на международных и всероссийских конференциях:

1. III Всероссийский семинар с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе", Екатеринбург, 31 января–3 февраля, 2006 г.
2. Международный научно-технический семинар «Водородная энергетика как альтернативный источник энергии», Москва, 20–23 октября, 2009 г.
3. IV всероссийская конференция молодых ученых "Материаловедение, технологии и экология в третьем тысячелетии", Томск, 19–21 октября, 2009 г.
4. Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодежи "Проведение научных исследований в области индустрии наносистем и материалов", Белгород, 16–20 ноября, 2009 г.
5. Пятая российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики», Санкт-Петербург, 16-18 ноября 2009 г.

6. Российская научно-практическая конференция «Физико-технические проблемы получения и использования пучков заряженных частиц, нейтронов, плазмы и электромагнитного излучения», г. Томск, 24-26 ноября 2009 г.

7. Всероссийская конференция с международным участием «Твердооксидные топливные элементы и энергоустановки на их основе». Черноголовка, 16–18 июня, 2010 г.

8. 10<sup>th</sup> International conference on modification of materials with particle beams and plasma flows, 19–24 September, Tomsk, 2010 г.

9. Всероссийская конференция с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе". Черноголовка, 1–5 июля 2013 г.

10. 18<sup>th</sup> International conference on surface modification of materials by ion beams, 15-20 September 2013, Kusadasi, Turkey.

11. Третья всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Черноголовка, 29 июня - 3 июля 2015 г.

12. Third European conference on renewable energy systems, 7-10 October 2015, Kemer, Antalya, Turkey.

### **Публикации**

Основные результаты исследований по теме диссертационной работы опубликованы в 15 научных статьях в зарубежных и отечественных рецензируемых журналах, из них 12 включенных в перечень ВАК. Результаты исследований защищены двумя патентами РФ.

### **Структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Диссертация изложена на 180 страницах, включая 96 рисунков и 17 таблиц. Список литературы включает 218 источников.

## ГЛАВА 1. ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

### 1.1. Типы (классификация) топливных элементов, описание структуры и принцип действия

На протяжении последнего десятилетия в большинстве развитых стран мира наметилось бурное развитие водородной энергетики – одного из перспективных направлений научно-технического прогресса, основной идеей которого является использование водорода в качестве основного энергоносителя во всех энергоемких отраслях промышленности. Необходимость поиска и разработки альтернативных источников энергии обусловлена тем, что запасы основных топливных источников таких, как уголь, нефть, газ, повсеместно используемых в настоящее время, со временем сокращаются. К тому же их использование связано с вредными выбросами в атмосферу, что влечет за собой постоянный рост экологических проблем.

Одной из ключевых проблем водородной энергетики, наряду с производством, хранением и транспортировкой водорода, является создание топливных элементов – высокоэффективных электрохимических генераторов (ЭХГ). В таких электрохимических устройствах (ЭХУ) химическая энергия взаимодействия реагентов (топлива и окислителя) преобразуется в электрическую напрямую в процессе электрохимической реакции, минуя стадии преобразования одного вида энергии в другой [30, 31]. Благодаря этому, теоретический коэффициент полезного действия (КПД) топливных элементов может достигать 60–70% [10]. Для сравнения, двигатели внутреннего сгорания, дизели и тепловые электростанции имеют КПД не более 40% [32].

С практической точки зрения ТЭ напоминает обычную гальваническую батарею. Однако в отличие от последней, в ТЭ материалы электролита и электродов не расходуются. Работа ТЭ начинается с момента подачи на него реагентов и заканчивается, когда подвод топлива и окислителя прекращается. Процесс работы ТЭ сопровождается отсутствием шумов и вибраций, а также минимальными выбросами в атмосферу загрязняющих веществ. В качестве топлива может использоваться не только чистый водород, но и другое водородосодержащее сырье, например, природный газ, аммиак, метанол или бензин (в зависимости от типа топливного элемента), а в качестве окислителя – кислород или обычный воздух [32, 33].

Основными конструктивными элементами любого ТЭ являются два электрода (анод и катод) и расположенный между ними электролит. Все известные ТЭ могут быть классифицированы по типу используемого в них электролита (щелочные, фосфорнокислотные, расплавнокарбонатные, полимерные, твердооксидные), рабочей температуре

(высокотемпературные  $T > 800^\circ\text{C}$ ; среднетемпературные  $600^\circ\text{C} < T < 800^\circ\text{C}$ ; и низкотемпературные  $T < 600^\circ\text{C}$ ), по виду преобразования углеводородного топлива (ТЭ с внутренней или внешней конверсией), а также по исходным веществам электродных реакций (водород - кислородные, метано - кислородные и др.) [34, 35].

Чаще всего применяют классификацию ТЭ по типу используемого электролита и рабочей температуре. Обобщенная схема топливных элементов представлена на рисунке 1.1.

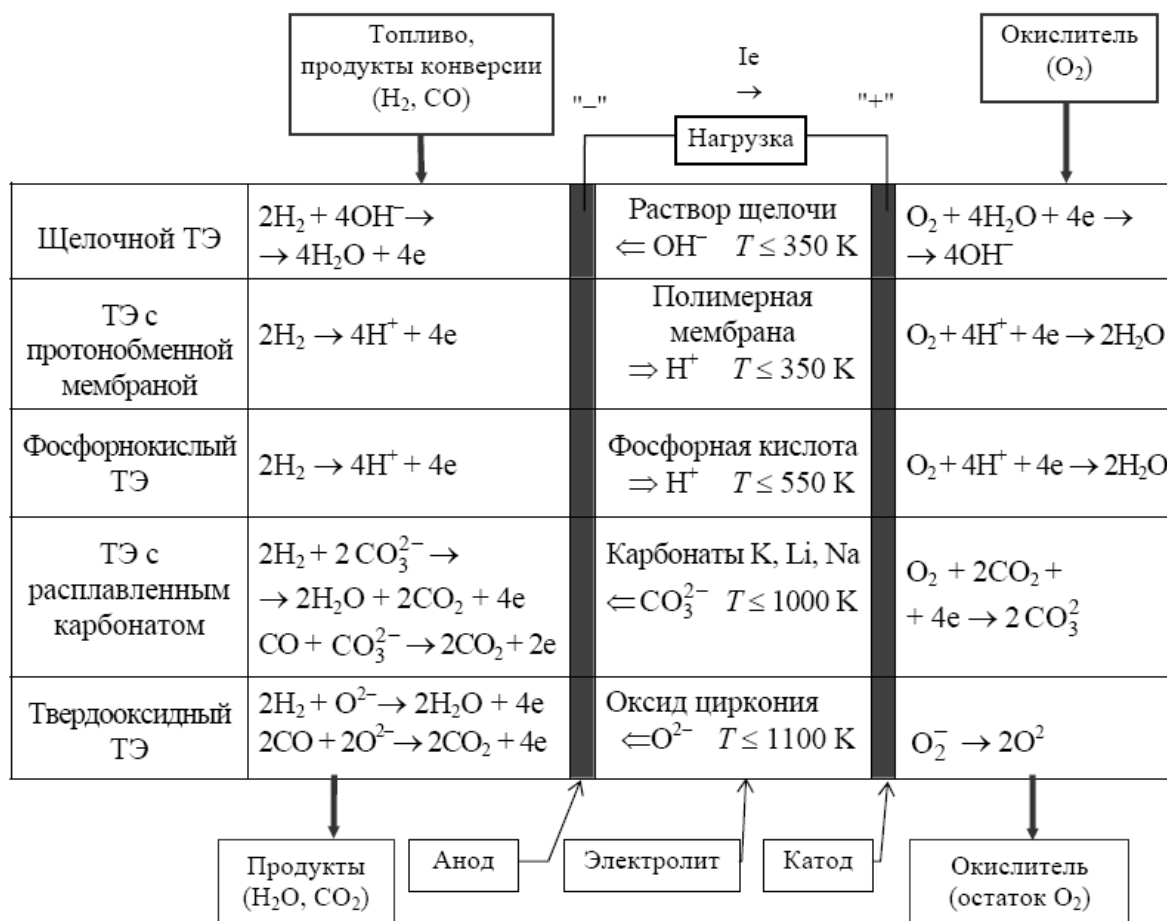


Рисунок 1.1 – Классификация топливных элементов по типу используемого электролита и основные электродные процессы [36].

ТОТЭ, благодаря ряду преимуществ по сравнению с другими видами ТЭ, таких, как твердофазное состояние всех элементов ТЭ, низкая требовательность к топливу, высокие плотности мощности, наличие высокопотенциального тепла, высокий электрический КПД, модульность конструкции, активно развиваются на протяжении последнего десятилетия.

## 1.2. Твердооксидный топливный элемент

## 1.2.1. Структура и принцип действия

Твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ) представляет собой многослойную электрохимическую систему, основными функциональными элементами которой являются пористые керамические электроды – анод и катод, обладающие электронной (дырочной) проводимостью, и разделяющий их твердый газоплотный электролит (ионный проводник). На рисунке 1.2 приведена схема поперечного сечения ТОТЭ, поясняющая его конструкцию и принцип действия.

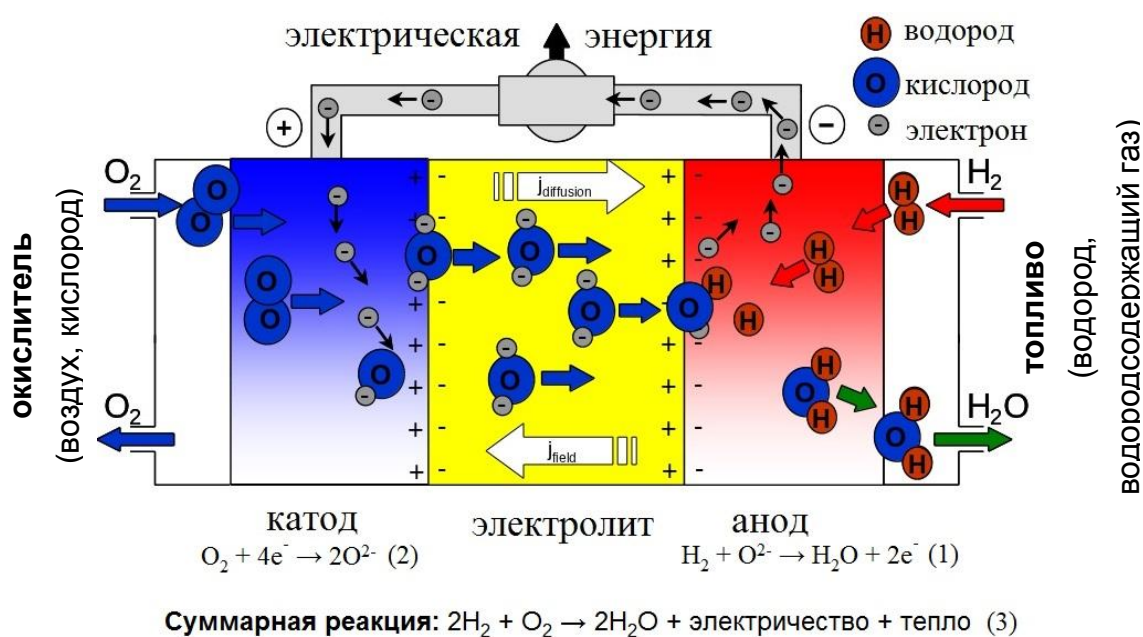


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение структуры и принцип работы ТОТЭ (поперечное сечение) [37].

В рабочем состоянии при температуре 800–1000°C в момент подачи топлива на анод и окислителя на катод в топливной ячейке начинают протекать электрохимические реакции. На аноде идет процесс взаимодействия водорода с ионами кислорода по реакции (1) (рисунок 1.2), т.е. на аноде протекает процесс окисления топлива, сопровождающийся выделением электронов во внешнюю цепь. В это же время на катоде идет процесс восстановления кислорода, молекулы которого по порам катода проникают к границе катод/электролит, где каталитически разлагаются на атомы и встраиваются в решетку электролита по реакции (2), (рисунок 1.2). При этом движение отрицательно заряженных ионов кислорода через электролит против электрического поля объясняется уменьшением концентрации кислорода в электролите



вблизи границы анод/электролит, что приводит к возникновению градиента концентрации атомов кислорода в кристаллической решетке электролита. В результате этого через электролит возникает диффузионный поток ионов кислорода от катода к аноду. В результате реакции (1) происходит освобождение электронов, а для протекания реакции (2) необходимо наличие свободных электронов. Поэтому между катодом и анодом возникает разность электрических потенциалов и при замыкании внешней электрической цепи между ними, будет протекать ток. Суммарной является реакция горения водорода в кислороде (3) (рисунок 1.2), в результате которой по внешней цепи протекает постоянный электрический ток [38].

Следует отметить, что все электрохимические реакции в ТОТЭ идут на трехфазной границе, то есть в точках соприкосновения электрода, электролита и газа. Характеристики трехфазной границы оказывают существенное влияние на электрохимические характеристики ТЯ. Поэтому для эффективной работы ТОТЭ необходимо формировать структуру электрод/электролит с развитой областью трехфазной границы [39].

### 1.2.2. Электрические характеристики твердооксидного топливного элемента

Важной характеристикой, определяющей эффективность работы любого топливного элемента, является его вольтамперная (поляризационная) кривая, представляющая собой графическую зависимость выходного напряжения топливного элемента от тока в нагрузке. На рисунке 1.3 приведен типичный вид поляризационной кривой топливного элемента. Кроме вольтамперной зависимости, также обычно строят зависимость выходной мощности топливного элемента от тока или напряжения. Сила тока определяется скоростью электродных реакций, а напряжение - химической энергией протекающих в ячейке процессов и равен энергии, отнесенной к количеству электричества (Дж/Кл). Таким образом, напряжение элемента (или его электродвижущая сила (ЭДС)) является мерой энергии, вырабатываемой в ходе протекающих в нем реакций. Если внешняя цепь ТЭ разомкнута, то никакие направленные электродные реакции не идут, и ЭДС дает информацию о термодинамике реакций элемента. При разомкнутой цепи ТЭ измеряемая электродвижущая сила (ЭДС) определяется термодинамически равновесной величиной, рассчитанной из уравнения Нернста:

$$E = - \frac{\Delta G}{nF}, \quad (1.1)$$

где  $\Delta G$  – величина изменения свободной энергии Гиббса,  $n$  – число моль-эквивалентов на 1 моль превращенного вещества, а  $F$  – постоянная Фарадея.

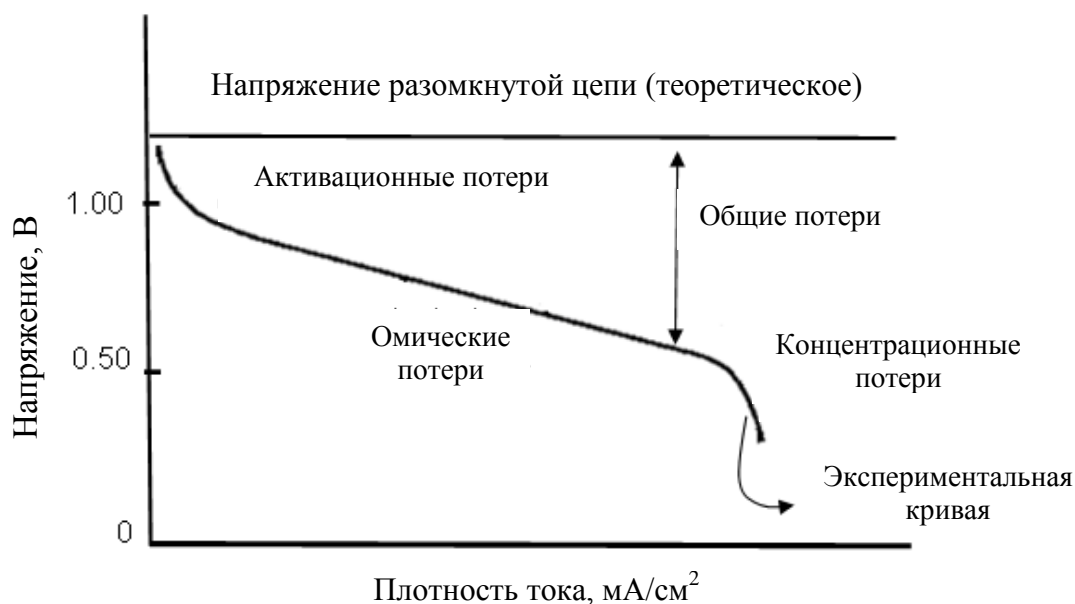


Рисунок 1.3 – Типичный вид теоретической и реальной поляризационной кривой [39].

Испытания электрохимических характеристик ТЭ начинаются с измерения напряжения ячейки при разомкнутой цепи. По величине напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) можно судить о степени газонепроницаемости твердого электролита и качестве герметизации катодного и анодного пространств в топливной ячейке. Теоретическое или идеальное напряжение единичной ТЯ при разомкнутой цепи ( $E$ ) и атмосфере чистого водорода и кислорода, вычисленное из уравнения Нернста, составляет 1.01 В при температуре 800°C [39]. При замыкании внешней цепи, рабочее или фактическое напряжение ячейки топливного элемента ( $V$ ) всегда оказывается меньше, чем напряжение холостого хода, что связано с наличием в реальном ТЭ нескольких источников необратимых потерь ( $Losses$ ) [38, 39] и может быть выражено как:

$$V = E - Losses. \quad (1.2)$$

Отклонение потенциала электрода от равновесного значения называется поляризацией, а величина этого отклонения – перенапряжением. Суммарная поляризация ( $\eta$ ) топливной ячейки включает в себя три вида потерь активационную, омическую и концентрационную поляризацию и может быть выражена как:

$$\eta = \eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{conc} \quad (1.3)$$

Преобладание того или иного вида потерь меняется в зависимости от величины плотности тока (рисунок 1.3) и зависит от материалов электродов и электролита, конструкции ТЭ и рабочей температуры [40].

Как видно из рисунка 1.3, наибольший вклад в потери часто вносит активационная поляризация. Ее причиной является сложность электродных реакций, в частности, реакции восстановления кислорода на катоде, в результате которой в молекуле кислорода происходит разрыв прочной двойной связи, и вакантные позиции твердого оксида заполняются ионами кислорода [41]. Активационная поляризация возникает в результате того, что окисление/восстановление осуществляется не мгновенно, а с конечной скоростью. Чтобы переносить электроны на окисленные соединения с заданной скоростью (т.е. при данной плотности тока), необходимо преодолеть энергетический барьер, называемый энергией активации электродной реакции. Эту энергию поставляет приложенный электрический потенциал. В общем виде активационная поляризация описывается уравнением Тафеля:

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \ln \frac{i}{i_0} \quad , \quad (1.4)$$

где  $\alpha$  – коэффициент переноса электронов электродной реакции,  $i_0$  – плотность тока обмена т.е. тока, в равной степени проходящего в прямом и обратном направлениях при равновесном потенциале (нулевом перенапряжении) [39].

Омические потери обусловлены электросопротивлением материалов ТОТЭ и изменяются в соответствии с законом Ома [41]:

$$\eta_{ohm} = i \cdot R, \quad (1.5)$$

где  $i$  – ток, текущий через ячейку,  $R$  – омическое сопротивление электродов и электролита.

Концентрационная поляризация имеет место во всем диапазоне плотностей тока, но становится преобладающей при высоких значениях плотностей тока, когда скорость электрохимических реакций становится значительной. Здесь возникают трудности с подводом исходных реагентов или отводом продуктов реакции от электродов. Становится трудно обеспечить достаточный поток реагентов к области, где идут электрохимические реакции [41]. Выражение для концентрационной поляризации имеет вид:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{n \cdot F} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right), \quad (1.6)$$

где  $i_L$  – предельный ток [38].

В высокотемпературных топливных элементах активационные потери, зачастую, являются весьма незначительными. Наиболее существенный вклад в величину потерь вносят трудности, связанные с подводом реагентов к электрохимически активной границе. Все перечисленные выше потери могут быть минимизированы путем оптимизации свойств отдельных компонентов топливной ячейки, в частности, микроструктуры электродов, кинетики обменных реакций, транспортных характеристик электродов и др. [39]. Например, при одном и том же токе можно снизить плотность тока и перенапряжение, применяя пористые электроды,

имеющие высокоразвитую поверхность (до  $100 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Как уже упоминалось выше, электрохимическая реакция в ТЭ может проходить только на трехфазной границе, где имеет место контакт ионного проводника, электронного проводника и газовой фазы (рисунок 1.4). Таким образом, очевидно, что эффективность работы ТЭ строго зависит от структуры его основных функциональных элементов, которая, в свою очередь, в большей степени определяется методом изготовления и используемому материалу [42].

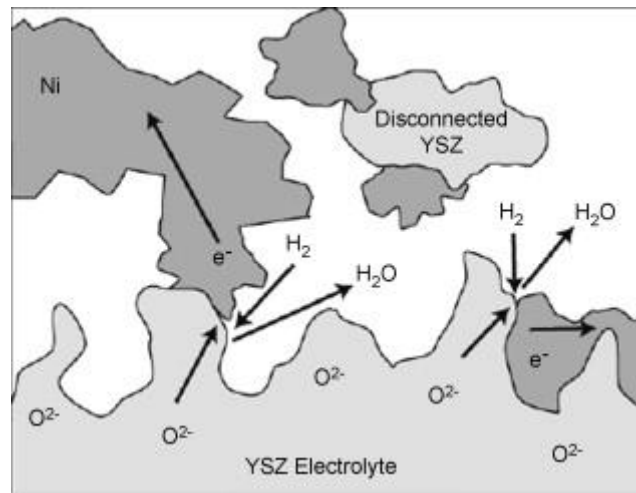


Рисунок 1.4 – Схематическое изображение трехфазной границы Ni/YSZ анода [42].

Для ускорения реакций в пористые электроды вводят катализаторы. К катализаторам ТЭ предъявляются требования высокой активности, длительного срока службы и приемлемой стоимости. Выбор катализатора определяется как этими требованиями, так и видами ТЭ и топлива, рабочей температурой и областями применения ТОТЭ. Наиболее широкое использование в качестве катализатора нашли платина, палладий, никель и некоторые полупроводниковые материалы.

Произведение потенциала ячейки на отбираемый ток характеризует мощность ( $P$ ):

$$P = U \cdot I. \quad (1.7)$$

Максимальная эффективность ( $\varepsilon_{max}$ ) ТЭ, которая может быть выражена как:

$$\varepsilon_{max} = 1 - \frac{T \cdot \Delta S}{\Delta H}, \quad (1.8)$$

где  $T$  – температура в градусах Кельвинах,  $\Delta S$  – изменение энтропии (Дж/К) и  $\Delta H$  – изменение энтальпии (Дж), не может быть достигнута в реальном топливном элементе, в виду наличия в нем описанных выше видов потерь [38]. Например, электрическая эффективность 1 кВт энергоустановки на ТОТЭ, описанной в работе [43], составила 49 %. Задача разработчиков заключается в повышении эффективности ТЭ путем оптимизации состава и микроструктуры основных компонентов топливных ячеек.

### 1.2.3. Материалы, используемые для изготовления твердооксидного топливного элемента

Ко всем материалам, используемым для изготовления ТОТЭ, предъявляются специфические требования. В качестве общих требований могут быть сформулированы следующие: высокая стабильность (химическая, фазовая, морфологическая, геометрическая), химическая совместимость со всеми компонентами, близость коэффициентов температурного расширения (КТР) всех частей ТОТЭ, технологичность, доступность и приемлемая стоимость используемых материалов.

#### 1.2.3.1. Материалы электролита

Электролит в ТОТЭ выполняет двоякую роль. Он является проводником ионов кислорода с катодной стороны к аноду, а поэтому для эффективной работы ТЭ он должен иметь высокую ионную проводимость. В то же время, слой электролита должен обеспечивать надежное разделение анодного и катодного газовых пространств для предотвращения прямого смешивания и сгорания топлива и окислителя, так как это повлечет снижение эффективности работы ТОТЭ. А значит, слой электролита должен быть газоплотным [44].

К материалам, отвечающим перечисленным выше требованиям и используемым для изготовления электролитов, относятся кислородопроводящие флюоритоподобные оксиды на основе оксида циркония ( $ZrO_2$ ), оксида церия ( $CeO_2$ ) и относительно недавно открытый класс материалов на основе галлата лантана ( $LaGaO_3$ ) [45, 46].

Материал на основе диоксида циркония является традиционным и наиболее часто используется для изготовления электролита ТОТЭ. Чистый оксид циркония  $ZrO_2$ , в зависимости от температуры, может существовать в трех фазовых состояниях. При комнатной температуре  $ZrO_2$  имеет моноклинную фазу, которая при  $1170^\circ C$  переходит в тетрагональную, при этом имеет место 3–5% усадка материала по объему. При температурах выше  $2370^\circ C$ , тетрагональная фаза перестраивается в кубическую и остается стабильной вплоть до температуры плавления. Именно кубическая структура пленок электролита как показано в [15], обеспечивает наилучший транспорт ионов кислорода. Кроме того, кубическая структура, благодаря наиболее плотной упаковке кристаллической решетки, приводит к формированию максимально газоплотных пленок, что является весьма важным свойством электролитов ТОТЭ.

С целью стабилизации кубической структуры флюорита диоксид циркония допируют такими соединениями как  $Y_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ . Такие добавки не только стабилизируют высокотемпературную кубическую фазу диоксида циркония от комнатной температуры до

точки плавления, но и создают дополнительные кислородные вакансии, улучшая электропроводность материала [45, 47–49]. Максимальная величина ионной проводимости для YSZ достигается при содержании допируемого материала ( $Y_2O_3$ ) в количестве 8–10 мол.% и составляет  $\sim 0,052$  См/см, при температуре 800°C [48].

Более высокую ионную проводимость проявляют системы  $ZrO_2-Yb_2O_3$ ,  $ZrO_2-Sc_2O_3$ . Для системы  $ZrO_2-Sc_2O_3$  с содержанием  $Sc_2O_3$  8–10 моль %, при температуре 800°C значения ионной проводимости составляет 0,11–0,12 См/см, а ионная проводимость системы  $5Yb_2O_3-ZrO_2$  около 0,06 См/см при той же температуре [49]. Однако в работах [50] и [51] показано, что большинство соединений системы  $ZrO_2-Sc_2O_3$  стремительно деградируют при рабочих температурах ТЭ из-за метастабильной природы фаз, формирующихся при температурах спекания данной керамики. Кроме того, оксиды  $Sc_2O_3$  и  $Yb_2O_3$  достаточно дорогие реагенты, поэтому электролиты на их основе пока не имеют коммерческой перспективы.

Материалами, альтернативными YSZ, являются соединения на основе оксида церия ( $CeO_2$ ), имеющие более высокую ионную проводимость, по сравнению с соединениями на основе  $ZrO_2$  (за исключением  $ZrO_2-Sc_2O_3$ ) [46]. Высокие значения ионной проводимости данных соединений, 0,093 См/см, при 800°C [48], делают возможным снижение рабочих температур ТОТЭ. Подобно оксиду циркония, с целью стабилизации структуры, увеличения ионной проводимости, а также получения оптимальных свойств, оксид церия допируют такими материалами как  $Sm_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  и др. [41, 48, 52].

Соединения на основе  $CeO_2$ , в частности,  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$  (CGO), уже широко используются в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах (IT-SOFC). Однако существенным недостатком данного материала является наличие электронной проводимости, которая начинает проявляться при температуре около 400°C и увеличивается с ростом температуры [48]. Электронная проводимость появляется в результате восстановления  $Ce^{4+}$  до  $Ce^{3+}$ . Этот процесс сопровождается расширением кристаллической решетки материала на 6–8 %. Такое существенное увеличение объема может привести к разрушению керамики и выходу из строя ТЭ [48]. Проблема, связанная с наличием электронной проводимости, может быть решена за счет увеличения толщины электролита, но при этом необходимо поднимать рабочую температуру ТЭ [48], или путем нанесения на электролит с анодной стороны защитных слоев, например, YSZ [53, 54].

Еще одна группа материалов на основе галлата лантана ( $LaGaO_3$ ) с достаточно высокой ионной проводимостью  $\sim 0,17$  См/см при 800°C [48] исследуется в качестве материала электролита. С целью увеличения ионной проводимости, химической стабильности и согласования КРТ данного материала с КТР других компонентов топливной ячейки, оксид лантана модифицируют такими элементами как Sr, Ca, Ba, Mg, In, Al и др. [55, 56]. Наивысшая

ионная проводимость  $\sim 0,17$  См/см при  $800^\circ\text{C}$  была получена для соединения  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{3-\alpha}$  [48]. Однако в атмосфере водорода данный материал проявляет нестабильность, заключающуюся в формировании вторичных фаз в процессе работы при высоких температурах ( $\sim 900^\circ\text{C}$ ) [57]. Кроме того, соединения на основе галлата лантана очень чувствительны к малейшим изменениям в стехиометрии, что приводит к образованию примесных фаз ( $\text{SrGaO}_3$ ,  $\text{La}_4\text{SrO}_7$  и  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ ) [48]. Все это приводит к ухудшению характеристик материала, в частности, уменьшению его кислородпроводящей составляющей, появлению чисто электронной или смешанной ионно-кислородной проводимости, а также химической нестабильности. Все это сдерживает их внедрение в процесс изготовления электролитов ТОТЭ.

Подводя итог вышесказанному, можно сказать, что наиболее хорошо изученным и широко используемым материалом электролита является оксид циркония допированный оксидом иттрия ( $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  или YSZ). До настоящего времени этот материал остается непревзойденным материалом электролита для высокотемпературных ТОТЭ. В данной диссертационной работе этот материал электролита был взят за основу при проведении исследований.

#### 1.2.3.2. Материалы электродов

Традиционно в электрохимии материалом электродов является платина и материалы платиновой группы. Однако из-за высокой стоимости их применение в разработках ТОТЭ ограничено. В связи с этим, были разработано большое количество высокоэффективных композиционных электродных материалов.

К материалам электродов ТОТЭ предъявляются следующие основные требования: механическая прочность, химическая стабильность и совместимость с другими материалами ячейки, высокая электропроводность для анода и высокая электронная и ионная проводимость для катода, коэффициенты термического расширения, близкие к КТР материала электролита.

Традиционным и широко используемым материалом анода высокотемпературного ТОТЭ, работающего на водороде, является композиционная керамика на основе оксида никеля и стабилизированного оксида циркония (NiO-YSZ кермет). Критическими параметрами, определяющими свойства и долговременную стабильность анода в рабочей среде ТЭ, являются микроструктура NiO/YSZ кермета, а именно: размер частиц и распределение обеих фаз, оптимальная площадь поверхности, связность никелевых частиц, пористость и трехфазный контакт между газом, электродом и электролитом, а также соотношение между содержанием Ni и YSZ в аноде. Чистый никель проявляет хорошую электрохимическую активность в реакциях

окисления водорода. Однако его коэффициент термического расширения ( $16,13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  при  $800^\circ\text{C}$ ) существенно отличается от КТР материала электролита (для YSZ,  $10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), а также проявляет морфологическую нестабильность при высоких рабочих температурах ТОТЭ (может агломерировать), что приводит к изменению пористости топливного электрода [58]. С целью устранения указанных недостатков при изготовлении анода в никелевый порошок добавляют частицы анионного проводника (материала электролита).

Синтез NiO/YSZ кермета осуществляют из коммерческих порошков NiO и YSZ, которые механически смешиваются, прессуются и отжигаются на воздухе при достаточно высоких температурах (около  $1400^\circ\text{C}$ ) с последующим восстановлением «зеленого» анода в водороде или без восстановления. Синтез анода из смеси NiO+YSZ, а не из металлического никеля, позволяет существенно увеличить его эффективность и долговечность. В этом случае в процессе работы ТЭ происходит восстановление оксида никеля до металлического Ni. В результате увеличивается пористость анода, а его КТР становится близок к КТР электролита [59]. Добавление в материал анода частиц YSZ подавляет спекаемость никелевых частиц. В то же время, слишком высокое содержание последнего приводит к росту поляризационного и внутреннего сопротивления топливной ячейки из-за низкой электропроводности YSZ. Обычно соотношение между Ni и YSZ варьируется от 35:65 до 55:45. [60]. Пористость анода составляет, как правило, 30–50%. Для изготовления Ni-содержащего кермета ТОТЭ используют не только YSZ, но и материалы электролита на основе  $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  или  $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ . Такие анодные составы применимы в ТОТЭ, работающих при пониженных температурах с соответствующим типом электролита.

Катодные материалы ТОТЭ представляют собой сложные перовскитоподобные оксиды переходных металлов. Пористость катодного слоя должна составлять 30–40%. Наиболее известным катодным материалом высокотемпературного ТОТЭ с YSZ электролитом является система на основе манганита лантана, допированного катионами щелочноземельных металлов, например, манганит лантана стронция  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSM). Данный материал отвечает всем требованиям, предъявляемым к катоду. При высоких рабочих температурах ТОТЭ ( $900^\circ\text{C}$  и выше) он проявляет высокую каталитическую активность в реакции восстановления кислорода. Его электронная проводимость составляет 200–300 См/см при  $900^\circ\text{C}$ , а величина ионной проводимости имеет очень низкое значение,  $10^{-7}$  См/см [35]. При снижении рабочей температуры ТЭ эффективность LSM катода существенно падает. Поэтому для ТОТЭ с рабочей температурой ниже  $800^\circ\text{C}$  предпочтительнее использовать другие более эффективные катоды. Высокую эффективность в реакции восстановления кислорода в среднетемпературных ТОТЭ проявляют композитные катодные материалы, обладающие высокой как электронной, так и ионной проводимостью.



В отличие от катодных материалов с чисто электронной проводимостью, где реакция восстановления кислорода ограничена трехфазной границей – областью, где в точках контакта электролита, электрода и газовой фазы происходит восстановление молекул кислорода, и ионы кислорода встраиваются в материал электролита, использование катодов со смешанной проводимостью позволяет увеличить активную площадь для восстановления кислорода. Это происходит в результате того, что высокая ионная проводимость катодного материала позволяет ионам кислорода перемещаться также через сам материал катода, тем самым область протекания реакции увеличивается.

Хорошую эффективность и стабильность характеристик показал катодный материал  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$  (LSF) [62]. Максимальная проводимость  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$  составляет более 350 См/см при температуре 550°C, но с ростом температуры проводимость снижается [35]. В работе [61] были получены пленки LSM и LSC катодных материалов и исследованы их электрохимические характеристики. Показано, что величина проводимости при 700°C для пленок LSM и LSC составила 12 и 172 См/см, соответственно. Следует отметить, что катод LSF, как и LSM, не вступает в реакции с YSZ электролитом, демонстрируя, тем самым, хорошую химическую стабильность [62].

Также достаточно эффективными при пониженных рабочих температурах ТОТЭ являются кобальтит-содержащие катодные системы, например,  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  (SSC),  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) и  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF),  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$  и др. [35, 63]. Однако подобные соединения предпочтительнее использовать с CGO электролитом, поскольку данные катодные материалы проявляют высокую химическую активность с материалом YSZ электролита. В результате такого взаимодействия формируются плохо проводящие фазы  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{SrZrO}_3$ , в результате чего ионная проводимость электролита существенно снижается [64]. Известно, что такое взаимодействие имеет место при температурах около 1000°C, но, как показано в работе [65], подобное взаимодействие было обнаружено при гораздо более низких температурах вплоть до 650°C. Несмотря на это, кобальтит-содержащие катоды используют в ТОТЭ с YSZ электролитом, но для предотвращения нежелательного взаимодействия между кобальтит-содержащими материалами и  $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$  электролитом осуществляют формирование барьерного защитного слоя, например,  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  (CGO) [66]. Кроме того, для увеличения ионной проводимости LSCF катода, которая резко падает при снижении температуры, церат гадолия вводят в состав катодного материала [63, 67]. Как показано в [68], топливные ячейки с несущим CGO электролитом и SSC, BSCF или LSCF катодами в диапазоне температур 625–725°C продемонстрировали в пять раз большую максимальную плотность мощности по сравнению с аналогичной ячейкой, но с LSM катодом. Однако для указанных катодов наблюдалась существенная деградация при их длительной работе.

Выбор катодных материалов далеко не ограничивается приведенными выше соединениями. Поиск и исследование эффективных катодных материалов весьма активно ведется в настоящее время.

#### 1.2.4. Перспективные направления развития твердооксидных топливных элементов

Как уже отмечалось ранее, ТОТЭ является самым высокотемпературным среди всех типов ТЭ. Столь высокие рабочие температуры обусловлены, в первую очередь, свойствами материала электролита, в частности, стабилизированного иттрием оксида циркония, который при температурах 800–1000°C имеет ионную проводимость 0,052–0,178 См/см, соответственно, необходимую для эффективной работы ТОТЭ. Высокие рабочие температуры обеспечивают высокую скорость окислительно-восстановительных реакций, сниженное внутреннее сопротивление элемента и, как результат, высокие плотности мощности. Кроме того, при высоких рабочих температурах уменьшается перенапряжение и чувствительность электродов к различным «ядам», содержащимся в топливе. [34, 41]. Вместе с тем, высокие рабочие температуры влекут за собой ряд проблем. Во-первых, требуется большое время выхода на рабочий режим. Топливную ячейку приходится нагревать до рабочего состояния с небольшой скоростью (менее 300°C/час) во избежание разрушения керамических элементов конструкции вследствие разницы их коэффициентов термического расширения (КТР). Во-вторых, высокая температура приводит к окислению или коррозии большинства металлов, взаимодиффузии материалов электрода и электролита с образованием непроводящих соединений, возникновению механических напряжений вследствие различных КТР, и, как результат, деградации ячейки в целом [34, 69].

Вместе с тем, очевидно, что большинство указанных проблем может быть решено путем снижения рабочих температур ТОТЭ. Этой проблеме посвящено огромное количество исследований. Однако стоит отметить, что существенное снижение рабочих температур ТОТЭ приведет к возникновению проблем, присущих топливным элементам, работающим при температурах ниже 500°C (необходимости применения дорогостоящих катализаторов на основе платиновых металлов, а также к необходимости предварительной очистки топлива). Поэтому оптимальным видится диапазон рабочих температур ТОТЭ 650–800°C. Такие топливные элементы принято называть среднетемпературными (IT-SOFC) [34, 70].

Необходимо учесть, что при уменьшении рабочей температуры ТОТЭ наряду со снижением каталитической активности электродов возникает проблема, связанная с возрастанием общего сопротивления топливной ячейки, включающего в себя сопротивление на границах раздела анод/электролит/катод, а также сопротивление самого электролита, и, как

результат, увеличивающиеся потери напряжения в ячейке и снижение плотности мощности [70].

Для решения проблемы, связанной со снижением рабочей температуры ТОТЭ, в настоящее время ведутся исследования, в которых реализуются два подхода. Во-первых, повысить эффективность работы ТОТЭ при пониженных температурах можно за счет применения материалов с более высокой каталитической активностью для изготовления электродов, а также материалов с более высокой ионной проводимостью при пониженных температурах для изготовления электролита ТЭ [70, 71].

Другой подход заключается в уменьшении толщины основных функциональных элементов топливной ячейки, и, в первую очередь, уменьшения толщины электролита [72–74]. Известно, что именно сопротивление электролита вносит существенный вклад в омическое перенапряжение. Следовательно, уменьшая его толщину, можно снизить данный вид потерь. С другой стороны, G. Schiller и др. в обзоре [75] упоминают работы, в которых даже для ТЭ с тонкопленочным электролитом было получено весьма высокое удельное сопротивление, обусловленное влиянием активационного и концентрационного перенапряжений [76]. Очевидно, что для увеличения эффективности ТОТЭ, уменьшение толщины электролита должно сопровождаться существенным улучшением характеристик электродов. Последнее может быть достигнуто, например, за счет наноструктурирования как электролита, так и электрода, что приведет к формированию развитой области трехфазной границы, а также формированию микроструктуры электродов, обеспечивающей свободный и равномерный подвод рабочих газов в области трехфазной границы [62, 77]. Кроме того, как показано в [78] и [79], даже наноструктурирование традиционных материалов ТОТЭ уже позволяет существенно увеличить удельную поверхность и трехфазную границу, повышая тем самым эффективность ТЯ.

На рисунке 1.5 приведены зависимости проводимости различных твердых электролитов от температуры. Эти же графики отражают зависимости толщины пленки электролита от температуры, имеющей приемлемое сопротивление на уровне  $0,15 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ . Можно видеть, что проводимость, например, электролита из стабилизированным иттрием оксида циркония (YSZ) падает с  $10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при температуре  $900^\circ\text{C}$  почти до  $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при температуре  $650^\circ\text{C}$ . Поэтому если элемент работает при температуре  $900^\circ\text{C}$ , то толщина электролита может достигать примерно 150 мкм, а если конструировать ТЭ с рабочей температурой  $650^\circ\text{C}$ , то толщина электролита не должна превышать 1,5–2 мкм.

В работе [81] авторами представлены расчеты, показывающие, что теоретически возможная минимальная рабочая температура ТОТЭ  $500^\circ\text{C}$  может быть достигнута при толщине пленки электролита менее 1 мкм. Очевидно, что слой электролита является

компонентом, играющим ключевую роль при снижении рабочей температуры ТОТЭ, и, как результат, определяющим эффективность топливной ячейки в целом [82].

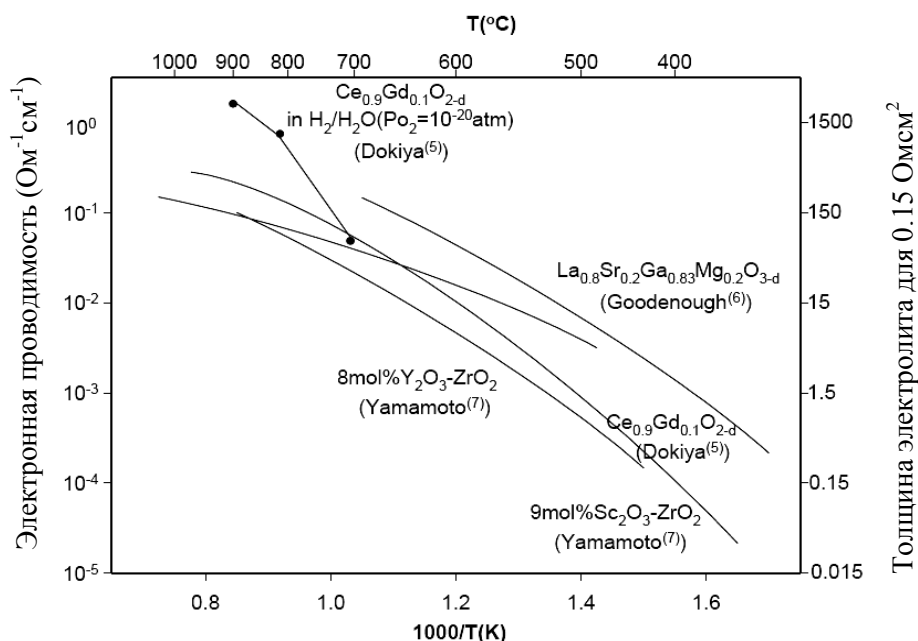


Рисунок 1.5 – Проводимость электролитов и их приемлемая толщина, как функция температуры [80].

### 1.2.5. Типы конструкций твердооксидного топливного элемента

Твердое состояние всех функциональных элементов ТОТЭ позволяет реализовать большое многообразие конструкций. С точки зрения элемента, выполняющего роль основы, все ТОТЭ делятся на ячейки с несущим электродом (анодом или катодом) или электролитом (рисунок 1.6) [83].

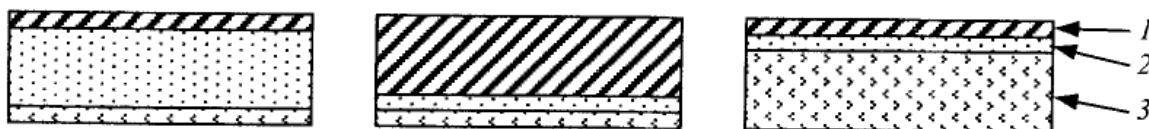


Рисунок 1.6 – Схема различных конфигураций структуры ТОТЭ (1–анод; 2– твердый электролит; 3– катод): на несущем электролите (слева); на несущем аноде (в центре); на несущем катоде (справа) [83].

В конструкциях с несущим электролитом (рисунок 1.6, слева) последний имеет толщину не менее 100–150 мкм, необходимую для обеспечения механической прочности и жесткости.

При такой толщине электролита имеет место большое сопротивление ионному току и, как следствие, значительные потери в ТЯ. Решить проблему можно, как уже говорилось выше, путем уменьшения толщины электролита до 10 мкм и менее. Такое требование исключает возможность использования электролита в качестве несущей основы. Поэтому в разработках, направленных на снижение рабочих температур ТЭ, функции несущего элемента выполняет один из электродов, чаще всего анод [84–86]. Такие конструкции топливной ячейки называются анод- или катод-поддерживающими (рисунок 1.6 в центре и справа, соответственно) и являются традиционными и широко реализуется.

Также в последние годы весьма активно развивается направление ТОТЭ на несущем металле [87]. В такой конструкции пористая металлическая пластина, изготавливаемая из хромсодержащих нержавеющей сталей, выполняет роль как несущей основы, на базе которой все остальные слои ТЯ могут быть сформированы в виде тонких слоев, так и роль токового коллектора. Общая толщина ячейки такой конструкции может составлять менее 100–120 мкм. Несмотря на успехи, достигнутые в этом направлении, плотности мощности, полученные для ТОТЭ на металлической основе, в среднем составляют  $\sim 300$  мВт/см<sup>2</sup>, что существенно ниже значений мощности для ТЭ с электролит или электрод поддерживающей конструкцией [88].

С точки зрения геометрии самой топливной ячейки на сегодняшний день известны такие конфигурации как сегментная трубчатая, трубчатая, планарная, блочная и монолитная. Наиболее часто в разработках реализуются ячейки трубчатой или планарной геометрии (рисунок 1.7). Они отличаются друг от друга конструкцией отдельного элемента, способом соединения этих отдельных элементов в единую структуру, способом организации газового потока, материалами интерконнектора [89, 90].

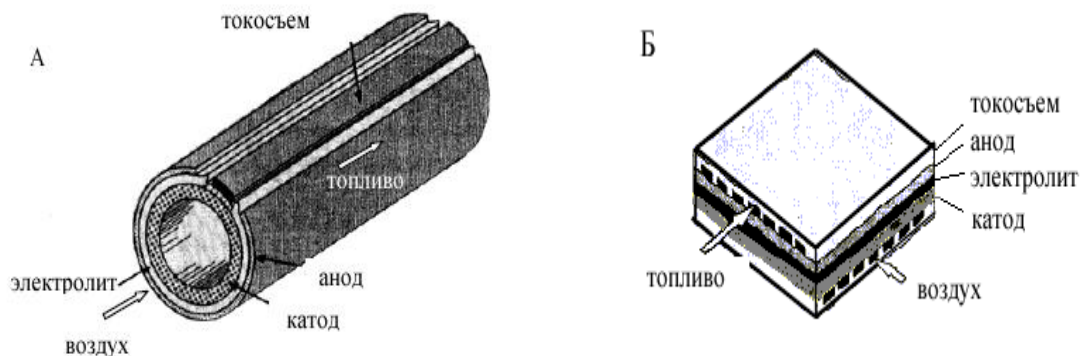


Рисунок 1.7 – Схема трубчатой (А) и планарной (Б) геометрии ячеек ТОТЭ [89].

Трубчатый ТОТЭ (рисунок 1.7, А) имеет вид пробирки. Несущая трубка изготавливается из материала одного из электродов или электролита и в дальнейшем на нее в виде покрытий наносятся остальные элементы. Трубчатые ТЭ могут быть большого ( $> 15$  мм) или гораздо меньшего ( $< 5$  мм) диаметра, так называемые микротрубчатые элементы [91]. Наиболее успешно разработкой трубчатых ТОТЭ, среди российских научных центров, занимаются в Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (г. Екатеринбург) и ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина» (г. Снежинск). Последними в настоящее время ведутся работы не только по разработке и испытаниям твердооксидных топливных элементов, но и батарей ТОТЭ, а также энергетических установок (ЭУ) мощностью 1,5 кВт [92].

Трубчатый элемент может иметь вид сплюснутой пробирки. Примером такой конструкции ТОТЭ является разработка корпорации «Siemens Westinghouse Power Corporation» (рисунок 1.8).



Рисунок 1.8 – Схема отдельной ячейки твердотельного оксидного топливного элемента (SOFC) трубчатой топологии производства компании «Siemens Westinghouse Power Corporation» (трубчатый и плоскотрубчатый) [93].

Такая геометрия ТЯ позволила разработчикам не только упростить процесс нанесения функциональных слоев, но и увеличить плотность мощности, уменьшить физические размеры и стоимость стека ТОТЭ. В настоящее время этой компанией изготовлены 250 кВт энергоустановки на основе ТОТЭ, гарантийный срок службы которых составляет 20000 часов, а деградация характеристик находится на уровне 0,1% за 1000 часов [94].

К общим достоинствам ТОТЭ трубчатого типа можно отнести относительную простоту организации потоков газа и обеспечения токосъема и герметизации. В такой геометрии воздух и топливо естественно изолированы, потому что трубки закрыты с одного конца, а трубчатые ТОТЭ нового поколения демонстрируют еще и высокие электрические параметры [89]. Значения максимальной плотности мощности, полученные в работе [95] для микро-трубчатого ТОТЭ составили 525, 442 и 354 мВт/см<sup>2</sup>, при рабочих температурах 850, 800 и 750 °С,

соответственно. При этом для изготовления ТЭ были использованы традиционные материалы (NiO-YSZ в качестве анода, YSZ – электролита и (LSM) - YSZ как материал катода).

Принципиальным отличием планарной геометрии ТОТЭ является параллельное расположение всех функциональных элементов топливной ячейки друг относительно друга. Сам элемент при этом может иметь вид плоских прямоугольных пластин, квадратов или дисков (рисунок 1.9).

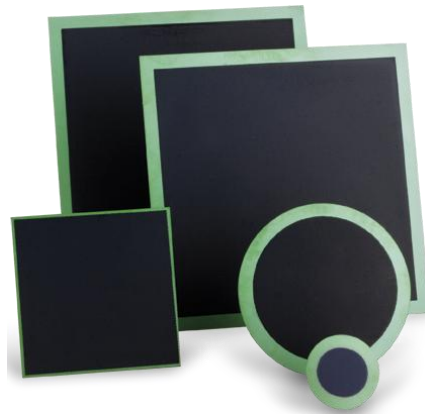


Рисунок 1.9 – Внешний вид ячейки ТОТЭ с несущим анодом (Elcogen, Эстония) [96].

С точки зрения технологии изготовления, планарная конструкция ТОТЭ имеет ряд преимуществ по сравнению с трубчатой: упрощается процесс нанесения функциональных покрытий, компактность конструкции, а также возможность формирования тонкопленочных структур. Основная сложность, возникающая при сборке стеков ТОТЭ планарной конструкции, заключается в сложности обеспечения надежной герметизации газовых пространств [89].

Среди ряда компаний, достигших существенных успехов в области разработки энергосистем на базе планарных ТОТЭ, можно отметить центр «Forschungsrentrum Jülich» (Германия) испытывавший установку мощностью 13 кВт и «General Energy» (Россия и страны СНГ), проводившую испытание исследовательских устройств мощностью 1–6 кВт [93]. Значительных успехов в данной области достигли в «Физико-энергетическом институте им. Академ. А. И. Лейпунского». На отдельных единичных элементах (рисунок 1.10) была достигнута максимальная удельная мощность  $700 \text{ мВт/см}^2$ , при рабочей температуре  $900^\circ\text{C}$  [93]. Разработкой топливных ячеек планарной конструкции также успешно занимаются в Институте сильноточной электроники (г. Томск), Институте физики твердого тела (г. Черноголовка), где для ячеек с несущим электролитом получена плотность мощности  $250 \text{ мВт/см}^2$  при температуре  $800^\circ\text{C}$ , и др.



Рисунок 1.10 – Экспериментальная батарея планарных ТОТЭ, разработанная в ФГУП «ГНЦ РФ – ФЭИ» [97].

### 1.3. Методы изготовления планарных твердооксидных топливных элементов

Немаловажную роль для характеристик ТОТЭ играет выбор метода его изготовления, который, в свою очередь, зависит от геометрии ячейки и от того, какой из элементов конструкции исполняет роль несущей основы, желаемых свойств и характеристик, воспроизводимости процесса [98].

Изготовление анод-поддерживающей ячейки начинается с формирования анодной основы, которая, как правило, представляет собой двухслойную структуру, состоящую из основного слоя с крупными порами и, так называемого, функционального слоя толщиной несколько микрон с более мелкой пористостью и предназначенного для улучшения электрохимических характеристик ТЭ. Формирование основного и функционального анодного слоя может осуществляться одним либо разными методами. Наиболее часто для этих целей используют метод шликерного литья. Также широко распространен метод прессования порошков с их последующим высокотемпературным спеканием и другие [99, 100]. Применение указанных выше методов для изготовления анодных подложек достаточно хорошо отработано. При изготовлении ячейки топливного элемента основная трудность в технологическом процессе связана с формированием электролита, так как его свойства существенно влияют на характеристики всего ТЭ, о чем уже говорилось ранее. Поэтому, к выбору метода его формирования следует подходить особенно тщательно.

В настоящее время для формирования пленки электролита топливной ячейки планарной конструкции с несущим анодом используют различные методы, включая химическое осаждение из паровой фазы (PVD), напыление конденсацией из паровой фазы (газовой) фазы (CVD), электрохимическое напыление из паровой фазы (EVD), методы нанесения покрытий путем окунания [101], золь-гелевую технологию [102, 103], струйный пиролиз, плазменное распыление [104, 105], магнетронное распыление [29, 106], термическое распыление,



шликерное литье [107], пленочное литье, метод трафаретной печати и другие [108], а также комбинации этих методов.

### 1.3.1. Порошковые технологии

Наиболее изученными и отработанными, среди перечисленных выше методов, как и в случае изготовления анода, являются порошковые технологии – трафаретная печать, электрофоретическое осаждение, шликерное литье и др. Несмотря на то, что ведутся споры об экономической эффективности высокотемпературных методов при массовом производстве, на сегодняшний день они остаются наиболее эффективными для изготовления надежных и долговечных устройств. Данные технологии обычно включают стадии приготовления исходных порошков, их смеси или химических соединений, формования и спекания (синтеза). Сам процесс спекания состоит из двух этапов: удаления технологической связки (утильный отжиг) и собственно высокотемпературного спекания. Температура спекания циркониевой керамики, как правило, составляет 1200–1600°C при длительности процесса 4–16 часов [109]. Кроме большой длительности и высокой температуры к недостаткам данных процессов можно отнести сложность, а в некоторых случаях невозможность, получения тонких покрытий толщиной от единиц до 10 мкм без проколов, трещин и других дефектов [108]. Это ограничивает применение порошковых методов в разработках направленных на снижение рабочих температур за счет минимизации толщин основных функциональных слоев ТОТЭ.

Однако необходимость снизить рабочие температуры ТОТЭ и повысить их эффективность заставляет разработчиков модернизировать процессы изготовления не только пленки электролита, но и анодного и катодного слоев.

Y. Zhang и др. в работе [110] продемонстрировали возможность формирования методом трафаретной печати пленки YSZ электролита толщиной 30 мкм без трещин, но с некоторым количеством микроотверстий, обнаруженных на поперечном изломе на NiO-YSZ аноде (рисунок 1.11). Формирование структуры анод-электролит осуществлялось путем совместного спекания слоев анода и электролита при температуре 1350°C. При использовании композитного LSM-YSZ катода, нанесенного методом трафаретной печати и спеченного при 1200°C, для единичной ячейки в данной работе были получены плотности мощности 0,26; 0,53; 0,78 и 1,03 Вт/см<sup>2</sup>, при температурах 650, 700, 800 и 850°C, соответственно.

Близкое значение плотности мощности 0,58 Вт/см<sup>2</sup> при 700°C было получено W. Sun и соавторами в [111], при использовании аналогичных методов и материалов для изготовления ячейки ТОТЭ с несущим анодом, и толщине электролита 30 мкм. Однако благодаря изменениям, внесенным в процесс подготовки исходного NiO порошка (подбор оптимальной

температуры спекания порошка) и оптимизации состава анодной подложки, удалось увеличить плотность мощности до  $0,95 \text{ Вт/см}^2$  при той же рабочей температуре. Более плотная структура электролита, по сравнению с [110] была получена, за счет семикратного повторения процесса нанесения пасты электролита методом трафаретной печати.

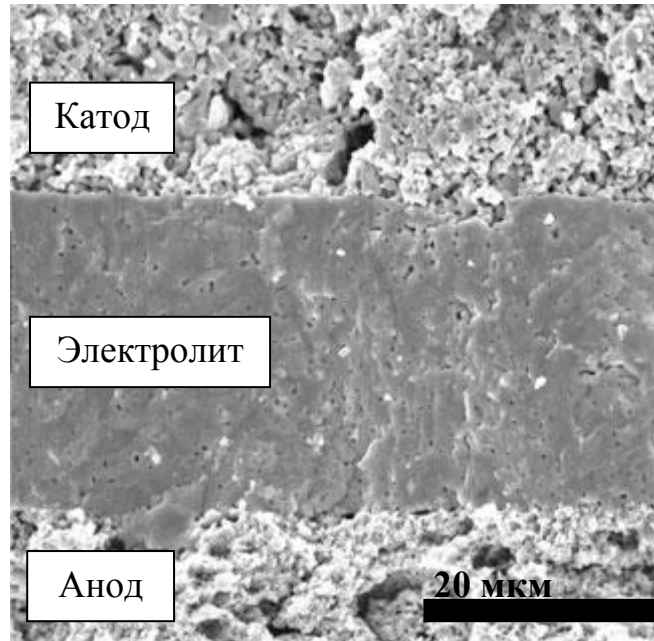


Рисунок 1.11 – Типичное изображение микроструктуры поперечного излома ячейки ТОТЭ с YSZ электролитом, полученным методом трафаретной печати [110].

Известна недавняя работа [109], в которой методом трафаретной печати был сформирован слой YSZ электролита толщиной 10 мкм. При этом плотность мощности, измеренная при  $800^\circ\text{C}$ , составила около  $0,58 \text{ Вт/см}^2$ . Еще больших успехов по уменьшению толщины слоя YSZ электролита, наносимого методом трафаретной печати, добилась группа ученых одного из ведущих европейских исследовательских центров «Forschungszentrum Jülich, GmbH» (Германия). В их разработках толщина газоплотного электролита составила около 6 мкм. При этом плотность мощности, полученная для единичной ячейки, была 1,05; 0,665 и  $0,420 \text{ Вт/см}^2$ , при температурах 800, 750 и  $700^\circ\text{C}$  [112]. Получение тонкой и при этом достаточно плотной пленки электролита стало возможным благодаря оптимизации состава и соотношения исходных веществ (порошков, пластификаторов, связующих) не только для электролита, но и для анодной подложки.

Снижение температуры процессов изготовления слоев ТОТЭ (электролита и электродов) может быть достигнуто за счет использования нанодисперсных порошков. Применение таких порошков, в отличие от микронных, позволяет снизить температуру спекания за счет того, что процесс спекания компактов из слабоагрегированных нанопорошков протекает значительно

интенсивней [113]. Spirin A. и другие в [114] показали возможность снижения температуры спекания слоя YSZ до 1100–1250°C. Пониженная температура процесса делает возможным совместное спекание многослойной структуры ТОТЭ без значительного твердофазного взаимодействия между отдельными слоями на границах их раздела [115].

Несмотря на существенные успехи, указанные выше порошковые методы являются весьма длительными и энергозатратными, а температуры формирования основных функциональных слоев остаются достаточно высокими (выше 1000°C), а, следовательно, не исключена возможность твердофазного взаимодействия между материалами электролита и электродов. Поэтому к выбору материалов для изготовления электродов ТОТЭ нужно подходить особенно тщательно. Кроме того, формирование тонких пленок традиционными порошковыми методами сопряжено со сложностями подготовки исходных материалов.

Вместе с тем, очевидно, что тонкопленочным вариантам твердооксидных топливных ячеек будет принадлежать определяющее место в будущих серийных конструкциях электрохимических генераторов. Очевидными преимуществами тонкой пленки, как уже говорилось выше, являются снижение внутреннего сопротивления источника и компактизация конструкции.

### 1.3.2. Методы изготовления тонкопленочного электролита

Для нанесения тонких пленок электролита ТОТЭ толщиной 10 мкм и менее используют метод импульсного лазерного испарения (pulsed laser deposition) [116], золь-гель процесс (sol – gel process) [117], химическое и электрохимическое газофазное осаждение (CVC и EVD) [118], каландрирование (tape calendaring), нанесение покрытий окунанием (dip coating) [119], магнетронное распыление и другие [120].

Среди перечисленных выше методов химическое и электрохимическое газофазное осаждение (CVC и EVD) широко известны для изготовления пленок электролита ТОТЭ. Первые успехи при использовании метода химического осаждения из газовой фазы были достигнуты фирмой Siemens – Westinghouse в исследованиях начала 90-х годов прошлого века. В разработках того времени толщина слоев YSZ электролита, осажденных с использованием хлоридов циркония ( $ZrCl_4$ ) и иттрия ( $YCl_3$ ) при температурах около 1200°C, была достаточно большой и составляла около 40 мкм [121, 122]. Изготовленные фирмой генераторы мощностью ~ 200 кВт были успешно испытаны. Однако стоит отметить, что использование высокоагрессивных хлоридов металлов, достаточно высокие температуры процесса, а также необходимость очистки выбросов потребовало от разработчиков создания сложного и дорогого оборудования.

Несколько позднее на основе CVD процесса был разработан метод осаждения из газовой фазы металлоорганических соединений (MOCVD), предназначенный для синтеза тонких пленок YSZ на плотных или пористых подложках при более низких температурах. В этом процессе в качестве исходных летучих соединений для осаждения пленок в атмосфере смеси газов аргона и кислорода используются дикетоны хелата. Изначально делались попытки осаждения YSZ покрытий методом MOCVD на полированные подложки [123, 124], однако позже появились работы, использующие для осаждения пленочных YSZ электролитов пористые подложки [125–127].

В работе [126] в качестве исходных материалов для осаждения YSZ электролита были использованы дивалоилметанаты  $Zr(dpm)_4$  и  $Y(dpm)_3$ . Температура процесса не превышала  $700^\circ\text{C}$ . Подобранные режимы процесса осаждения обеспечили формирование покрытий толщиной 6–10 мкм с компактной структурой (рисунок 1.12) и с необходимым химическим и фазовым составом. Напряжение разомкнутой цепи топливной ячейки было 0,98–1,08 В, а максимальные значения плотности мощности около 440 и 1200 мВт/см<sup>2</sup>, при температурах 800 и 900°C, соответственно. В качестве анода и катода использовались традиционные материалы (NiO/YSZ и LSM). Замена традиционного катода на такие материалы как  $(La_{0.2}Sr_{0.8})_{0.98}MnO_3$  (LSM20),  $La_{0.2}Sr_{0.8}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$  (LSCF),  $La_{0.2}Sr_{0.8}Ni_{0.4}Fe_{0.6}O_3$  (LSNF), а также композиты LSM20/YSZ, LSCF/ScCeSZ, LSNF/ScCeSZ, и оптимизация условий его формирования на тонкопленочном электролите YSZ с несущим анодом позволили существенно улучшить электрохимические характеристики топливных ячеек [127]. Для единичной электрохимической ячейки площадью 13 см<sup>2</sup> были достигнуты удельные мощности 1190, 800 и 350 мВт/см<sup>2</sup>, при температурах 800, 700 и 600°C, соответственно [127].

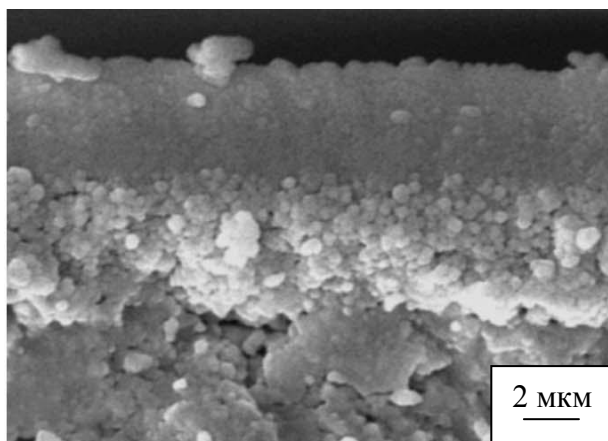


Рисунок 1.12 – Микроструктура излома образца покрытия YSZ, осажденного на пористом NiO/YSZ аноде методом MOCVD, при температуре подложки  $675^\circ$  [126].

Перспективными методами формирования тонких покрытий считаются методы жидкофазного нанесения покрытий, например, способ нанесения покрытий путем погружения в золь (dip-coating method). Однако в случае формирования газоплотного тонкого слоя электролита на пористой подложке применение данного метода сопряжено с рядом трудностей. Основной проблемой является образование в результате сушки и последующего спекания наносимых покрытий таких дефектов, как трещины, проколы или отслаивание покрытия [84, 128]. Как показано Ch. Xia и другими в работе [128], решить проблему удастся путем многократного (более 10 раз) повторения процессов окунания, сушки и спекания. При этом достаточная величина газонепроницаемости формируемого слоя электролита может быть получена при его толщине около 10 мкм (рисунок 1.13).

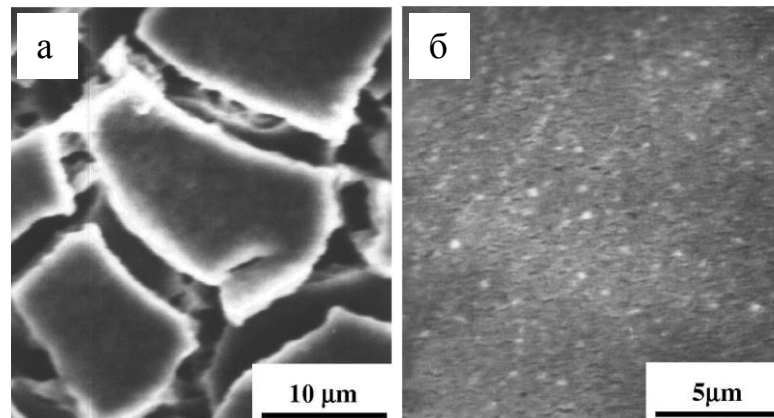


Рисунок 1.13 – Изображение микроструктуры поверхности YSZ покрытия, полученного в результате однократного (а) и пятикратного (d) повторений процесса [128].

Аналогичным способом решали проблему, связанную с образованием дефектов в покрытии, в работе [82]. Кроме этого, авторами были проведены работы по оптимизации состава исходных порошков, прекурсоров, а также содержания допанта  $Y_2O_3$  в керамике YSZ, которые позволили снизить толщину электролита до 0,5 мкм. Плотность мощности измеренная для единичной топливной ячейки с толщиной электролита около 0,5 мкм и 4-мольным содержанием в нем  $Y_2O_3$  составила 684 и 477 мВт/см<sup>2</sup> при температуре 800 и 600°C, соответственно. Для сравнения авторами приводятся данные для ТЯ с толщиной электролита 25 мкм и стандартным 8-мольным содержанием  $Y_2O_3$ , для которой плотность мощности при 600°C была меньше 200 мВт/см<sup>2</sup>. На основании полученных результатов авторами сделан вывод о том, что меньшая проводимость 4YSZ может быть компенсирована снижением толщины слоя электролита.

Несмотря на достаточно высокие характеристики ТЯ, процессы жидкофазного нанесения покрытий усложняются необходимостью их многократного повторения, с целью получения

газоплотных покрытий без трещины, пор и других дефектов, возникающих на поверхности пленок. Такая многостадийность (или цикличность) процесса в итоге приводит к удорожанию процесса, делает его более длительным.

### 1.3.3. Магнетронное распыление

Наряду с перечисленными выше методами, для изготовления тонкопленочного электролита получили распространение способы физического газофазного осаждения покрытий (PVD). Среди них, наиболее перспективным является магнетронное распыление. Данный метод известен давно и широко применяется для нанесения покрытий различного функционального назначения. Перспективность использования данного метода для указанных целей обусловлена стабильностью процесса, возможностью независимого регулирования основных параметров процесса напыления и получения пленок толщиной от единиц до десяти микрон, наносимых на подложки большой площади с высокой однородностью толщины и имеющих заданные структурные и эксплуатационные свойства. Регулируя такие технологические параметры процесса, как энергия частиц, степень ионизации, температура подложки и скорость осаждения, давление газа, мощность разряда и режим работы магнетронной распылительной системы можно получать как плотные, так и пористые покрытия.

Метод магнетронного распыления успешно используется и для осаждения различных компонентов ТОТЭ [129], чаще для формирования слоя электролита на пористом аноде. Процесс осаждение покрытий YSZ, как правило, осуществляют путем распыления металлической Zr-Y мишени в атмосфере аргона и кислорода. При этом подложку нагревают до температуры 400–700°C. Нагрев подложки в данном случае необходим, поскольку, в виду высокой температуры плавления материала  $ZrO_2:Y_2O_3$  (около 2700°C), сложно добиться высокой подвижности адатомов, необходимой для получения плотных покрытий [130]. В тоже время температуры процесса 600–700°C позволяют свести к минимуму или даже полностью исключить межфазные реакции между материалом подложки и наносимого покрытия, что является существенной проблемой для всех высокотемпературных технологий.

Несмотря на все достоинства, как и в случае применения других методов, магнетронное напыление покрытий сопряжено с рядом трудностей.

Одна из проблем связана с формированием столбчатой структуры пленок YSZ электролита. Даже несмотря на то, что осаждение покрытий осуществляется при указанных выше температурах подложки, и растущая пленка зачастую состоит из равноосных и кубических зерен, она имеет столбчатую структуру [72]. На рисунке 1.14 приведено типичное изображение микроструктуры пленки электролита осажденной магнетронным распылением на

пористой анодной подложке. Если в ряде применений столбчатая структура покрытий не является большой проблемой и может не влиять на свойства покрытия, то в случае твердого электролита топливных элементов ее формирование крайне нежелательно, поскольку в случае нарушения сплошности покрытия вдоль границ столбов существует вероятность диффузии водорода по границам этих столбов на катодную сторону топливной ячейки и, как результат, снижение эффективности работы топливной ячейки [130].

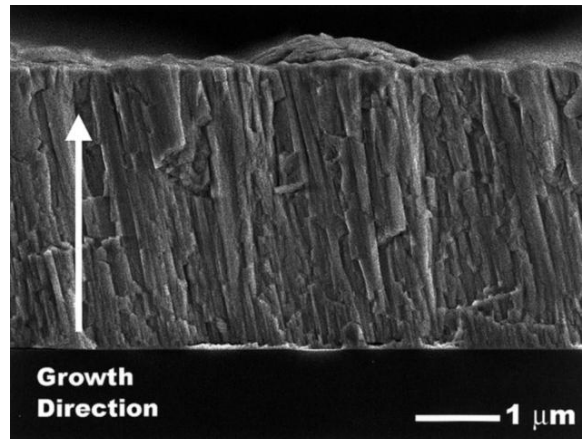


Рисунок 1.14 – Типичное изображение микроструктуры пленки YSZ электролита, осажденной магнетронным распылением [106].

Причиной нарушения сплошности пленки электролита может быть наличие в ней различных дефектов, таких, как трещины и отслаивания. Формирование дефектов может быть вызвано как недостаточной адгезией между подложкой и пленкой, прочностью и плотностью самой пленки, так и разностью коэффициентов термического расширения пленки твердого электролита и подложки.

Кроме того, известно, что в процессе магнетронного напыления тонких пленок в них могут возникать сильные внутренние напряжения, приводящие к образованию трещин и отслаиванию покрытий. Скопление внутренних напряжений в растущей пленке происходит, как правило, по границам зерен (при столбчатой структуре это границы столбов). Поэтому для получения газоплотной пленки необходимо бороться не только со столбчатой структурой, но и с избыточными внутренними напряжениями [13]. При этом стоит отметить, что величина внутренних напряжений, как и структура покрытия, во многом зависит от режима и параметров напыления [15, 106], энергии частиц, приходящих из плазмы и распыляемой мишени и бомбардирующих пленку в процессе ее роста [131].

Большое количество работ посвящено изучению влияния различных параметров напыления на характеристики (структурные и эксплуатационные) формируемых пленок YSZ

электролита. К параметрам, оказывающим существенное влияние на структуру осаждаемых покрытий, можно отнести рабочее давление кислорода, температуру подложки, толщину пленки, состав распыляемой мишени и другие.

Влияние парциального давления кислорода и температуры подложки в процессе осаждения на фазовый состав и микроструктуру YSZ покрытий толщиной 1,2–8,5 мкм, осаждаемых в режиме постоянного тока (DC) на анодные подложки (NiO-YSZ) с мелкопористым анодным функциональным слоем толщиной около 5 мкм, изучали В.Нобеин, F.Tietz и др. в работе [15]. Было показано, что во всех случаях (т.е. в диапазоне температур 500–700°C и парциального давления кислорода  $0,65 \times 10^{-4}$ – $6,0 \times 10^{-4}$  мбар) происходит формирование сплошной пленки YSZ электролита без трещин (рисунок 1.15). Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что во всех покрытиях кроме кубической фазы в пленках YSZ присутствует значительное количество тетрагональной фазы. Причем доля последней тем выше, чем ниже парциальное давление кислорода. Однако последующий отжиг пленок электролита при температурах 1100–1300°C в течение 3 часов на воздухе привел к полной трансформации тетрагональной фазы в кубическую. Кроме того, отожженные пленки имели газонепроницаемость ячеек в 2–10 раз большую, по сравнению с подложками без покрытия или ячеек с неотожженным покрытием. Скорость напыления покрытий в данной работе составляла 1,6 мкм/ч при плотности мощности разряда 60 Вт/см<sup>2</sup> и расстоянии между магнетроном и подложкой 200 мм.

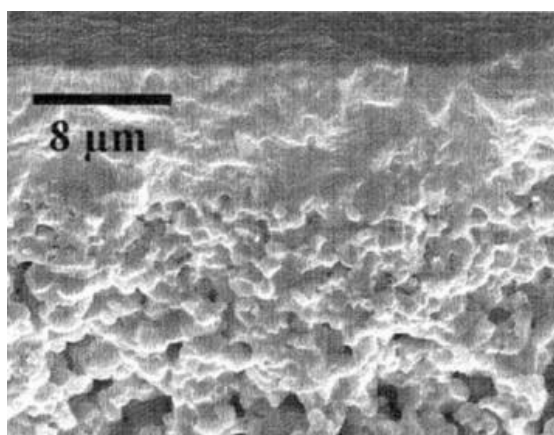


Рисунок 1.15 – Микроструктура излома YSZ пленок осажденных при парциальном давлении кислорода  $0,65 \times 10^{-4}$  мбар [15].

Рабочее давление, как показано в [132] влияет не только на морфологию, плотность и фазовый состав покрытия, но и на скорость осаждения. Дело в том, что процесс реактивного распыления в зависимости от величины расхода реактивного газа, в нашем случае кислорода, может быть реализован в трех режимах (рисунок 1.16).



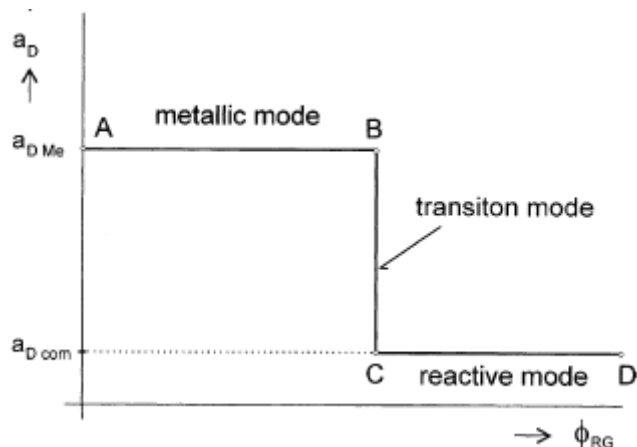


Рисунок 1.16 – Схематическое изображение зависимости скорости осаждения покрытия ( $a_D$ ) от скорости потока реактивного газа ( $\phi_{RG}$ ) [133].

При малых расходах кислорода наблюдается, так называемый, «металлический» режим, в котором происходит осаждение металлической пленки с низким содержанием кислорода. По мере увеличения потока кислорода устанавливается сначала переходной режим, в котором происходит резкое падение скорости распыления, а затем устанавливается оксидный режим магнетронного распыления, в котором осаждаются стехиометричные покрытия. Скорость распыления в оксидном режиме снижается в 10–15 раз по сравнению с напылением в металлическом режиме [133]. Средняя скорость распыления YSZ покрытий в большинстве работ составляет 1,5–3 мкм/ч. Снижение скорости осаждения пленок происходит в результате окисления поверхности распыляемого катода. Формирующаяся на поверхности мишени оксидная пленка имеет меньший коэффициент распыления и, в результате, скорость распыления падает. Поэтому на практике очень важно определить оптимальные расходы газов, при которых происходит формирование уже оксидной пленки, но скорость напыления при этом остается еще приемлемой [133]. Часто осаждение оксидных покрытий, в том числе  $ZrO_2:Y_2O_3$ , осуществляют с небольшим дефицитом кислорода, а затем подвергают пленку отжигу в воздушной атмосфере, при температуре около 1000–1200°C. Покрытия с дефицитом кислорода являются менее напряженными, а значит, снижается вероятность их механического разрушения. Последующий отжиг на воздухе насыщает такие покрытия кислородом. Кристаллическая решетка покрытий после такой обработки полностью трансформируется в кубическую, в результате чего увеличивается ионная проводимость электролита. Также отжиг приводит к подавлению столбчатой структуры и увеличению плотности покрытия [29, 72]. Кроме улучшения структуры, как показано в работе [134], отжиг приводит к существенному увеличению плотности мощности топливной ячейки. Стоит отметить, что такой

технологический этап, как высокотемпературный отжиг осажденного YSZ покрытия, является традиционным и используется в большинстве работ по магнетронному распылению YSZ.

Известно, что при реактивном магнетронном распылении, для изменения структуры и свойств покрытий важно иметь возможность регулировать плотность ионного тока  $J_i$  на подложку от примерно 0,1 до 10 мА/см<sup>2</sup> и энергию бомбардирующих ионов  $E_i$  от единиц до сотен эВ. Наиболее качественные, бездефектные и плотные покрытия получаются при интенсивной ионной бомбардировке в процессе их роста. Ионная бомбардировка приводит к перемешиванию материала пленки и подложки, увеличению подвижности адатомов на поверхности растущей пленки и увеличению скорости химических реакций. Известно, что подавая отрицательное смещение на проводящую подложку можно регулировать энергию ионов. Положительно заряженные ионы инертного газа, например аргона, ускоряются по направлению к подложке и бомбардируют её поверхность. При этом энергия атомов, бомбардирующих поверхность подложки, будет сильно влиять на процесс нуклеации. Очевидно, что при малой кинетической энергии ионов эффект бомбардировки будет слабо заметен. С другой стороны, слишком высокая кинетическая энергия ионов может привести к распылению поверхности подложки, и, как результат, скорость роста пленки может существенно снизиться [130].

Также известно, что поток ионов на подложку ограничен плотностью плазмы, которая в обычных магнетронных распылительных системах экспоненциально спадает при удалении от катода и имеет максимальное значение порядка  $10^9$  см<sup>-3</sup>. Поэтому даже при использовании отрицательного потенциала смещения подложки невозможно извлекать на нее большие ионные потоки. В результате, покрытия, наносимые обычным магнетронным распылением, в основном имеют столбчатую структуру.

Известны работы, в которых показано, что подача напряжения смещения ( $U_{см}$ ) на подложку в процессе магнетронного распыления приводит к существенному улучшению свойств растущих пленок YSZ электролита.

Так S. Sondebry и др. в работе [135] в качестве подложек для нанесения тонких пленок электролита толщиной 2 – 2,7 мкм использовались кремниевые пластины и пористые NiO-YSZ аноды ТОТЭ. Диапазон напряжений смещения, подаваемых на образцы, составлял 20–200 В. Показано, что в случае использования в качестве подложки кремниевой пластины, подача напряжения смещения позволяет существенно влиять на структуру растущей пленки (рисунок 1.17). Исследования микроструктуры пленок YSZ показали, что при  $U_{см} < 200$  В пленки имеют столбчатую структуру, в то время как у пленок полученных при  $U_{см} = 200$  В столбчатой структуры обнаружено не было. Несколько иные результаты были получены для пленок YSZ, сформированных на пористых анодных подложках. Исследование

микроструктуры показало наличие столбчатой структуры пленок во всех случаях (рисунок 1.18). Очевидно, что подача смещения в данном случае не столь эффективна, поскольку анодная подложка является не проводящей. Тем не менее, изменение структуры все же было отмечено. На рисунке 1.18 видно, что ширина столбов пленки осажденной при высоком значении  $U_{см}$  (- 140 В) в 10 раз больше ширины столбов пленки полученной при более низком  $U_{см}$ , что, по мнению авторов, положительно скажется на газоплотности пленок электролита.

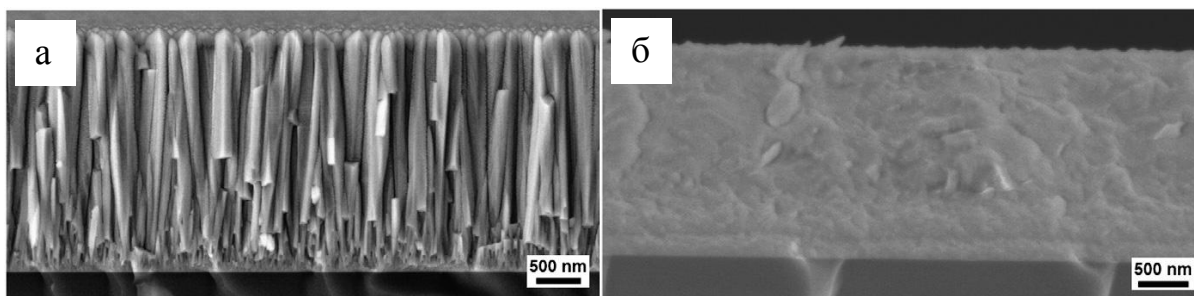


Рисунок 1.17 – Микроструктура поперечного сечения пленок YSZ электролита, полученных на кремниевых пластинах: при  $U_{см} = - 40$  В (а); при  $U_{см} = - 200$  В (б) [135].

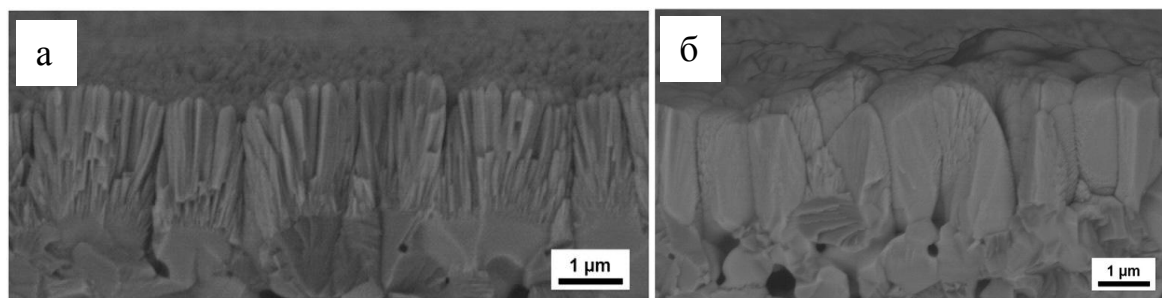


Рисунок 1.18 – Микроструктура поперечного сечения пленок YSZ электролита, полученных на пористых анодных подложках: (а) под плавающим потенциалом; (б) при  $U_{см} = 140$  В [135].

R. Nédélec и соавторы в работе [130], в отличие от авторов работы [135], подавали на NiO-YSZ анодную подложку высокочастотное (ВЧ) смещение. Перед магнетронным осаждением YSZ покрытий, на поверхность пористой анодной подложки наносился функциональный анодный слой толщиной около 15 мкм. Мощность ВЧ смещения изменялась в диапазоне от 0 до 0,5 Вт/см<sup>2</sup>. Как и в работе [135], было показано, что магнетронное напыление без подачи напряжения смещения приводит к формированию столбчатой структуры пленки (рисунок 1.19). Однако с ростом напряжения смещения столбчатая структура все больше подавляется. Лучшие с точки зрения микроструктуры пленок YSZ электролита результаты были получены при мощности смещения 0,5 Вт/см<sup>2</sup>. В таком режиме осаждения

газонепроницаемые плотные слои YSZ были получены без какой-либо дополнительной обработки подложки или покрытия, как в процессе осаждения, так и после него.

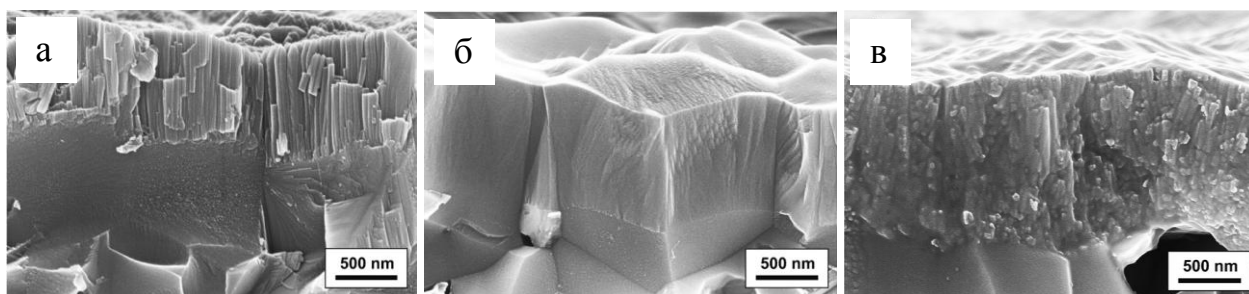


Рисунок 1.19 – Микроструктура поверхности (слева) и поперечного сечения (справа) пленок YSZ электролита, полученных на пористых анодах без подачи смещения (а), при мощности ВЧ смещения 0,3 и 0,5 Вт/см<sup>2</sup> (б) и (в), соответственно [130].

Подобные результаты были получены P. Coddet, M.-C. Per и A. Billard в работе [136]. Сочетание магнетронного распыления при малых расходах кислорода с подачей на подложку высокочастотного смещения позволило авторам получить качественные плотные покрытия толщиной около 6,2 мкм. Скорость напыления 2,6 мкм/ч была достигнута благодаря использованию системы распыления с двумя Zr-Умишенями. Расход кислорода при этом подбирался таким образом, чтобы с одной стороны не было необходимости в последующем отжиге YSZ покрытия, с другой, чтобы избежать разрушения пленки электролита в результате термического воздействия, которому подвергалась пленка на этапе формирования методом трафаретной печати катодного слоя. Значение плотности мощности, полученное для ячейки, изготовленной описанным в работе [136] способом, составило 560 мВт/см<sup>2</sup>, при напряжении 0,7 В и рабочей температуре 800°C. Авторы отмечают, что полученные ими результаты близки к характеристикам коммерческой ячейки ASC-800 (SOFC Power), испытанной в похожих условиях. Кроме того, в работе приведено сравнение характеристик ячеек ТОТЭ с YSZ электролитом, изготовленным различными методами. Некоторые из этих данных приведены в Таблице 1.1.

Из приведенных примеров видно, что реактивное магнетронное распыление в сочетании с подачей смещения на подложку является мощным инструментом для улучшения свойств наносимых пленок YSZ электролита. При этом, в зависимости от величины прикладываемого смещения, структура осаждаемых покрытий может изменяться от пористой или столбчатой до плотной.

**Сравнение характеристик ячеек ТОТЭ с YSZ электролитом, изготовленным различными методами, полученных при рабочей температуре 800°C и напряжении 0,7 В.**

**Составлена на основе данных работы [136].**

Метод изготовления YSZ электролита	Толщина электролита, мкм	Плотность мощности ТЯ, мВт/см <sup>2</sup>
пленочное литье (tape casting)	8±2	680
электронно-пучковое физическое газофазное осаждение	8	675
магнетронное распыление	6.2±0.3	560
термическое напыление	30	410
электрофоретическое осаждение	17±1	282
метод совместного спекания слоев	15	260
электронно-пучковое физическое газофазное осаждение	12	115

Наиболее часто в работах используется распыление на постоянном токе, импульсный и высокочастотный режимы магнетронного распыления. Однако, в недавних работах [137, 138] S. Sønderby и др., для нанесения YSZ электролита на NiO/YSZ аноды был реализован режим импульсного сильноточного магнетронного распыления (high power impulse magnetron sputtering или HiPIMS).

Известно, что для HiPIMS характерна высокая степень ионизации распыленного с катода материала (до 70 %) и высокая концентрация плазмы (до  $10^{13}$  см<sup>-3</sup>). Такой эффект достигается в результате подачи на распыляемый катод коротких импульсов с высокой плотностью мощности и коэффициентом заполнения несколько процентов. В результате генерируется плазма с концентрацией в несколько раз большей, чем у обычного магнетронного распыления на постоянном токе [139, 140]. Применение HiPIMS для нанесения металлических, а также оксидных покрытий различного функционального назначения, во всех случаях приводило к улучшению их характеристик.

В работе [137], при формировании YSZ покрытий, авторы проводили сравнение импульсного униполярного магнетронного распыления (pulsed direct current magnetron sputtering (DCMS)) с сильноточным импульсным распылением (high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS)), а также влияние напряжения смещения, подаваемого в каждом из режимов, на текстуру и кристалличность осаждаемых покрытий. Было показано, что независимо от режима, пленки были стехиометричными. Однако подача напряжения смещения приводила к

совершенно разным результатам. Пленки, осажденные в импульсном униполярном режиме, имели высокую степень кристалличности и текстуру  $\langle 220 \rangle$  при высоких значениях напряжения смещения ( $-75$  В), в то время как при смещении  $-50$  В и ниже наблюдалась смешанная кристаллическая ориентация в направлениях  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 220 \rangle$ . Независимо от величины прикладываемого напряжения пленки были столбчатые и имели пустоты (рисунок 1.20).

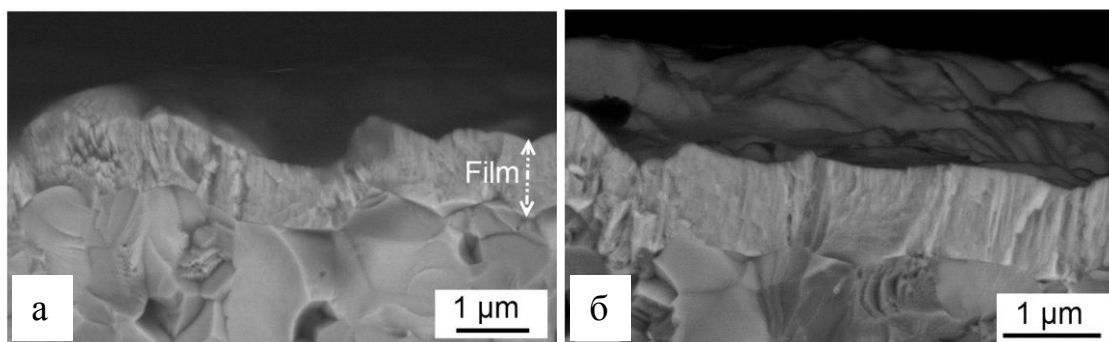


Рисунок 1.20 – Изображение микроструктуры поперечного излома пленки YSZ электролита, осажденной на NiO-YSZ подложку в импульсном униполярном режиме магнетронного распыления: (а) – под плавающим потенциалом; (б) – при напряжении смещения  $-75$  В [137].

Иные результаты были получены для пленок, осажденных в HiPIMS режиме (рисунок 1.21). Высокая кристалличность и ориентация  $\langle 220 \rangle$  наблюдалась в случае, когда пленки росли при смещении  $-25$  В. При напряжении  $-75$  В в результате интенсивной ионной бомбардировки и передаче высокой кинетической энергии растущей пленке наблюдалось разрушение растущих кристаллов и уменьшение размера зерна, пленки были менее упорядоченными.

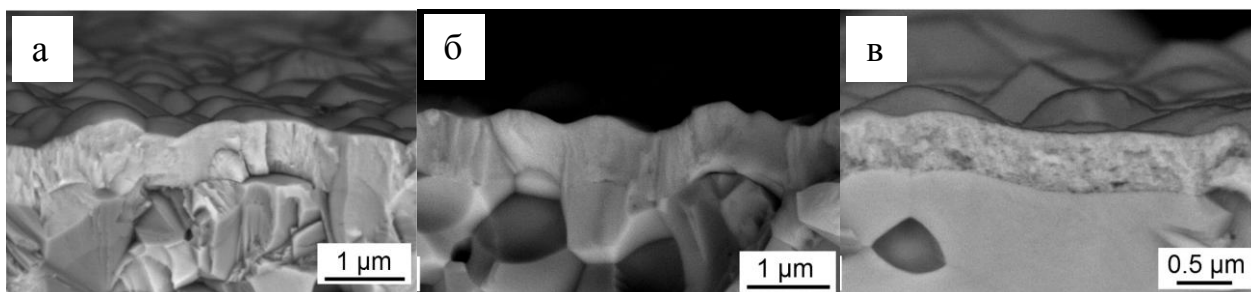


Рисунок 1.21 – Изображение поперечного излома пленки YSZ электролита, осажденной на NiO-YSZ подложку в HiPIMS режиме: (а) – под плавающим потенциалом; (б) – при напряжении смещения  $-50$  В; (в) – при напряжении смещения  $-75$  В [137].

Как и в случае импульсного униполярного режима, пленки, осажденные в HiPIMS режиме под плавающим потенциалом, были столбчатые и содержали пустоты. При высоком отрицательном напряжении смещения (75 В), наблюдалось отслаивание покрытия от подложки, что могло быть вызвано сильными внутренними напряжениями, возникшими в пленке в результате интенсивной ионной бомбардировки. Таким образом, для HiPIMS режима был определен диапазон напряжения от -25 В до -50 В, при котором возможно получение плотных покрытий без столбов, пустот и трещин.

Кроме параметров магнетронного распыления большое влияние на микроструктуру осаждаемого покрытия оказывает качество поверхности подложки. При реализации конструкции ТОТЭ с несущим анодом, газоплотный тонкий слой электролита приходится формировать на подложке, имеющей пористость порядка 40% и размер пор от единиц микрон для обеспечения беспрепятственного прохода газа к трехфазной границе у электролита. В случае применения ионно-плазменных технологий напыления для формирования пленки электролита возникает серьезное препятствие: как на такой пористой подложке сформировать тонкое, но при этом газоплотное покрытие. Очевидно, что поверхностные поры диаметром до 10 мкм не удастся полностью закрыть пленкой толщиной несколько единиц микрон. Как следует из анализа литературы, для решения указанной проблемы осуществляют предварительную обработку пористых анодов ТОТЭ с целью создания модифицированных и интерфейсных слоев на их поверхности [15, 29, 141].

Самым распространенным способом модификации поверхности пористого анода ТОТЭ является формирование функционального анодного слоя, имеющего, как правило, гораздо меньший размер пор и толщину не более 15 мкм [29, 39, 130].

Например, в приведенной выше работе [130], как и в [137], формирование плотного слоя YSZ электролита толщиной около 1 мкм стало возможным, благодаря предварительному нанесению на поверхность анода мелкопористого функционального слоя (рисунок 1.22). На приведенном изображении микроструктуры поперечного шлифа топливной ячейки видно, что размер пор функционального слоя не превышает 200 нм, что почти в пять раз меньше размера пор основного крупнопористого анода. Такая модификация анода позволяет формировать газоплотные пленки электролита большинством порошковых методов, но зачастую ее оказывается недостаточно в случае нанесения покрытий методом магнетронного распыления. Очевидно, для этих целей необходимо применять иные способы предварительной обработки поверхности пористой подложки.

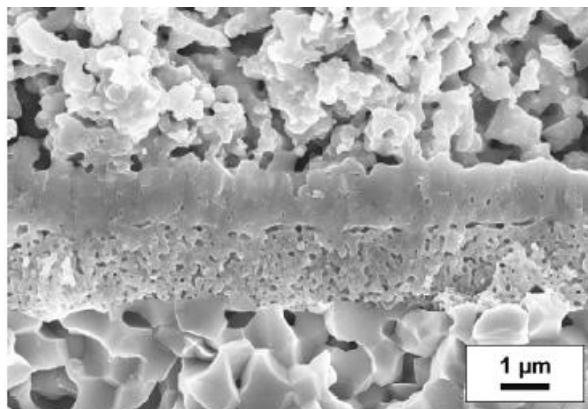


Рисунок 1.22 – Изображение микроструктуры полированного поперечного излома топливной ячейки с YSZ электролитом толщиной 1 мкм, барьерным CGO слоем и анодным функциональным слоем после электрохимических испытаний [130].

Способ модификации пористой анодной подложки описан Е. Wanzenberg, F. Tiez и др. в работе [29]. Изначально, на анодную подложку пористостью 45% (до восстановления NiO до Ni) наносился мелкопористый функциональный слой толщиной около 5 мкм и пористостью 15% после прокаливании при 1000°C. В работе авторы изучали влияние температуры спекания (от 1300 до 1400°C) функционального слоя на изменение его микроструктуры, а также влияние этой микроструктуры на газопроницаемость осаждаемых YSZ покрытий. Пленки электролита толщиной 5–8 мкм после осаждения подвергались отжигу для насыщения их кислородом и увеличения плотности. Было показано, что пористость функционального слоя анодной подложки уменьшается с увеличением температуры спекания (рисунок 1.23).

Практически плотные функциональные слои были получены при температуре спекания 1380 и 1400°C (пористость составила около 8% и 2%, соответственно). После восстановления NiO пористость функциональных слоев возрастала до 17%, что обеспечивает достаточную диффузию топливного газа к трехфазной границе. При этом наиболее газонепроницаемое YSZ покрытие было получено на аноде с функциональным слоем, спеченным при 1320°C и затем отожженное при температуре 1360°C. Также было показано, что чем выше температура отжига пленки электролита по сравнению с температурой спекания анода, тем больше вероятность возникновения в тонких пленках дефектов в виде выпуклостей, отслоений пленки от подложки (рисунок 1.24). Образование подобных дефектов, по мнению авторов, связано с более сильной усадкой анодной подложки во время повторной термообработки (т.е. во время отжига пленок YSZ).

Как можно видеть, высокотемпературное воздействие помимо нежелательного межфазного взаимодействия между компонентами топливной ячейки, может приводить к



механическому разрушению многослойной структуры, прежде всего электролита, что негативно сказывается на характеристиках ТОТЭ.

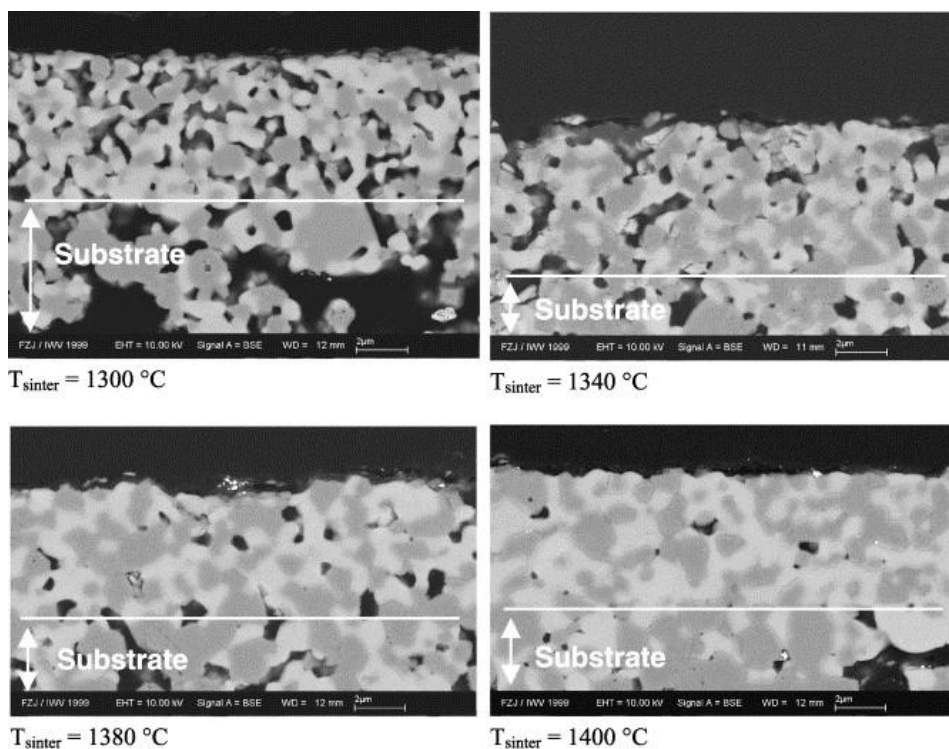


Рисунок 1.23 – Микроструктура функциональных слоев анода, спеченных при различных температурах [29].

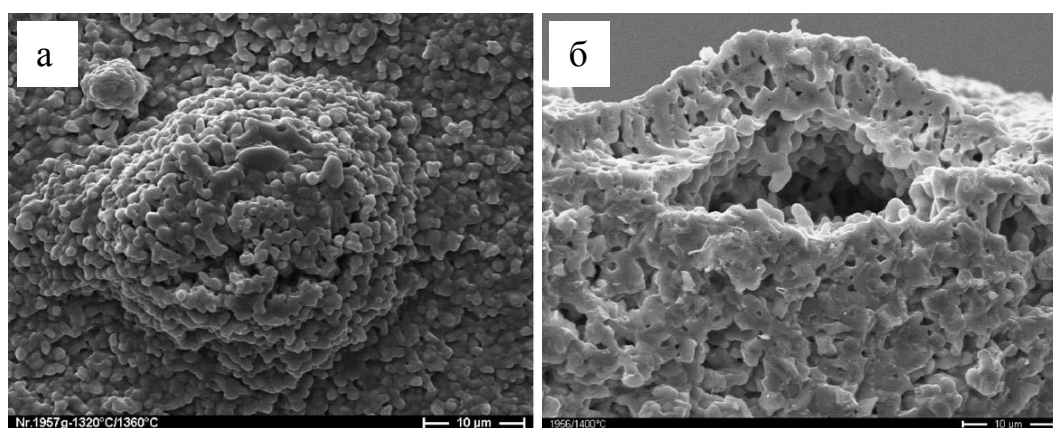


Рисунок 1.24 – Микроструктура поверхности пленки YSZ электролита (а): температура спекания функционального слоя 1320 °C, температура отжига YSZ пленки 1360 °C; микроструктура поперечного излома пленки YSZ электролита (б): температура спекания функционального слоя 1300 °C, температура отжига YSZ пленки 1400 °C [29].

Говоря о методах модификации поверхностей различных материалов и сплавов, особо хочется отметить весьма эффективный метод, такой, как облучение импульсным электронным пучком. Такой способ воздействия основан на импульсном плавлении и высокоскоростной закалке из расплава, позволяет формировать в приповерхностных слоях мишеней из неорганических материалов субмикро- и нанокристаллические структуры с улучшенными свойствами [142, 143]. На рисунок 1.25 представлена типичная морфология поверхности твердого сплава WC-6% Co после облучения сильноточным импульсным электронным пучком с разным количеством импульсов [144]. Показано, что увеличение количества импульсов облучения, с одной стороны, приводит к формированию более плотной структуры, но, с другой стороны, к увеличению ширины поверхностных микротрещин.

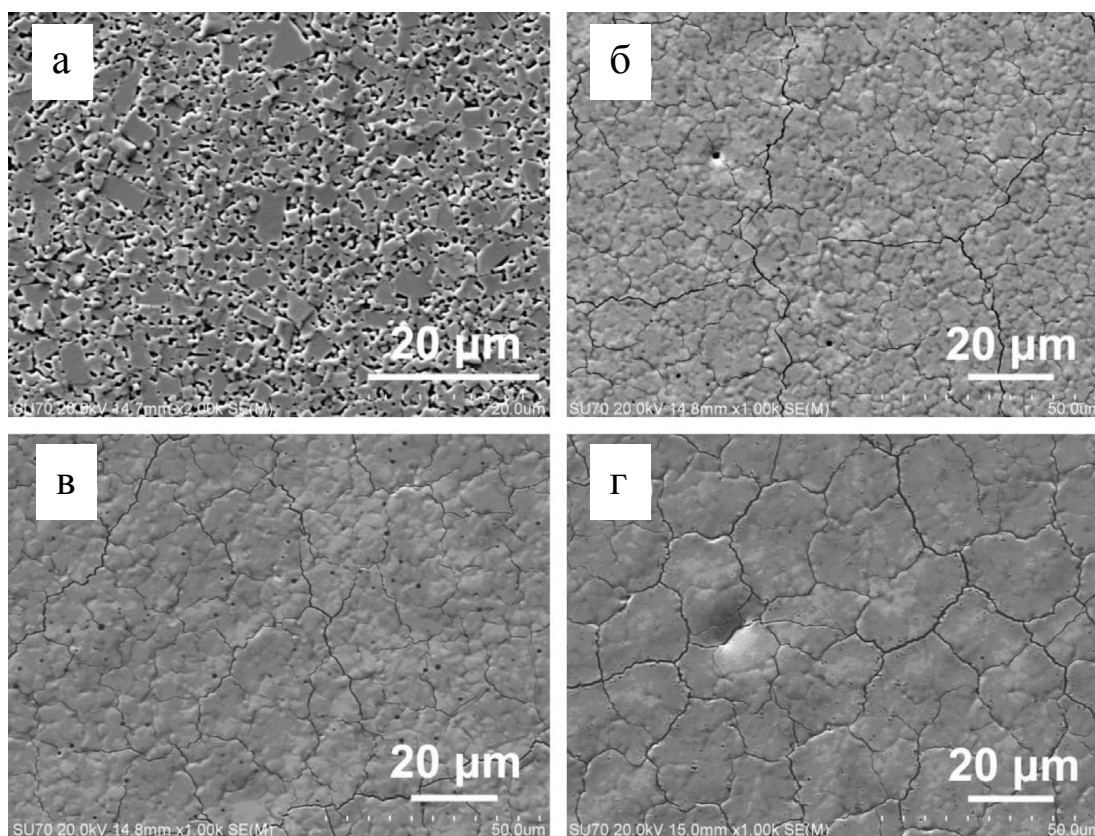


Рисунок 1.25 – Изображение морфологии поверхности твердого сплава WC-6% Co после облучения сильноточным импульсным электронным пучком при ускоряющем напряжении 27 кВ, плотности энергии 3 Дж/см<sup>2</sup>, длительности импульса 2,5 мкс, интервале между импульсами 10 с и с количеством импульсов 1 (а), 5 (б), 20 (в), и 35 (г) [144].

В Институте сильноточной электроники СО РАН (г. Томск) эксперименты по облучению материала низкоэнергетичным сильноточным электронным пучком проводились, например, для твердого сплава карбид вольфрама с кобальтовой связкой (WC-6% Co и WC-11% Co) [145].

Показано, что облучение указанных сплавов с плотностью энергии пучка не менее  $60 \text{ Дж/см}^2$  и длительности импульса 150–200 мкс позволяет снизить шероховатость их поверхности в 5–6 раз по сравнению с исходной (рисунок 1.26) и приводит к уменьшению среднего размера карбидных зерен (1–5 мкм до облучения и 0,2–0,5 мкм после облучения). Также было показано, что в результате облучения поверхности электронным пучком происходит формирование структурно-модифицированного слоя глубиной около 15 мкм с существенно более плотной и мелкозернистой структурой (рисунок 1.27).

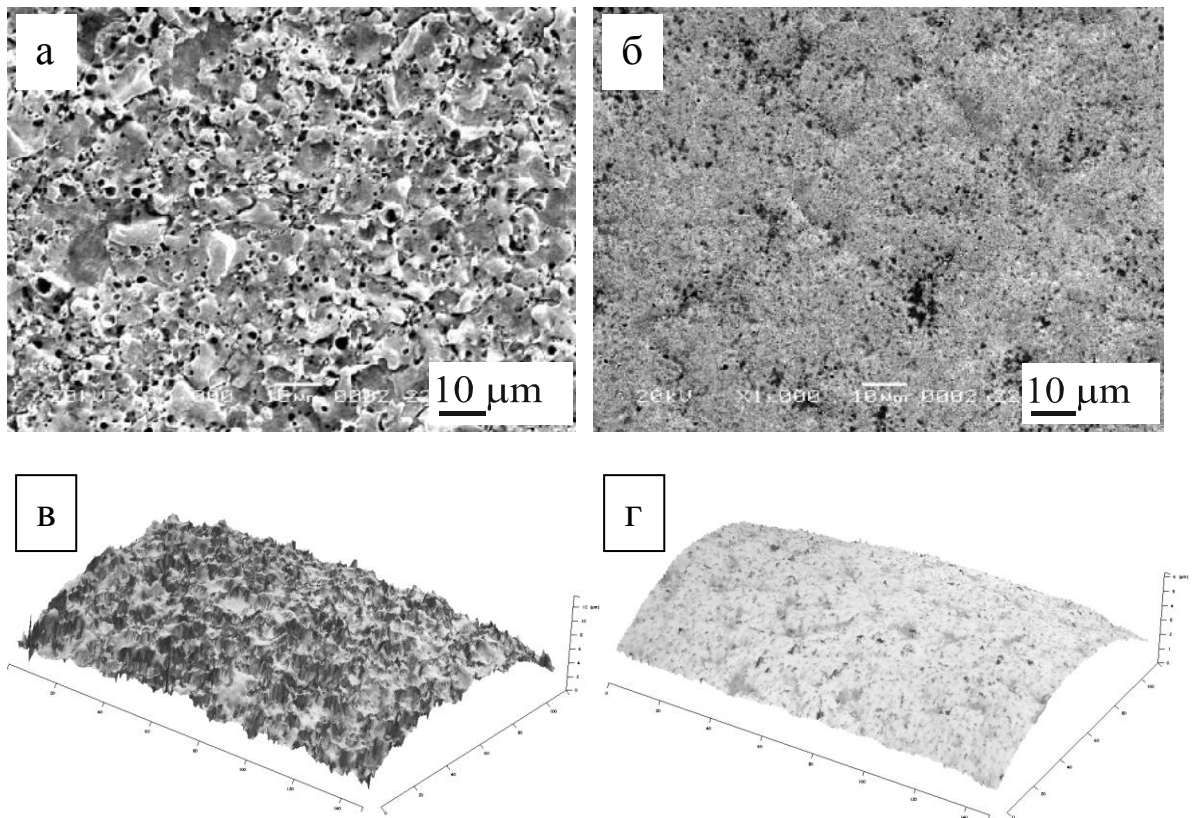


Рисунок 1.26 – Типичное изображение поверхности твердого сплава WC-Co до (а) и после (б) облучения электронным пучком (сканирующая электронная микроскопия) и трехмерное изображение поверхности до (в) и после (г) облучения электронным пучком (атомно-силовая микроскопия) [145].

В. А. Бурдовицин, Е. М. Окс и др. в работе [146] показали возможность применения низкоэнергетичного сильноточного электронного пучка для обработки непроводящей алюмооксидной керамики. Результатом такой обработки стало сглаживание обрабатываемой поверхности и увеличение ее твердости. Показано, что степень сглаживания облучаемой поверхности целесообразно регулировать не за счет повышения плотности энергии пучка в импульсе, а за счет увеличения количества импульсов воздействия при пониженной плотности энергии в импульсе [146]. Такой режим позволяет избежать механического разрушения

образца. Проблема, связанная с зарядкой непроводящей керамики в процессе ее обработки, как показано в работе, может быть решена как за счет регулирования параметров пучка, так и давления газа в рабочей камере (работа в форвакуумной области давлений). Использование форвакуумных плазменных источников электронов обеспечивает энергетическую эффективность воздействия на диэлектрики, которая практически не отличается от случая обработки металлических [146].

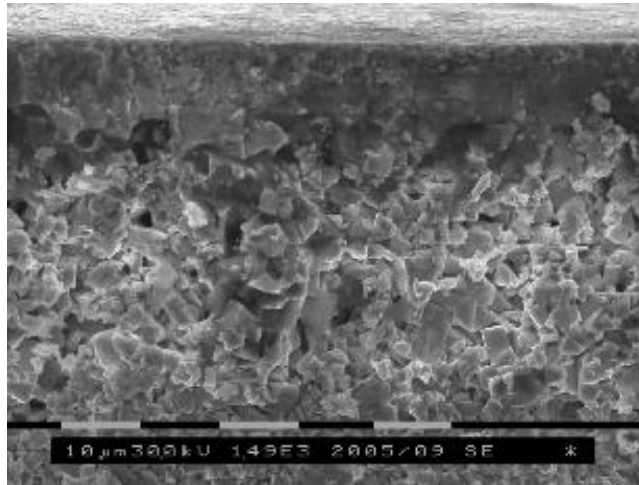


Рисунок 1.27 – Изображение микроструктуры поперечного излома образца из твердого сплава WC- 11% Co после облучения поверхности электронным пучком (сканирующая электронная микроскопия) [145].

Можно предположить, что воздействие электронным пучком на аноды ТОТЭ может стать эффективным методом их модифицирования. Известна работа [87], в которой электронный пучок был успешно использован для спекания катодного слоя ТОТЭ. Однако для модификации поверхности анодных подложек ТОТЭ с целью управления размером пор в приповерхностном слое данный метод ранее не применялся и автором настоящей диссертации совместно с коллегами был применен впервые. Результаты такой обработки представлены в настоящей диссертации.

#### Выводы по Главе 1

Из обзора литературных источников можно сделать следующие выводы:

1. Разработка и усовершенствование способов изготовления твердооксидных топливных элементов, имеющих повышенную эффективность при пониженных температурах, является весьма актуальным направлением исследований.

2. Разработка планарного ТОТЭ, несмотря на сложность обеспечения герметизации газовых пространств, видится более перспективной, поскольку такая конструкция обеспечивает многообразие форм топливной ячейки, упрощается процесс нанесения функциональных покрытий, компактность конструкции, а также возможность формирования тонкопленочных структур.

3. Учитывая наметившуюся при разработке ТОТЭ тенденцию к снижению их рабочих температур до 600–800°C, необходимо разрабатывать технологии, позволяющие изготавливать основные функциональные элементы ТОТЭ в виде тонких пленок. Прежде всего, необходимо уменьшать толщину электролита, поскольку его высокое омическое сопротивление вносит основной вклад в суммарные потери топливной ячейки, работающей при пониженных температурах.

4. На сегодняшний день среди технологий изготовления многослойных структур ТОТЭ наиболее широкое распространение получили пленочное литье, трафаретная печать, распыление с последующим высокотемпературным спеканием и другие порошковые технологии. Эти методы являются идеальными для производства с низкой стоимостью и высокой производительностью, но их применение ограничено в разработках, направленных на получение плотных и тонких (толщиной несколько микрон) покрытий. Кроме того, эти методы сопровождаются высокотемпературной обработкой формируемых слоев, являются многостадийными и, как результат, весьма длительными и энергозатратными.

5. Многократное высокотемпературное воздействие на формируемые элементы топливной ячейке в процессе их изготовления является нежелательным, поскольку может приводить к таким негативным последствиям как взаимная диффузия материалов электродов и электролита с формированием непроводящих фаз, приводящая к ухудшению характеристик ТЯ, а также механическое разрушение элементов ТЯ ввиду разных коэффициентов термического расширения. Поэтому необходимо разрабатывать методы изготовления тонкопленочных ТОТЭ, в которых длительное высокотемпературное воздействие на формируемые функциональные слои ячейки будет, если не исключено полностью, то хотя бы сведено к минимуму.

6. Согласно литературе, среди тонкопленочных технологий импульсное лазерное распыление и реактивное магнетронное распыление являются наиболее перспективными для получения тонких пленок YSZ. Первый из методов позволяет наносить кристаллические тонкие (0,001–1 мкм) пленки с хорошей адгезией. Однако он не может быть использован для нанесения покрытий на подложки большой площади. Для этих целей успешно применяется реактивное магнетронное распыление.

7. Магнетронное распыление, несмотря на относительно высокую стоимость технологического оборудования, весьма успешно применяется для нанесения покрытий толщиной 0,01–10 мкм на подложки большой площади.

8. Структурные и эксплуатационные характеристики покрытий, осаждаемых магнетронным распылением, зависят от режимов и параметров процесса. Основная проблема, связанная с получением слоев электролита субмикронной толщины методом магнетронного распыления, связана со сложностью формирования тонких, но при этом полностью газоплотных пленок электролита на пористой подложке.

9. С целью улучшения структурных характеристик и увеличения плотности осаждаемых покрытий, большинство подходов, реализуемых на сегодняшний день, сочетают в себе магнетронное распыление с дефицитом кислорода с последующим отжигом пленки электролита при температуре около 1100°C.

10. Учитывая желание снизить или свести к минимуму количество этапов термической обработки, которой подвергается топливная ячейка в процессе ее изготовления, видится необходимым разработка способа модификации поверхности пористого анода. Результатом такой предварительной обработки должно стать создание переходной области между пористой подложкой и тонким газонепроницаемым электролитом.

11. Анализ литературных данных показывает, что использование метода магнетронного распыления для нанесения слоя YSZ электролита позволяет получать ячейки ТОТЭ, характеристики которых не только не уступают, а в некоторых случаях даже превышают значения плотности мощности, получаемые для ячеек ТОТЭ с электролитом, сформированным другими тонкопленочными или порошковыми технологиями. Однако актуальной остается проблема совершенствования способов изготовления ТОТЭ, имеющих повышенную эффективность при пониженных температурах. К настоящему времени, проблема снижения рабочей температуры ТОТЭ до 600–800°C при сохранении плотности мощности на уровне 0,5–1 Вт/см<sup>2</sup> не решена до конца. Очевидно, что поиск новых или усовершенствование уже существующих способов изготовления ТОТЭ является актуальной задачей, что и определяет актуальность темы настоящей диссертационной работы, посвященной разработке способа магнетронного осаждения тонкопленочного YSZ электролита среднетемпературного ТОТЭ планарной конструкции с несущим анодом.



## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ, ИЗМЕРИТЕЛЬНОЕ И АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МЕТОДИКИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛУЧАЕМЫХ ПОКРЫТИЙ

### 2.1. Экспериментальная установка для изготовления многослойных структур твердооксидных топливных элементов методом комбинированного электронно-ионно- плазменного напыления покрытий

Нанесение тонких пленок  $ZrO_2:Y_2O_3$  электролита осуществлялось на автоматизированной вакуумной установке, разработанной и изготовленной фирмой ООО «Микросплав», г. Томск (рисунок 2.1). Данная установка предназначена для изготовления многослойных структур твердооксидных топливных элементов. Она позволяет в едином вакуумном цикле реализовать процесс нанесения методом магнетронного распыления как отдельных слоев ТЯ (анод, катод и электролит), так и переходных слоев анод/электролит и электролит/катод путем совместного напыления двух материалов, а также процесс импульсной электронно-пучковой обработки анодов с целью модифицирования их поверхности.



Рисунок 2.1 – Внешний вид экспериментальной автоматизированной установки для изготовления многослойных структур твердооксидных топливных элементов.

На рисунке 2.2 приведена блок-схема экспериментальной установки, основными рабочими блоками которой являются вакуумная камера, система вакуумной откачки, источник электронов, три магнетронные распылительные системы, источники электропитания, система

позиционирования и нагрева образцов, система напуска рабочих газов, система охлаждения, система автоматизированного управления.

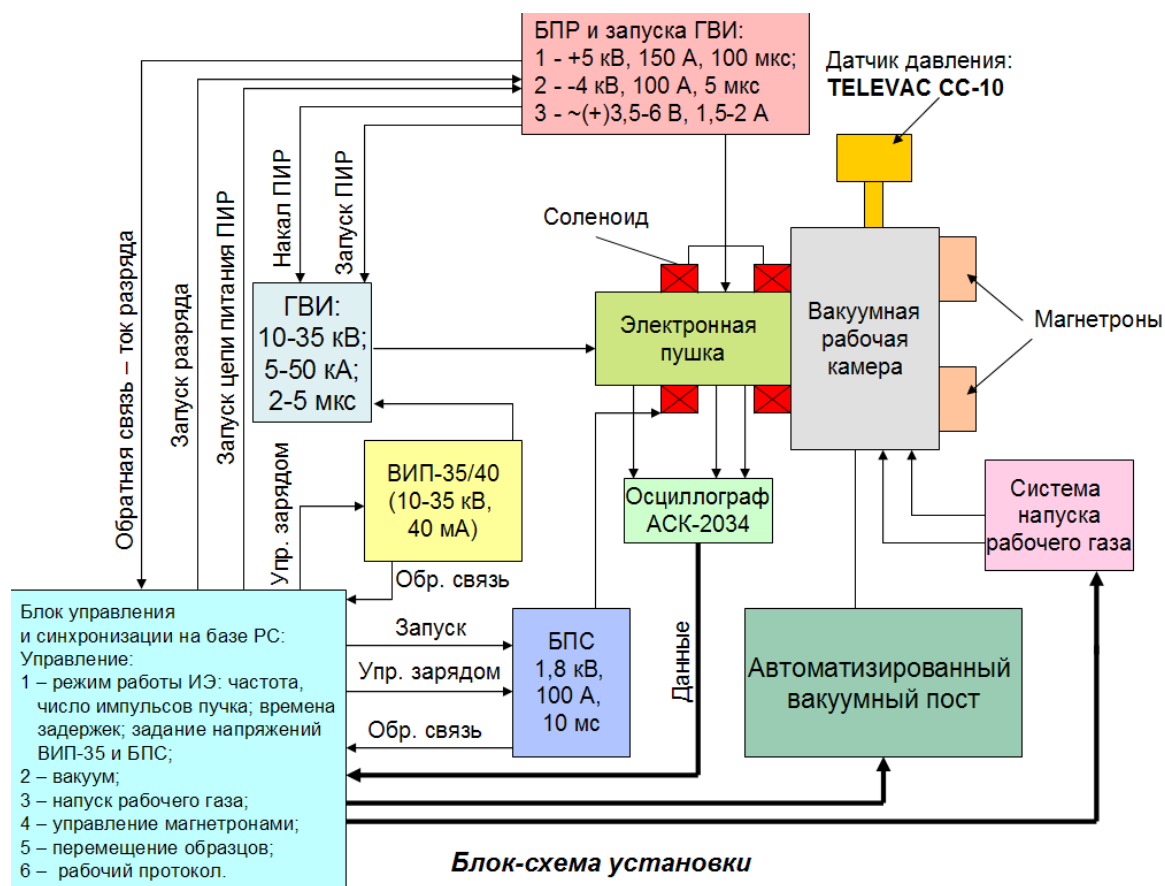


Рисунок 2.2 – Блок – схема экспериментальной автоматизированной установки для изготовления многослойных структур ячеек твердооксидных топливных элементов.

### 2.1.1. Вакуумная камера

На рисунке 2.3 приведен разрез (в двух ракурсах) рабочей камеры (РК) с присоединенной электронной пушкой (ЭП). Рабочая камера объемом  $\approx 100$  л изготовленная из нержавеющей стали состоит из центральной части, к которой сверху стыкуется электронная пушка, и двух боковых патрубков для размещения рельсов, по которым движется рабочий стол. Рабочая камера имеет ещё ряд патрубков различного назначения: патрубок стыковки с турбомолекулярным насосом, патрубок ввода вращения; патрубок датчика вакуума; патрубок напуска рабочего газа, патрубки присоединения магнетронных распылителей. Выходной фланец камеры сделан в виде дверцы на шарнирах, имеющей смотровое окно для контроля свечения плазмы в камере с торца.



В процессе работы предельное остаточное давление в камере составляет не более  $10^{-3}$  Па. Откачка камеры осуществляется высоковакуумным криогенным насосом со скоростью откачки 1500 л/с и спиральным форвакуумным насосом (4 л/с). Также система откачки включает затвор высоковакуумный ДУ160, два электромагнитных клапана, широкодиапазонный цифровой датчик вакуума TELEVAC CC-10.

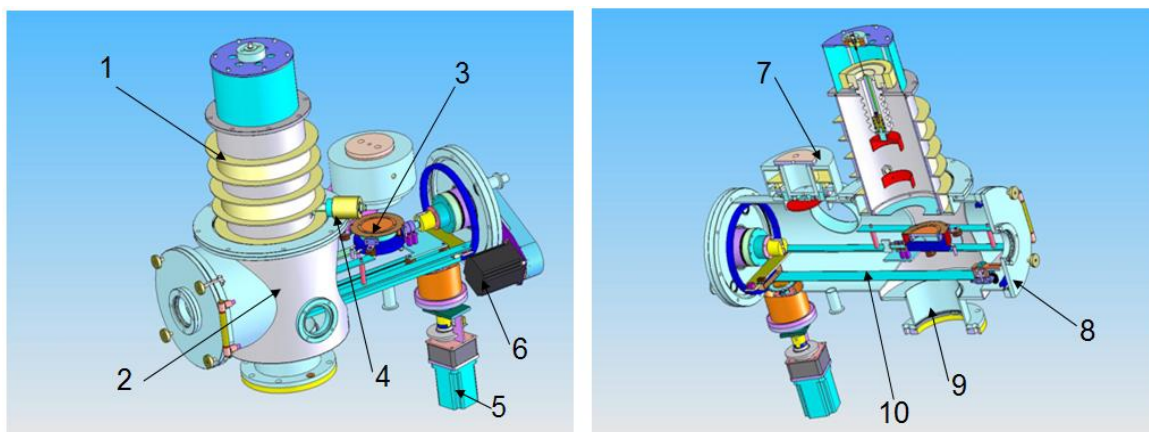


Рисунок 2.3 – Вакуумная камера с электронной пушкой: 1 – электронная пушка; 2 – камера; 3 – рабочий стол (подложкодержатель); 4 – анодный ввод; 5 и 6 – шаговые электродвигатели; 7 – магнетрон; 8 – загрузочный фланец-дверка; 9 – патрубок стыковки камеры с затвором; 10 – рельс.

Образцы размещаются на подогреваемом рабочем столе. Максимальная температура нагрева образцов не превышает  $700^{\circ}\text{C}$ , диаметр зоны нагрева составляет  $80 \text{ мм} \pm 2 \text{ мм}$ , а максимальная мощность нагрева не менее 1 кВт. В камере предусмотрено водяное охлаждение контактов. Передвижение образцов внутри камеры осуществляется по рельсам с помощью цепной трансмиссии. Вращение ведущей звёздочки производится шаговым электродвигателем № 1 через вал, уплотнённый фторопластовой манжетой, обжатой резиновыми кольцами, т.е. без нарушения вакуума. Позиционирование стола осуществляется путём задания числа шагов двигателя. Используемая в установке система перемещения образцов обеспечивает не менее 4 позиционных положений, при погрешности позиционирования не более  $\pm 1 \text{ мм}$ . В области магнетронов рабочий стол входит в зацепление со вторым вводом вращения и может поворачиваться вокруг оси системы и, таким образом, «смотреть» в сторону любого из трёх магнетронов, либо останавливаться в промежуточном по углу положении для одновременного напыления покрытия двумя магнетронами.

Система напуска рабочего газа, используемая в установке, включает в себя два регулятора расхода газа (РРГ-10) с верхним пределом регулирования 1,8 и 9 л·атм/ч, два

пятилитровых баллона со сжатым газом (аргон, кислород), снабжённых редукторами высокого давления, трубопроводы высокого давления, соединители (фитинги).

В данной установке реализована автоматизированная система управления, которая осуществляет откачку вакуумной камеры в автоматическом или ручном режимах с отображением журнала событий, автоматическую регулировку температуры образцов во время технологического процесса, напуск и распределение двух газов в требуемых соотношениях, а также автоматическое поддержание рабочего давления в диапазоне от  $10^{-2}$  до 1 Па, управление выходными параметрами источников электропитания, выключение соответствующих устройств установки в случае аварийной ситуации (перегрев, отсутствие охлаждения, повышение давления и т.д.), управление процессом нанесения покрытий по программируемой оператором технологической карте.

### 2.1.2. Источник электронов

В источнике используется электронная пушка на основе плазмонаполненного диода со взрывоэмиссионным катодом и плазменным анодом (рисунок 2.4).

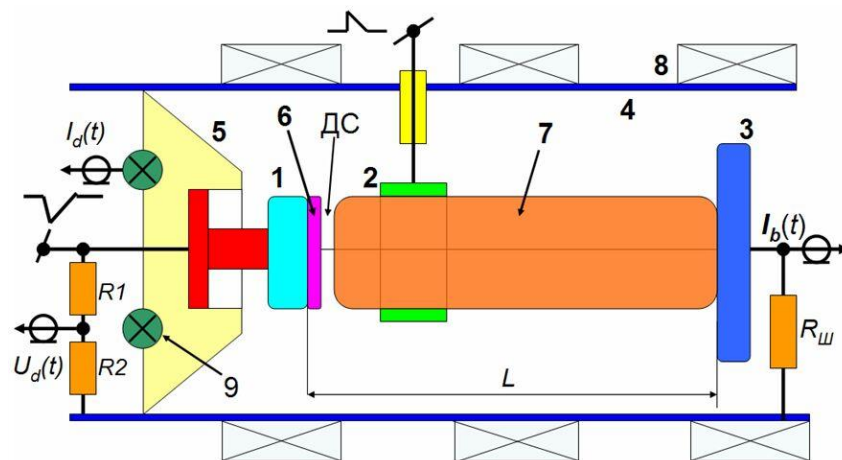


Рисунок 2.4 – Схематическое изображение электронной пушки: 1 – взрывоэмиссионный катод; 2 – анод отражательного разряда; 3 – коллектор; 4 – камера; 5 – проходной изолятор; 6 – катодная плазма; 7 – анодная плазма, 8 – соленоид, 9 – пояс Роговского (трансформатор тока); ДС – двойной слой;  $R_{ш}$  – шунт.

Использование такой схемы генерации низкоэнергетичного сильноточного электронного пучка (НСЭП) позволяет получать широкоапертурные пучки (десятки  $\text{см}^2$ )

микросекундной длительности с высокой (до  $10^3$  А/см<sup>2</sup>) плотностью тока при относительно невысоких значениях ускоряющего напряжения (20–30 кВ).

В общих чертах механизм генерации НСЭП выглядит следующим образом. После напуска рабочего газа в ЭП за несколько миллисекунд создается квазистационарное ведущее магнитное поле с помощью соленоида. Затем осуществляется зажигание отражательного (пеннинговского) разряда (ОР) (рисунок 2.5) путем подачи положительного импульса (около 5 кВ) на кольцевой анод ЭП. Разрядная ячейка образована этим анодом и двумя катодами: одним из катодов ОР является взрывоэмиссионный катод ЭП, другим – коллектор пучка. Ток разряда составляет около 120–150 А, а длительность – около 60–100 мкс. Время запаздывания перехода ОР в сильноточную стадию существенно зависит от давления и рода рабочего газа; например, при давлении аргона  $5 \times 10^{-4}$  Торр оно составляет обычно 20–25 мкс. В результате горения разряда образуется столб анодной плазмы (АП) с концентрацией около  $(3-5) \times 10^{12}$  см<sup>-3</sup>. Через некоторое время задержки,  $T_3$ , отсчитываемое от момента перехода ОР в сильноточную стадию (обычно 10–30 мкс), на катод ЭП подается импульс ускоряющего напряжения отрицательной полярности амплитудой до 30 кВ и фронтом 20–100 нс.

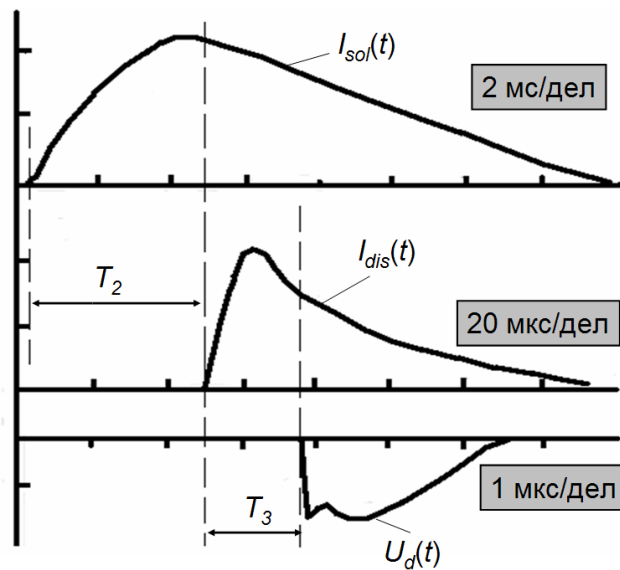


Рисунок 2.5 – Временная диаграмма процессов.  $I_{sol}(t)$  – осциллограмма тока соленоида;  $I_{dis}(t)$  – осциллограмма тока отражательного разряда;  $U_d(t)$  – осциллограмма импульса ускоряющего напряжения на катоде ЭП.

Электрическое поле сосредотачивается в прикатодном слое объемного заряда ионов, достигая при этом значительных величин (до 400 кВ/см). На катоде происходит возбуждение взрывной электронной эмиссии с образованием плотной прикатодной плазмы – эмиттера

электронов. Приложенное к диоду ускоряющее напряжение сосредотачивается в двойном слое (ДС) между катодной и анодной плазмами, в котором и происходит формирование пучка. Плотность тока электронов в ДС связана с плотностью ионного тока анодной плазмы соотношением Ленгмюра:

$$j_e = j_i \sqrt{\frac{M}{m}}. \quad (2.1)$$

Здесь  $j_e$ , и  $j_i$  – плотности тока, а  $m$  и  $M$  – массы электрона и иона, соответственно. Толщина ДС может быть рассчитана из закона «3/2» для биполярного потока:

$$j_e = 1,85 \frac{4\epsilon_0}{9} \left(\frac{2e}{m}\right)^{1/2} \frac{U_{cl}^{3/2}}{d_{cl}^2}. \quad (2.2)$$

Поскольку плотность тока плазмы ограничена ее эмиссионной способностью, то это определяет и пропускную способность ДС. Для катодной плазмы плотность тока насыщения равна хаотическому тепловому току электронов

$$j_{et} = en_k \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi m}}, \quad (2.3)$$

а для анодной плазмы определяется суммой боровского и дрейфового членов

$$j_{ia} \approx en_a \left( 0,4 \sqrt{\frac{2kT_e}{M}} + v_a \right). \quad (2.4)$$

В выражениях (2.3) и (2.4)  $n_k$  и  $n_a$  – концентрации катодной и анодной плазмы, соответственно,  $T_e$  – температура электронов соответствующей плазмы,  $e$  – заряд электрона,  $k$  – постоянная Больцмана,  $v_a$  – скорость движения границы анодной плазмы относительно границы катодной плазмы, включая скорость расширения слоя. Условием квазистационарности ДС (как и ионного слоя) является малость времени пролета слоя ионом по сравнению с длительностью фронта импульса напряжения или с характерным временем изменения напряжения на слое.

Таким образом, в квазистационарном режиме плотность тока в ДС не зависит от приложенного напряжения, а определяется параметрами плазмы, имеющей меньшую концентрацию (точнее, эмиссионную способность). И уже, как следствие этого, толщина слоя и падение потенциала в нем устанавливаются в соответствии с законом Чайлда-Ленгмюра и импедансом внешней цепи.

Ускоренный в ДС пучок транспортируется в анодной плазме до коллектора, на котором могут располагаться облучаемые образцы и детали. Благодаря нейтрализации объемного заряда НСЭП ионами плазмы ОР ток пучка достигает значительных величин (до 20 кА и более), что на 2-3 порядка превосходит значения предельного вакуумного тока при данной энергии электронов.

### 2.1.3. Магнетронная распылительная система

В установке используются три идентичных магнетронных распылителя планарной конструкции производства ООО «Прикладная электроника», г. Томск, отличающиеся только материалом катода (распыляемой мишени), что позволяет наносить двух- или трех-компонентные пленки. Изображение конструкции магнетронной распылительной системы (МРС) и нагревателя показано на рисунках 2.6 и 2.7. Характеристики МРС приведены в таблице 2.1.

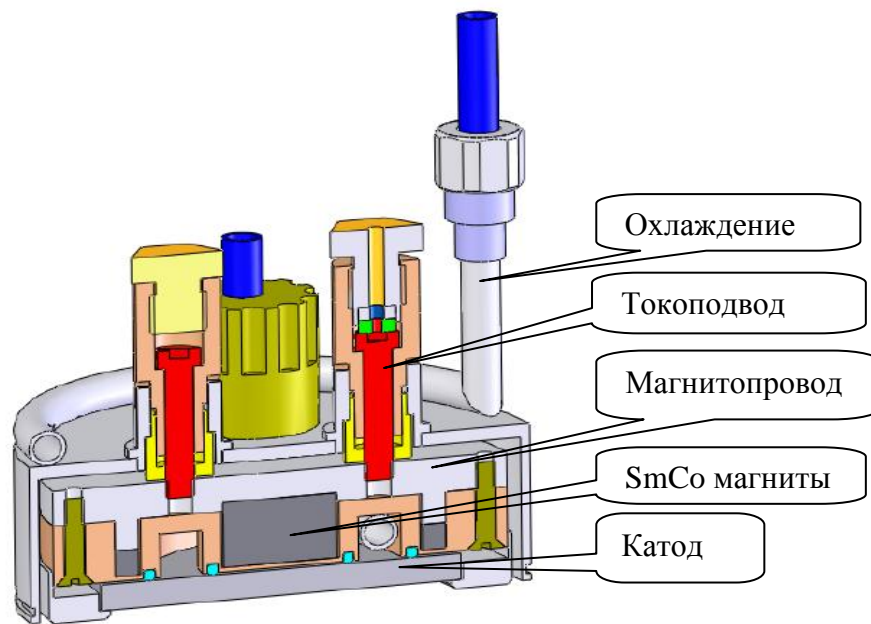


Рисунок 2.6 – Конструкция магнетронной распылительной системы с круглым катодом диаметром 75 мм.

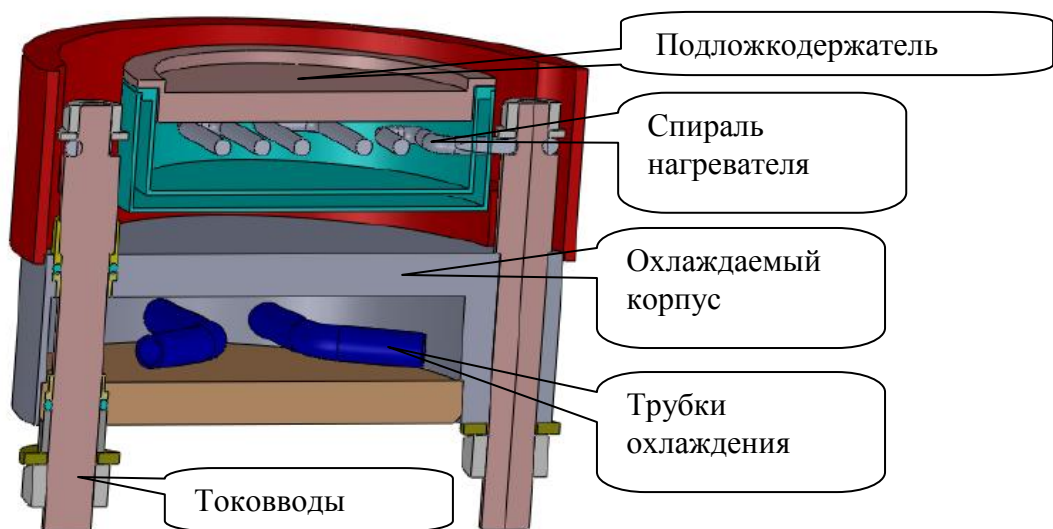


Рисунок 2.7 – Конструкция нагревателя-подложкодержателя.

При осаждении пленки на неподвижную подложку однородность толщины покрытия составляет  $\pm 5\%$ , что, в принципе, удовлетворяет требованиям к тонкопленочному электролиту. Однородность толщины пленок, наносимых на неподвижную подложку в металлическом и оксидном режиме работы магнетрона, приведена на рисунке 2.8.

Таблица 2.1

### Характеристики магнетронного распылителя.

Параметр	Значение
Мощность разряда	до 1.5 кВт
Рабочее давление	0.08-1 Па
Диаметр катода	75, 100 мм
Толщина катода	до 8 мм
Индукция магнитного поля на поверхности катода	500 Гс
Охлаждение катода	проточной водой с температурой на входе не более 30°C, 2 л/мин
Скорость осаждения покрытия	1-10 мкм/час при 250 Вт в разряде
Рабочие газы	Ag, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> и т.д.
Режимы работы блока питания	стабилизация напряжения, стабилизация тока

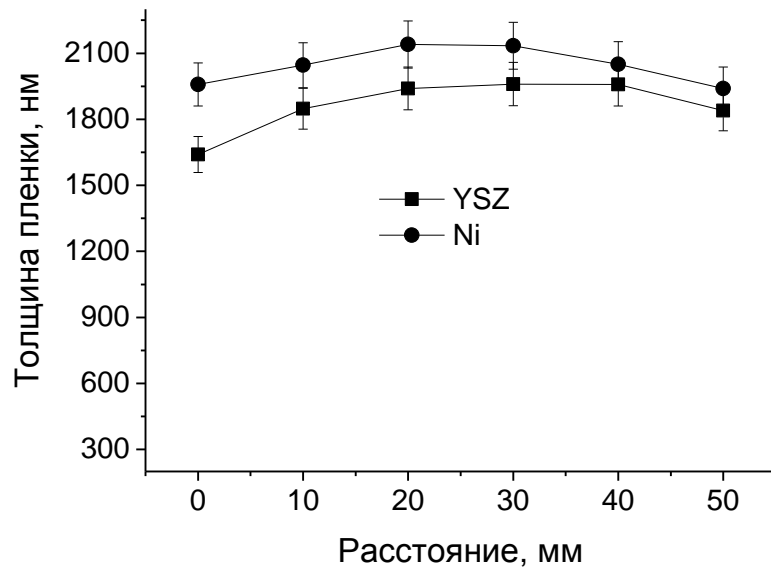


Рисунок 2.8 – Распределение толщины покрытия по подложке длиной 50 мм при распылении Ni катода в Ag и ZrY катода в смеси Ag/O<sub>2</sub> (расстояние от магнетрона до подложки 8 см).

Корпус нагревателя подложек был выполнен водоохлаждаемым для того, чтобы предотвратить перегрев магнетронов и внутрикамерной оснастки в процессе осаждения покрытия. Это позволило снизить газовыделение адсорбированных газов с элементов вакуумной камеры и улучшить стабильность процесса реактивного осаждения покрытий.

#### 2.1.4. Источники питания

При работе были использованы следующие источники электропитания для магнетронных распылительных систем серии APEL-MB производства ООО «Прикладная электроника», Россия, г. Томск.

##### 2.1.4.1. Источник питания для магнетронных распылительных систем мощностью 5 кВт (серия APEL-M-5PDC).

Данная серия источников питания (ИП) APEL-M-5PDC предназначена для электропитания регулируемым напряжением постоянного и импульсного тока магнетронных распылительных систем мощностью до 5 кВт, используемых в процессах вакуумного нанесения тонкопленочных покрытий. Диапазоны регулирования выходного напряжения и выходного среднего тока составляют 65–650 В и 0,1–8 А, соответственно.

На рисунке 2.9 представлена осциллограмма выходного тока (1) и напряжения (2) во время работы на магнетрон.

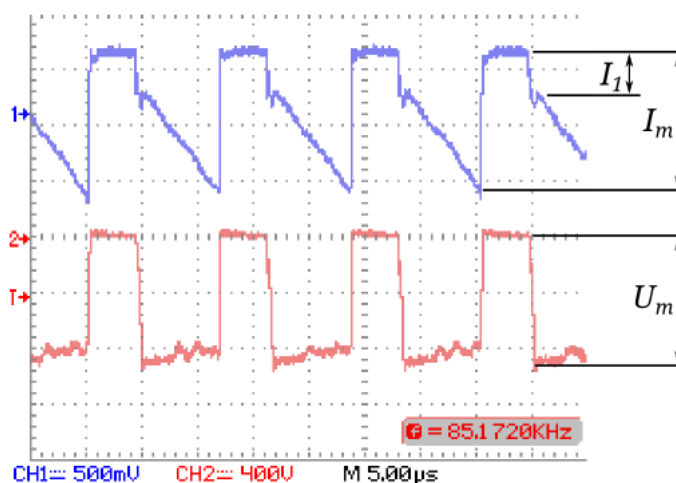


Рисунок 2.9 – Осциллограмма выходного тока (1) и напряжения (2) источника питания для магнетронных распылительных систем мощностью 5 кВт (Серия: APEL-M-5PDC) во время работы на магнетрон.

Импульсы имеют отрицательную полярность, поэтому их изображение перевернуто. Из осциллограмм видно, что при подаче напряжения на магнетрон величина выходного тока изменяется скачком от 0 до  $I_1$  (~4 А). Это вызвано тем, что в паузе между импульсами плазма не успевает рекомбинировать полностью. Далее, в течение импульса, рабочий ток растет и в конце импульса достигает величины  $I_m$  (~12 А), после чего практически сразу уменьшается до нуля. Такой быстрый спад тока является отличительной особенностью источников питания серии APEL-M-5PDC, что позволяет значительно снизить вероятность дугообразования [147].

#### 2.1.4.2. Биполярный источник питания для магнетронных распылительных систем мощностью 10 кВт (серия APEL-M-10BP)

В источниках питания APEL-M-10BP реализован принцип питания магнетрона биполярным импульсным током сложной формы. Работа источников питания в импульсном режиме снижает частоту появления дуг, но использование униполярных импульсов не позволяет полностью их предотвратить. Биполярные источники питания, обеспечивающие подачу на катод магнетрона импульса положительного напряжения, гарантируют работу магнетрона без формирования дуг даже на очень загрязненной, или полностью отравленной мишени. Данный источник электропитания для магнетронных распылительных систем позволяет формировать на нагрузке биполярные асимметричные импульсы напряжения. Могут быть реализованы режим постоянного тока или биполярный импульсный режим работы. Источник питания формирует асимметричные импульсы тока с частотой от 1 до 100 кГц. При этом длительность положительных импульсов регулируется в пределах от 3 до 50 мкс. Ключевым блоком источника питания, во многом определяющим его эффективность, является выходной формирователь импульсов (ВФИ). Амплитуда положительного импульса определяется коэффициентом трансформации  $T_p$  и составляет от 15–20 % от амплитуды отрицательного импульса. Для ограничения тока во время положительного импульса используется ограничительное сопротивление. Данное сопротивление определяет положительный ток, и, следовательно, скорость снятия заряда с поверхности диэлектрика. Для снижения динамических потерь при переключении транзисторов в источнике питания используются снабберы тока и напряжения [148].



## 2.2. Стенд для исследования электрических характеристик ячеек твердооксидного топливного элемента диаметром 20 мм методами вольтамперометрии и импедансной спектроскопии.

Для исследования электрических характеристик ячеек ТОТЭ диаметром 20 мм на основе пористого керамического анода методами вольтамперометрии и импедансной спектроскопии в лаборатории прикладной электроники ИСЭ СО РАН был собран стенд, внешний вид которого с перечнем входящих в него основных элементов приведен на рисунке 2.10.

### 2.2.1. Высокотемпературная печь

Высокотемпературная печь, предназначенная для нагрева образцов до рабочей температуры (до  $1000^{\circ}\text{C}$ ), состоит из керамической трубки с внутренним диаметром 35 мм, на внешнюю поверхность которой намотана нихромовая спираль. Толщина и количество витков нихромового провода были выбраны таким образом, чтобы при пропускании через него тока температура внутри керамической трубки была не менее  $900^{\circ}\text{C}$ . Пространство между спиралью нагревателя и кожухом печи из полированной нержавеющей стали было заполнено теплоизоляционным материалом. Концы нихромовой спирали были соединены с проводом, соединяющим ее с источником питания нагревателя, который был выведен через верхнюю крышку кожуха.

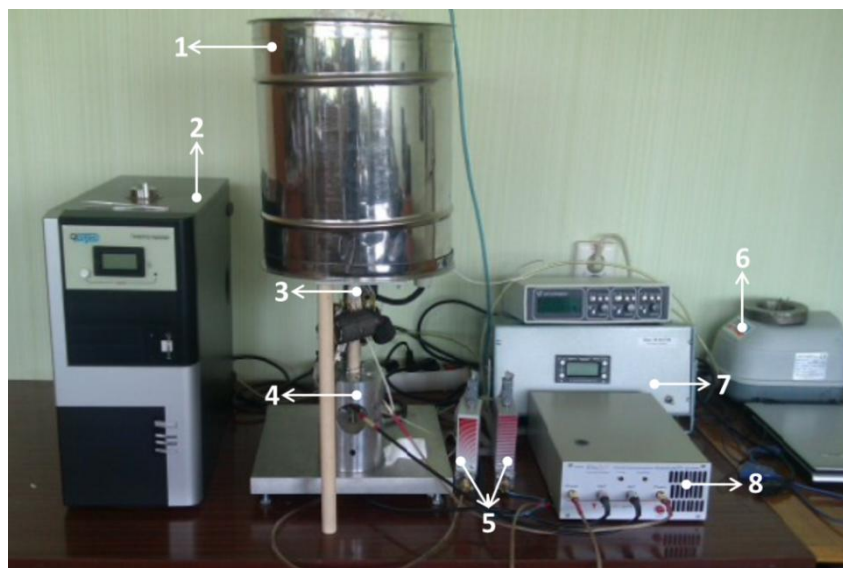


Рисунок 2.10 – Стенд для исследования характеристик твердооксидных топливных элементов: 1 – печь высокотемпературная, 2 – генератор водорода, 3 – блок крепления образца, 4 – блок коммутации газов и подключения топливной ячейки к системе регистрации, 5 – регуляторы расхода газов, 6 – воздушный компрессор, 7 – источник питания печи с терморегулятором, 8 – потенциостат или импедансметр.

### 2.2.2. Источник питания печи с терморегулятором

Используемый в стенде источник питания печи с терморегулятором имеет встроенный стандартный терморегулятор – измеритель программируемого типа ТП703 производства НПК Варта, Россия. Данный терморегулятор-измеритель предназначен для измерения температуры и программного автоматического регулирования тепловых процессов в однофазных и трехфазных электрических печах сопротивления, оснащенных тиристорами или симисторами, и обеспечивает аналого-цифровое преобразование сигналов термопар. Диапазон измерения и регулирования температуры для термопары К-типа составляет 20–1300°C. Регулятор имеет один канал измерения и один канал регулирования температуры. Дискретность индикации задания температуры составляет 1°C, а количество участков термической программы равно 100. Регулятор обеспечивает неограниченное время хранения введенной информации в энергонезависимой памяти после отключения сетевого напряжения. Также он обеспечивает дистанционный запуск программы или связь с компьютером через последовательный интерфейс RS-232. Питание регулятора осуществляется от сети переменного тока с напряжением 220 В и частотой 50 Гц.

### 2.2.3. Блок крепления образца

На рисунке 2.11 приведены фотографии блока крепления образца: (а) – вид сверху; (б) – вид сбоку.

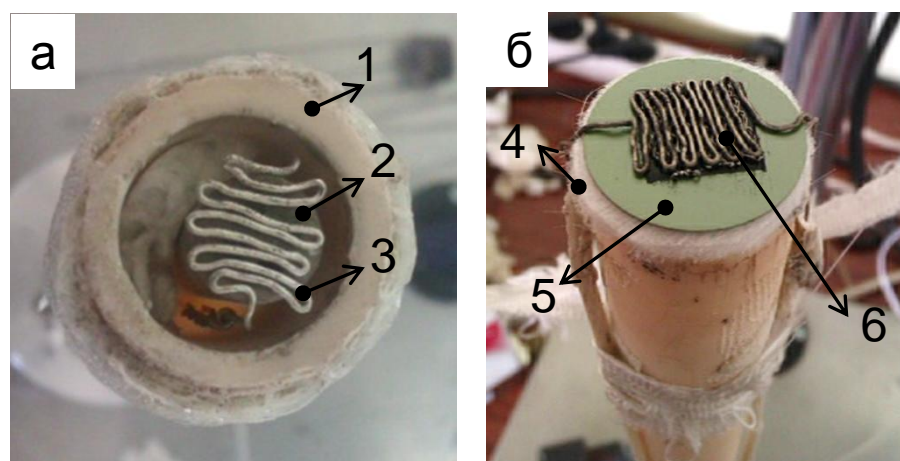


Рисунок 2.11 – Блок крепления образца: 1 – керамическая трубка; 2 – трубка подачи водорода; 3 – анодный токосъем (Pt); 4 – уплотнение; 5 – топливная ячейка; 6 – катодный токосъем (Pt провод).

Основным несущим элементом конструкции является керамическая трубка (1) из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с внешним диаметром 20 мм, внутри которой располагается керамическая трубка меньшего диаметра (2) через которую осуществляется подача водорода к топливной ячейке и анодный токосъем (3). На керамическую трубку (1) через уплотнение (4) устанавливается испытываемый образец (5). Сверху на топливную ячейку помещается катодный токосъем (6). В качестве уплотнения была использована стекловуаль М 524–С 114 – нетканое однородное стеклополотно малой плотности с эмульсионным связующим на замасливателе Silan. Данный материал изготавливается из неориентированных волокон стекла и начинает расплавляться при температуре около  $400^\circ\text{C}$ , обеспечивая герметизацию катодной и анодной газовых полостей. Анодный и катодный токосъемы были изготовлены из платиновой проволоки. Токосъемы прижимались к топливной ячейке с помощью пружин.

#### 2.2.4. Блок коммутации газов и подключения топливной ячейки к системе регистрации

На рисунке 2.12 представлен внешний вид блока коммутации газов и подключения топливной ячейки к системе регистрации. Блок пространственно удален от высокотемпературной области и предназначен для подачи рабочих газов к топливному элементу (в данном случае водорода) и отвода продуктов реакции, а также для электрического соединения проводов, отходящих от исследуемой топливной ячейки, с регистрирующими приборами.



Рисунок 2.12 – Блок коммутации газов: 1 – анодные токосъемные провода для подключения приборов; 2 – катодные токосъемные провода для подключения приборов; 3 – трубка для подачи водорода.

Измерение и регулирование расходов рабочих газов осуществлялось с помощью регуляторов расхода газа РРГ-10 (ООО «Элточприбор»). Воздух к топливной ячейке подавался от компрессора фирмы AQUAEL (Польша), представляющего собой мембранный насос с производительностью 100 л/час. Источником водорода служил генератор водорода Кулон-20 (ООО «Кулон») производительностью 20 л/час.

### 2.2.5. Потенциостат

При исследовании электрических характеристик топливных ячеек, регистрация вольтамперных кривых осуществлялась прибором потенциостат – гальваностат «Р-150S» производства фирмы ООО «Элинс» г. Черноголовка. Данный прибор позволяет исследовать электропроводящие свойства материалов путем регистрации их вольтамперных характеристик на постоянном токе. Прибор может регистрировать постоянное напряжение на исследуемом образце, стабилизировать на нем напряжение или ток при регистрации напряжения и тока. Также предусмотрена линейная развертка напряжения в заданном интервале с заданной скоростью при регистрации тока и напряжения. Основные технические характеристики потенциостата «Р-150S» приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2

**Технические характеристики потенциостата «Р-150S».**

<b>Характеристика</b>	<b>Величина сигнала</b>
Максимальное / номинальное выходное напряжение	$\pm 15 / \pm 13$ В
Максимальный / номинальный выходной ток	$\pm 10 / \pm 8$ А
Максимальная / номинальная выходная мощность	150 / 100 Вт
Максимальная / номинальная входная мощность (ток не более 4 А)	150 / 40 Вт
Диапазоны напряжения	$\pm 15 / \pm 2,5$ В
Дискретность регистрации напряжения (потенциала)	1 / 0,1 мВ
Разрешение задания напряжения (потенциала) не хуже	0,8 / 0,075 мВ
Диапазоны тока	2 диапазона: 10 А, 1 А
Точность регистрации тока	не хуже 0,2 % от макс. диапазона
Минимальный регистрируемый ток	0,1 мА
Максимальная / минимальная скорость регистрации	1880 / 0,1 точек/с
Скорость развертки напряжения (потенциала) прибора	2-10000 мВ/с / 0,2-3300 мВ/с
Количество регистрируемых точек в одном цикле работы	40 тыс.

## 2.2.6. Импедансметр

Для измерения импеданса и построения спектров при исследовании электрохимических характеристик использовался прибор импедансметр «Z-500P» производства фирмы ООО «Элинс» г. Черногоровка. Импедансметр позволяет исследовать электропроводящие свойства материалов путем регистрации спектров импеданса (комплексного сопротивления переменному току) при постоянном поляризующем напряжении. Прибор может регистрировать активную и реактивную составляющие импеданса при наложении на исследуемый образец или систему переменного (синусоидального) напряжения с различной фиксируемой амплитудой сигнала, измерять диэлектрические характеристики полупроводниковых систем, а также обладает другими полезными для исследователей функциональными возможностями.

Основным режимом работы импедансметра является регистрация частотной зависимости активной и реактивной составляющих импеданса при наложении на исследуемый образец или систему переменного (синусоидального) напряжения с различной фиксируемой амплитудой сигнала при постоянном сдвиге напряжения (потенциале) или без него. Основные технические характеристики импедансметра «Z-500P» приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3

**Технические характеристики импедансметра «Z-500P».**

<b>Характеристика</b>	<b>Величина сигнала</b>
Диапазон рабочих частот: В режиме с поляризацией В режиме без поляризации	0.5 МГц - 14.8 МГц 0.5 МГц - 1 ГГц
Минимальный интервал между соседними частотами	14,8 мГц
Диапазон амплитуд переменного сигнала	1-250 мВ
Диапазон измеряемых величин действительной и мнимой составляющих импеданса	0.01 Ом – 50 МОм
Максимальное разрешение по действительной и мнимой составляющих импеданса	1 мОм
Погрешность измерения	± 0,75%
Минимальное время регистрации одной точки	0,125 с (выше 10 кГц)
Количество диапазонов сопротивление-ток	5
Максимальный выходной ток	100 мА
Диапазон рабочих напряжений по постоянному току	±1,8 В

*Продолжение табл. 2.3*

Максимальное / номинальное поляризующее выходное напряжение при подключении по 3 или 4 электродам	$\pm 9 / 7$ В
Точность задания постоянного напряжения	$\pm 0,2$ мВ
Точность регистрации постоянного напряжения	$\pm 2$ мВ
Точность регистрации постоянного тока	$\pm 0,1\%$ от максимума диапазона

### 2.3. Стенд для исследования электрических характеристик ячеек твердооксидного топливного элемента размером $50 \times 50$ мм<sup>2</sup>

Для проведения исследования электрических характеристик ячеек твердооксидного топливного элемента в форме квадратной пластины со стороной 50 мм был разработан и изготовлен специализированный стенд, оснащенный автоматизированной системой управления и регистрации параметров. Стенд, позволяет проводить исследование вольтамперных и мощностных характеристик ячеек и батарей топливных элементов мощностью до 1 кВт, эксперименты по термоциклированию единичных топливных ячеек и стеков ТОТЭ, а также изучать процессы деградации ТОТЭ в процессе долговременной эксплуатации. Стенд, внешний вид которого приведен на рисунке 2.13, конструктивно состоит из трех блоков: блока управления, высокотемпературного блока (нагревателя) для размещения в нем исследуемых образцов ТОТЭ и блока питания нагревателя.

Блок-схема стенда, поясняющая его устройство, представлена на рисунке 2.14. Исследуемые ячейки ТОТЭ (С1-С20) располагаются в зоне нагрева печи. Ячейки соединены последовательно по электрическому току и подаваемым газам. В стенде имеется возможность независимого измерения температуры и выходного напряжения на каждой из 20 ячеек батареи. Таким образом, можно фиксировать аварийные ситуации работы не только батареи в целом, но и каждой из 20 ячеек батареи. Стенд состоит из высокотемпературного блока (печи) с блоком питания, блоков подачи топлива и воздуха, электронной нагрузки, системы автоматизированного управления и промышленного компьютера.

#### 2.3.1. Высокотемпературный блок печи с блоком питания

Высокотемпературный блок выполнен на базе трубчатой разъемной электропечи ПТВР-1,1-120. Основные параметры печи приведены в таблице 2.4. Управление нагревателями печи осуществляется от программируемого терморегулятора ТП703 с интерфейсом RS232.



Рисунок 2.13 – Внешний вид стенда для исследования характеристик твердооксидных топливных элементов диаметром 50 мм: 1 – шкаф с нагревателем и блоком его питания, 2 – блок управления, 3 – промышленный компьютер, 4 – генератор водорода.

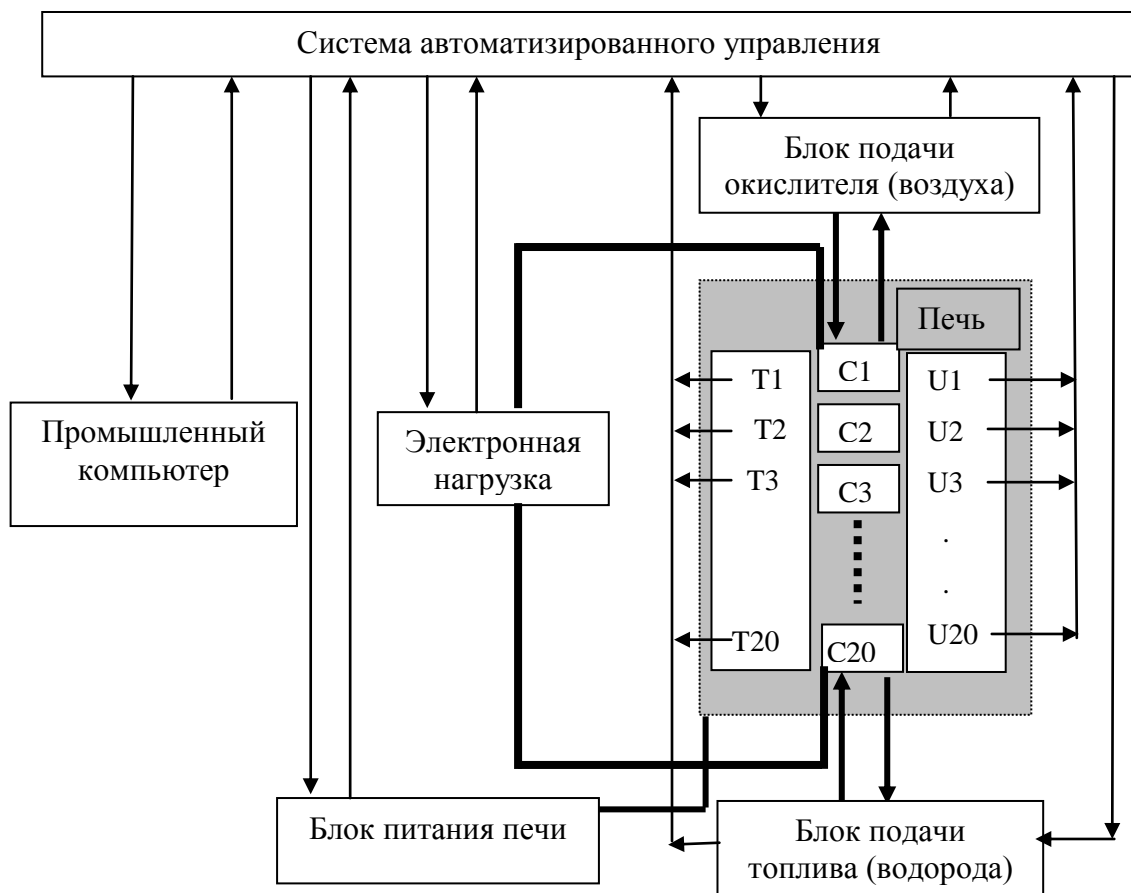


Рисунок 2.14 – Блок-схема стенда для исследования характеристик твердооксидных топливных элементов диаметром 50 мм

**Основные параметры высокотемпературного блока.**

<b>Наименование параметра</b>	<b>Значение</b>
Диапазон рабочих температур, °С	20÷1100
Диаметр зоны нагрева, мм	120
Длина зоны нагрева, мм	600
Длина изотермической зоны с градиентом $\pm 5$ °С, мм	150
Атмосфера в рабочем пространстве	воздух
Питание	380 В 50 Гц
Потребляемая мощность, кВт, не более	7
Габаритные размеры с подставкой (шир×выс×глуб), мм	760×1425×920

## 2.3.2. Блок подачи топлива и воздуха

Блок подачи топлива включает генератор водорода Кулон-20, регуляторы расхода газа РРГ-10, измерители потоков газа, входные и выходные клапаны, систему трубопроводов. Основной частью блока является генератор водорода, параметры которого приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5

**Параметры генератора водорода Кулон-20.**

<b>Наименование параметра</b>	<b>Значение</b>
Производительность, л/ч, не менее	20
Давление водорода на выходе, МПа	0,3
Стабильность выходного давления, МПа, не хуже	0,002
Электропитание	220В; 50 Гц

С помощью регуляторов расхода газа задается подача водорода к анодам топливных элементов. Количество отходящих газов измеряется с помощью измерителя потока, установленного на выходном катодном патрубке стека. Для продувки катодных полостей ТОТЭ имеется канал подачи азота, включающий баллон высокого давления, регулятор расхода газа, переключающий клапан. Блок подачи окислителя включает безмасляный воздушный



компрессор, регулятор расхода газа РРГ-10, входные и выходные клапаны, систему трубопроводов. Регулятор расхода газа позволяет изменять подачу кислорода и воздуха к катодам ТОТЭ в пределах от 1 до 90 л/час. Электронная нагрузка АТН8060 предназначена для измерения вольтамперных и мощностных характеристик ТОТЭ. Дистанционное управление электронной нагрузкой осуществляется по интерфейсу RS232.

### 2.3.3. Система автоматизированного управления стендом

Управление всеми приборами, входящими в состав стенда, осуществляется через систему управления, реализованную на контроллерах ADAM5000. Управление верхнего уровня осуществляется с помощью промышленного компьютера посредством клавиатуры или сенсорного экрана. Внешний вид основной панели сенсорного экрана монитора представлен на рисунке 2.15.

Управляющая панель делится на три части, объединяющие блоки стенда: газовую систему, топливный элемент, систему измерения. В левой части экрана расположены элементы управления потоками газов. В зависимости от режима работы к анодам ТОТЭ могут подводиться водород, или азот, а к катодам – кислород, или воздух. Выбор вида газа и его объемная скорость задается переключением клапанов и установкой расхода через регуляторы расхода газа РРГ-10. В центральной части экрана расположены органы управления и данные о состоянии ячеек топливного элемента. Движки установки температуры позволяют задать температуру нагревателя, а расположенный рядом индикатор отражает его текущую температуру. На экране выводится информация о температуре и выходном напряжении каждой из 20 ячеек батареи ТОТЭ.

Кроме того, имеется цветовая информация о температуре каждой ячейки, что позволяет визуализировать распределение температуры в стеке. В этой же части экрана представлена информация о текущих выходных характеристиках исследуемого ТОТЭ: полное выходное напряжение и ток. В правой части экрана расположены диаграммы, на которых могут отражаться временные зависимости всех измеряемых параметров: напряжение и температура каждой ячейки, полное напряжение стека, ток стека, температура нагревателя, расходы газов. Информация обо всех регистрируемых параметрах сохраняется в табличном и графическом виде и может быть использована для дальнейшей обработки результатов экспериментов.

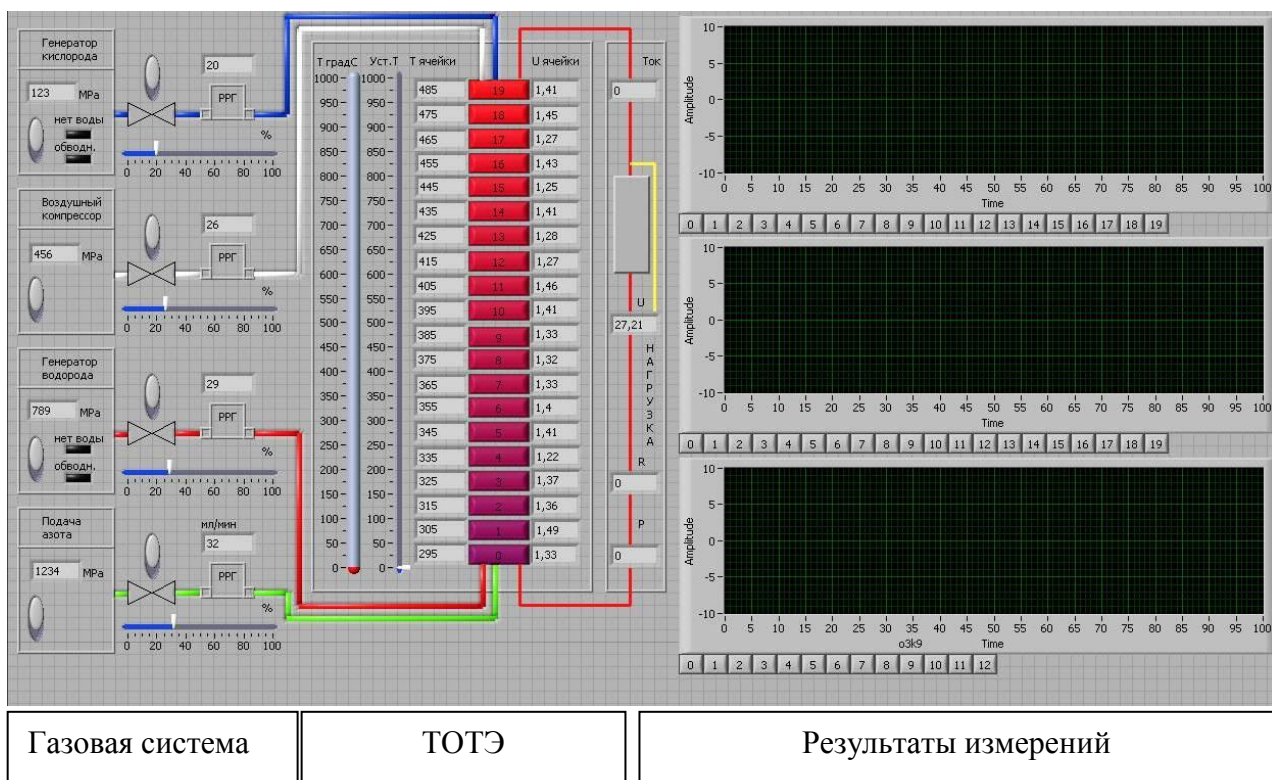


Рисунок 2.15 – Внешний вид основной панели управления стендом.

#### 2.4. Устройство и методика измерения величины газопроницаемости образцов

Для измерения величины газопроницаемости образцов на разных этапах их обработки нами было разработано и собрано устройство, схематически изображенное на рисунке 2.16.

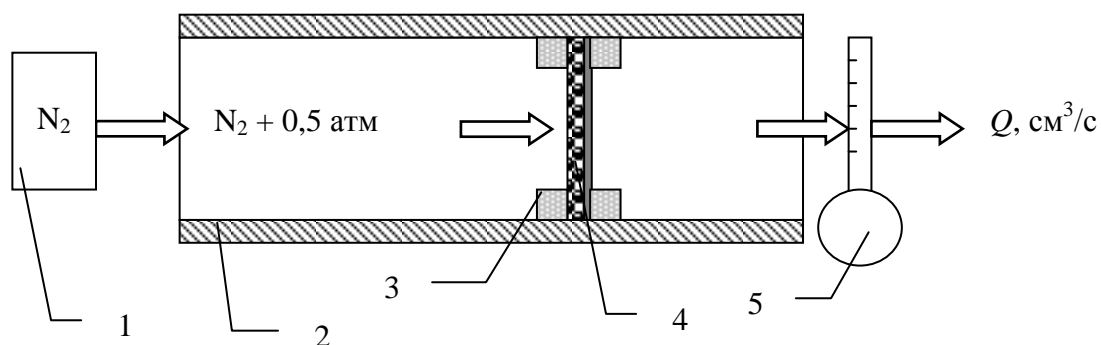


Рисунок 2.16 – Блок-схема устройства для измерения газопроницаемости:

1 – балон с газом, 2 – корпус камеры, 3 – уплотнение из вакуумной резины, 4 – измеряемая структура «электрод-электролит», 5 – пузырьковый расходомер.

Измерение величины газопроницаемости анодных подложек проводились методом, который часто используется для исследования газопроницаемости пленок YSZ электролита [149, 150]. Суть этого метода заключается в помещении исследуемого образца между двумя камерами, в одной из которых создается избыточное давление, а в другой измеряется расход прошедшего через образец газа. В нашем случае в одной из камер создавалось избыточное давление 0,5 атм., а вторая камера была подсоединена к расходомеру газа. В качестве рабочего газа использовался азот, измерения газопроницаемости проводились при комнатной температуре, расход прошедшего через образец газа измерялся посредством пузырькового расходомера.

Газопроницаемость  $G$  рассчитывалась по формуле:

$$G = \frac{Q}{S\Delta P}, \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}, \quad (2.5)$$

где  $Q$  – поток газа через образец, моль/м<sup>2</sup>с;  $\Delta P$  – перепад давления, Па;  $S$  – площадь образца, м<sup>2</sup>.

Газопроницаемость измерялась по азоту при  $\Delta P = 0,06$  атм, что составляет около 6000 Па; площадь образцов в форме дисков диаметром 20 мм составляла  $3,14 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>; величина  $Q$  изначально измерялась по пузырьковому расходомеру в мл/мин. Известно, что молярный объем газов при стандартном давлении и температуре составляет 22,4 л. То есть 1 моль = 22,4 л, а 1 мл =  $4,5 \cdot 10^{-5}$  моль. Путем подставления указанных значений в выражение (2.5) вычислялось значение газопроницаемости образцов.

## 2.5. Пористые анодные подложки твердооксидного топливного элемента

В экспериментах по магнетронному осаждению покрытий  $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$  в качестве подложек были использованы три типа пористых анодов ТОТЭ:

1. На начальном этапе экспериментов в качестве подложек использовались пористые аноды ТОТЭ, предоставленные Институтом высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Анодные керамические пластины диаметром 14 мм и толщиной 2 мм, изготовленные из смеси порошков (60 об. % Ni + 40 об. %  $\text{Zr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ ), обжигались в оксидном состоянии при температуре 1300°C с последующей часовой выдержкой на воздухе. Затем проводилось их восстановление при температуре 900°C с часовой изотермической выдержкой в увлажненном водороде. Их открытая пористость в окисленном и восстановленном состояниях составляла 28 и 45%, соответственно. Поры на поверхности анода имели размер до 3,5 мкм. На рисунке 2.17 приведено изображение внешнего вида не восстановленных анодных подложек.

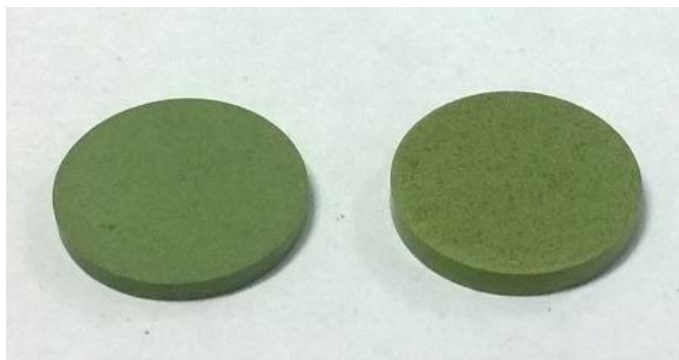


Рисунок 2.17 – NiO/YSZ анодные подложки производства Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

2. Также в качестве подложек были использованы пористые аноды, изготавливаемые нами из шликерной ленты толщиной 180 и 20 мкм (ESL ElectroScience, США), произведенной методом шликерного литья. Шликерная лента (рисунок 2.18) представляет собой смесь керамического порошка, термопластичного связующего материала и поверхностно-активных веществ. Из этой ленты вырезались образцы нужного размера, после чего несколько слоев ленты ламинировалось между собой под давлением и температуре  $70^{\circ}\text{C}$ . Для изготовления одного образца использовалось 3 слоя ленты толщиной 180 мкм (anode tape 42421) и один слой толщиной 20 мкм (anode tape 42420). Затем многослойный образец подвергался спеканию в воздушной атмосфере. Нагрев заготовок до температуры  $600^{\circ}\text{C}$  осуществлялся со скоростью  $0,7^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , а затем до температуры  $1450^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $2,5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , после чего следовала изотермическая выдержка образцов в течении 2-х часов. Так как «сырая» шликерная лента имеет усадку 20% при спекании, то для получения готовых анодов диаметром 20 мм, «сырые» заготовки имели диаметр 24 мм.



Рисунок 2.18 – Анодная шликерная лента фирмы ESL ElectroScience, США (anode tape 42421).

В результате процесса высокотемпературного спекания получались пористые аноды ТОТЭ толщиной около 445 мкм, состоящие из двух слоев. Основной слой толщиной около 430 мкм имел размер пор от 1,5 до 5 мкм и пористость 40–50% в восстановленном состоянии. Основной слой играет роль токособирающего и газораспределительного, для чего имеет размер пор, достаточный для транспортировки топлива к электролиту и отвода продуктов реакции. Поверхностный, так называемый функциональный слой, имеет толщину около 15 мкм, средний размер пор до 1 мкм и пористость 30–40%. Функциональный слой играет роль электрохимически активного слоя и состоит из небольших гранул Ni и YSZ для увеличения длины трехфазной границы и уменьшения поляризационных потерь. Внешний вид невосстановленной анодной подложки, изготовленной из шликерной ленты (производство фирмы ESL ElectroScience, США), приведен на рисунке 2.19.

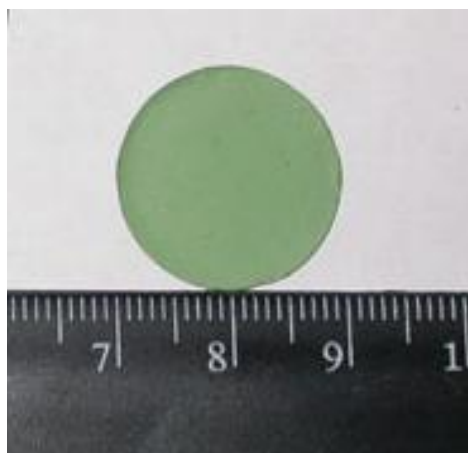


Рисунок 2.19 – Внешний вид невосстановленной анодной подложки ТОТЭ диаметром 20 мм (ESL ElectroScience, США).

3. Третьим типом анодов ТОТЭ, используемых в качестве подложек для нанесения пленок  $ZrO_2:Y_2O_3$  электролита, были коммерчески доступные пористые анодные пластины (60 об. % Ni и 40 об. %  $Zr_{0,9}Y_{0,1}O_{1,95}$ ) размером  $10 \times 10$  см<sup>2</sup> и толщиной 0,5 мм, производства Ningbo Materials Institute of Technology and Engineering (NIMTE), Китай. С помощью лазера из анодных пластин вырезались образцы требуемой формы и размера. На рисунке 2.20 приведены изображения внешнего вида топливных ячеек в форме диска диаметром 20 мм и квадрата со стороной 50 мм. Как и в предыдущем случае, готовые анодные пластины представляли из себя двухслойную структуру с функциональным слоем, размер пор которого в восстановленном состоянии не превышал 1–1,5 мкм. Структурные характеристики китайских анодов во многом схожи с анодами ESL ElectroScience, США.

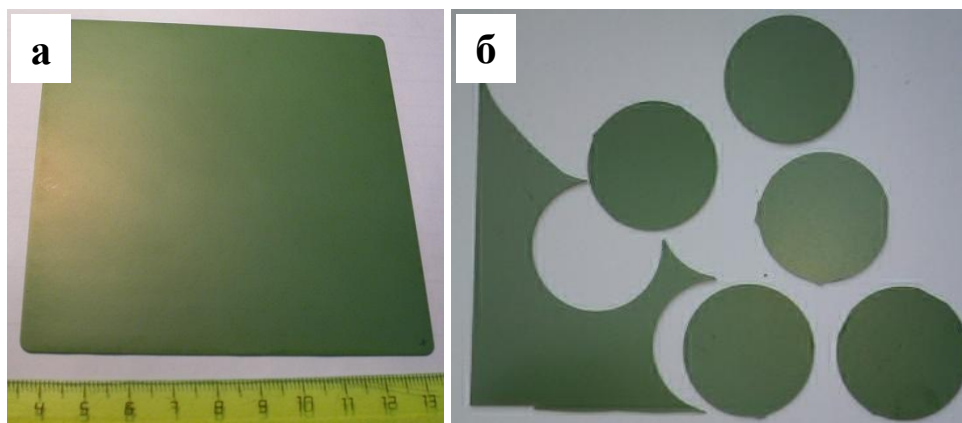


Рисунок 2.20 – Внешний вид: (а) – квадратной пористой анодной пластины со стороной 100 мм (NIMTE, Китай); (б) – вырезанных из нее анодов диаметром 20 мм.

## 2.6. Методика изготовления единичной ячейки твердооксидного топливного элемента на несущем аноде

Для исследования электрических характеристик пленок YSZ электролита на базе анодных подложек изготавливались единичные топливные ячейки (ТЯ) планарной конструкции. Сначала на аноды методом магнетронного распыления наносились тонкие (3–10 мкм) пленки  $ZrO_2:Y_2O_3$  электролита, после чего на его поверхности формировался катодный слой. Напыление пленки электролита осуществлялось на экспериментальной установке, описание которой приведено в п. 2.1 Главы 2, методом реактивного магнетронного распыления  $Zr_{0.86}Y_{0.14}$  мишени диаметром 100 мм и толщиной 8 мм. Распыление проводилось в атмосфере аргона и кислорода, при рабочем давлении 0,2 Па.

Формирование катодного слоя осуществлялось методом трафаретной печати путем нанесения пасты катодного материала на поверхность электролита с последующей установкой топливной ячейки в испытательный стенд. Спекание катодного слоя осуществлялась в процессе первого запуска ТЯ при температуре 800°C и часовой выдержке. Такой способ активации катода известен в литературе [65]. В качестве материала катода была использована паста  $(La_{0.80}Sr_{0.20})_{0.95}MnO_{3-x}$  (LSM), производство NexTech Materials (США). Для части образцов также была использована катодная паста состава  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  (LSCF/CGO) производства CERA-FC Co., Корея, предназначенная для среднетемпературных ТОТЭ. Средний размер частиц в этой пасте составляет 0,2–0,5 мкм. Толщина формируемого катодного слоя была около 30–50 мкм, размеры пор 0,4–3 мкм. Изображения микроструктуры поперечного излома катодных слоев спеченных при температуре 1200°C в течение 1 часа, а также внешний вид топливных ячеек с нанесенными на поверхность электролита катодными слоями приведены на рисунках 2.21 и 2.22, соответственно. Видно, что LSM и LSCF/CGO катодные слои имеют



схожую микроструктуру. Для ТЯ диаметром 20 мм и пластины  $50 \times 50$  мм<sup>2</sup> площадь катода составляла 1 и 16 см<sup>2</sup>, соответственно.

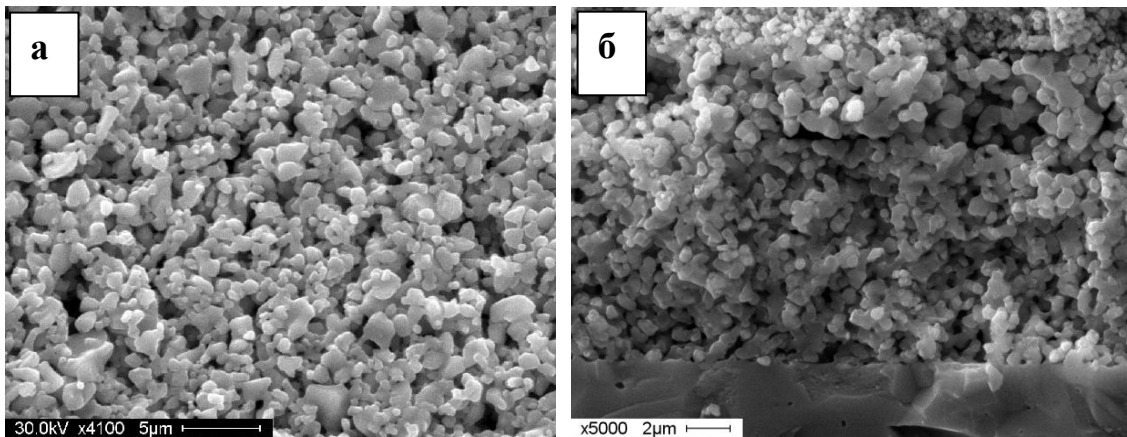


Рисунок 2.21 – Микроструктура катодного слоя сформированного на поверхности электролита: а – LSM и б – LSCF/CGO.

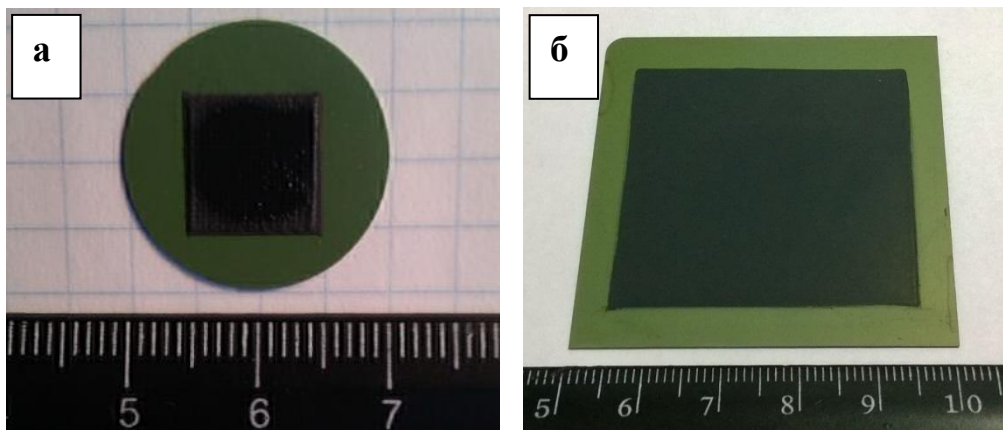


Рисунок 2.22 – Внешний вид единичной ячейки ТОТЭ на несущем аноде диаметром 20 и квадратной пластины со стороной 50 мм с осажденной на них пленкой YSZ электролита и катодным слоем.

## 2.7. Исследование микроструктуры образцов

Для исследования морфологии поверхности, микроструктуры поверхности и поперечного излома как пленок  $ZrO_2:Y_2O_3$ , формируемых методом магнетронного распыления, так и электродных слоев топливной ячейки (анода и катода) были использованы световой металлографический микроскоп ММР-4, сканирующий электронный микроскоп Philips SEM-515 и атомно-силовой микроскоп «Solver-P47».

Металлографический микроскоп ММР-4 позволяет наблюдать и фотографировать микроструктуры металлов и сплавов в отраженном свете в светлом поле при прямом и косом освещении, в темном поле и поляризованном свете. Увеличение микроскопа составляет 50–1600 крат.

Сканирующий электронный микроскоп Philips SEM-515 с разрешающей способностью 4 нм оснащен микроанализатором *EDAX ECON IV*, предназначенным для топографического и качественного фазового анализа поверхностей металлических и полупроводниковых материалов, а также для полуколичественного элементного анализа. Также данный метод был использован для определения толщин формируемых покрытий.

Атомно – силовой микроскоп “Solver –P47”, 2001 г. (производства ЗАО “NT-MDT”, Зеленоград, Россия) предназначен для измерений поверхностных характеристик: рельеф, сила трения, адгезия. Обеспечивает получение изображений поверхности микро- и нано- объектов с пространственным разрешением вплоть до атомарного. Основные параметры прибора: область сканирования 15×15 мкм, разрешение в горизонтальной плоскости 5 нм, в вертикальной плоскости 0,2 нм.

## 2.8. Исследование фазового состава и структурных параметров образцов, а также адгезионной прочности $ZrO_2:Y_2O_3$ покрытия к анодной подложке

Исследование фазового состава и структурных параметров решетки пленок стабилизированной оксидом иттрия двуокиси циркония ( $ZrO_2:Y_2O_3$ ) проводились на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 на  $CuK_{\alpha}$ -излучении, предназначенном для стандартного рентгеноструктурного анализа поликристаллических материалов. Данный прибор позволяет анализировать параметры структуры и фазовый состав объемных материалов и тонких пленок, управлять процессом рентгеновской съемки и обрабатывать полученные рентгенограммы с помощью компьютера, работать с электронными базами данных рентгеновских спектров. В качестве рабочего режима в процессе исследования был выбран режим скользящего пучка, который за счет использования специальной приставки позволяет проводить анализ тонких пленок. Анализ фазового состава, размеров областей когерентного рассеяния, внутренних упругих напряжений ( $\Delta d/d$ ) проводился с использованием баз данных PCPDFWIN, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

В дополнение к методу рентгеноструктурного анализа, спектроскопия комбинационного рассеяния (Рамановская спектроскопия на приборе Centaur U HR) с возбуждающим излучением 532 нм от Ar-лазера была использована для исследования химического анализа пленок, осажденных методом магнетронного распыления.



Измерения адгезионной прочности  $ZrO_2:Y_2O_3$  покрытия осажденного методом магнетронного распыления к анодной подложке производства NIMTE, Китай проводились на приборе Micro-Scratch Tester MST-S-AX-0000. Данный прибор применяется для определения числовых параметров системы покрытие – подложка, таких как: сила трения, прочность адгезии, изображение акустической эмиссии, глубины вдавливания индентора. При измерении адгезионной прочности покрытия осуществляется контролируемое нанесение царапины на образец при помощи алмазного индентора, который проходит по поверхности покрытия при постоянной или изменяемой нагрузке. При определенной критической нагрузке покрытие начинает разрушаться. Критическая нагрузка определяется при помощи датчиков акустической эмиссии, силы трения, глубины проникновения, силы нагружения индентора и оптической микроскопии.

## Выводы по Главе 2

1. Описана конструкция экспериментальной установки, на которой осуществлялось нанесение методом магнетронного распыления тонких пленок  $ZrO_2:Y_2O_3$  электролита, а также модификация пористых анодных подложек ТОТЭ импульсным электронным пучком. Приведено описание схемы основных рабочих элементов этой установки, таких, как вакуумная камера, источник электронов, магнетронная распылительная система, источники питания.

2. Описано специальное измерительное и аналитическое оборудование, разработанное и созданное для исследования таких свойств, как газопроницаемость исходной анодной подложки и подложки с нанесенным на нее слоем  $ZrO_2:Y_2O_3$  электролита, а также электрохимических характеристик топливных ячеек.

3. Описаны методики изготовления единичных ячеек ТОТЭ на базе пористого анода диаметром 20 мм и анодной пластины в форме квадрата со стороной 50 мм с напыленным методом магнетронного распыления слоем твердого  $ZrO_2:Y_2O_3$  электролита.

4. Световой металлографический микроскоп MMP-4, сканирующий электронный микроскоп Philips SEM-515 и атомно-силовой микроскоп «Solver-P47» были использованы в работе для исследования микроструктуры образцов. Прибор Micro-Scratch Tester MST-S-AX-0000 был использован при измерении адгезионной прочности  $ZrO_2:Y_2O_3$  покрытия к анодной подложке. Изучение фазового состава и структурных параметров решетки пленок стабилизированной оксидом иттрия двуокиси циркония ( $ZrO_2:Y_2O_3$ ) проводилось методом стандартного рентгеноструктурного анализа. Также дополнительно был использован метод Рамановской спектроскопии.

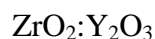
### ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ МАГНЕТРОННОГО ОСАЖДЕНИЯ И СТРУКТУРЫ NiO/YSZ АНОДА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ПОКРЫТИЙ

В Главе 1 отмечалось, что качество тонкопленочного электролита во многом определяет эксплуатационные характеристики всего топливного элемента. Известно, что свойства ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> электролита, такие, как ионная проводимость, механическая прочность, стойкость к термоциклированию, а также газоплотность, зависят от его структуры, стехиометрии и фазового состава. В свою очередь, структурные характеристики покрытий, осаждаемых методом магнетронного распыления, определяются условиями осаждения. При формировании тонкопленочного ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> электролита ТОТЭ особо остро встают проблемы, связанные с трещинообразованием и отслаиванием пленки электролита от анода, а также со столбчатой структурой пленки, приводящей к ухудшению ее газоплотности.

В данной главе представлены результаты экспериментов по нанесению тонких пленок ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> электролита на NiO/YSZ аноды ТОТЭ методом реактивного магнетронного распыления. Исследовано влияние режимов работы магнетронной распылительной системы, параметров осаждения, а также параметров подложки на морфологию поверхности, структуру и фазовый состав получаемых покрытий, электрохимические характеристики единичных топливных ячеек. В экспериментах использовались NiO/YSZ аноды различных производителей, отличающиеся методом изготовления, размером гранул и пор, степенью пористости (процентным отношением площади всех пор к общей площади подложки) для того, чтобы определить влияние подложки на характеристики электролита.

Основные результаты проведенных исследований были опубликованы в работах [151–163].

#### 3.1. Применение магнетронного распыления на постоянном токе для формирования пленок



При использовании магнетронного распыления на постоянном токе в качестве подложек для нанесения пленок электролита были использованы пористые Ni/YSZ аноды ТОТЭ, изготовленные в Институте высокотемпературной электрохимии (ИВТЭ) УрО РАН. Описание и основные параметры анодов приведены в п. 2.5 Главы 2. На рисунке 3.1 приведены изображения поверхности исходного пористого анода, полученные с помощью атомно-силовой (рисунок 3.1, а) и сканирующей электронной микроскопии (рисунок 3.1, б). Видно, что подложка состоит из спеченных между собой гранул размером 1–3 мкм и содержит крупные открытые поры сложной конфигурации размером до 3,5 мкм.

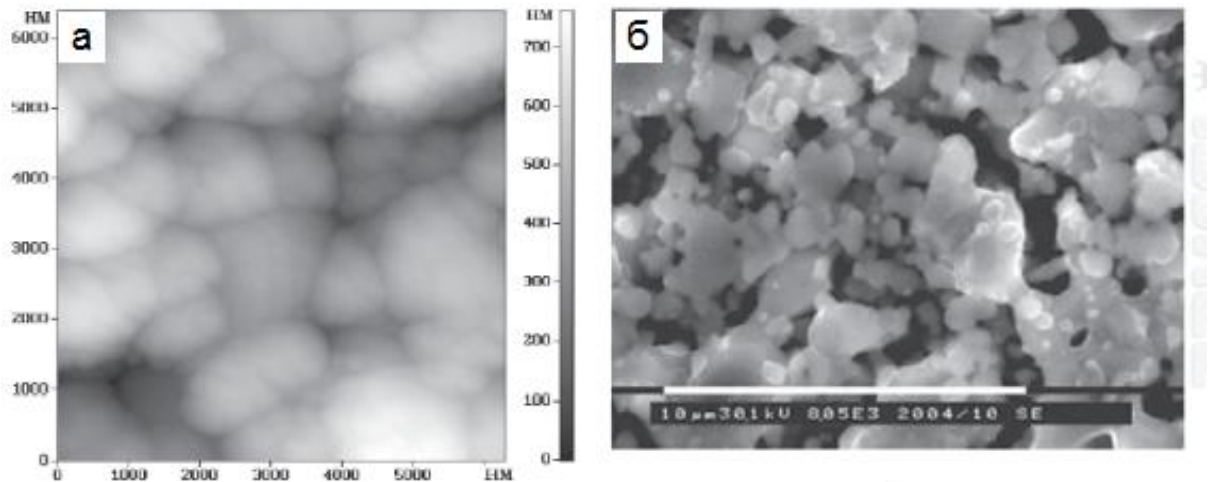


Рисунок 3.1 – Изображения поверхности исходного, восстановленного в водороде, пористого анода производства ИВТЭ УрО РАН:

(а) – атомно-силовая и (б) – сканирующая электронная микроскопия.

Осаждение покрытия  $ZrO_2:Y_2O_3$  в режиме на постоянном токе (DC) осуществлялось при напряжении 330–390 В, токе 4,1–5,6 А, мощности разряда 1,5–2 кВт. Максимальная мощность разряда (2 кВт) была ограничена эффективностью системы охлаждения распыляемой мишени, диаметр которой составлял 120 мм. Перед осаждением покрытия подложка нагревалась до температуры 300–400°C. Распыление проводили в атмосфере кислорода и аргона при рабочем давлении 0,2 Па. Расстояние между мишенью магнетрона и подложкой было 80 мм. Экспериментально определялся такой расход кислорода, при котором осаждение прозрачных (в видимом диапазоне длин волн) пленок происходило с максимальной скоростью. Прозрачность пленок  $ZrO_2:Y_2O_3$  свидетельствовала о том, что их состав близок к стехиометрическому. Максимальная скорость осаждения стехиометрических пленок  $ZrO_2:Y_2O_3$  составляла 3 мкм/ч.

Изображения микроструктуры поперечного излома и поверхности пленки  $ZrO_2:Y_2O_3$  толщиной 7,5 мкм, осажденной в DC-режиме, представлены на рисунке 3.2. Пленки имеют ярко выраженную столбчатую структуру с толщиной столбчатых зерен 2–4 мкм, а на поверхности видны не до конца закрывшиеся поры. Исследование поверхности образцов с  $ZrO_2:Y_2O_3$  пленкой на оптическом микроскопе показало наличие металлических капель (рисунок 3.3, а). Появление капель микронных размеров на поверхности пленки может быть связано с дугообразованием на распыляемой мишени, которое имеет место в реактивных режимах магнетронного распыления в результате образования непроводящей оксидной пленки на поверхности мишени [164]. Зарядка этой пленки ионами из плазмы, пробой и формирование микродуг сопровождается вылетом из мишени микрочастиц в виде капель расплавленного металла. Аналогичные микрокапли на поверхности пленок оксида алюминия при его

реактивном распылении были обнаружены в работе [165]. Размер микрокапель составлял 0,1-10 мкм и зависел от энергии, которая выделялась в катодном пятне дуги. Наличие таких дефектов в растущей пленке недопустимо, поскольку это приведет к ухудшению свойств не только электролита, но и всей топливной ячейки.

Помимо микрокапель на поверхности образцов были обнаружены отслоения пленки от подложки (рисунок 3.3, б).

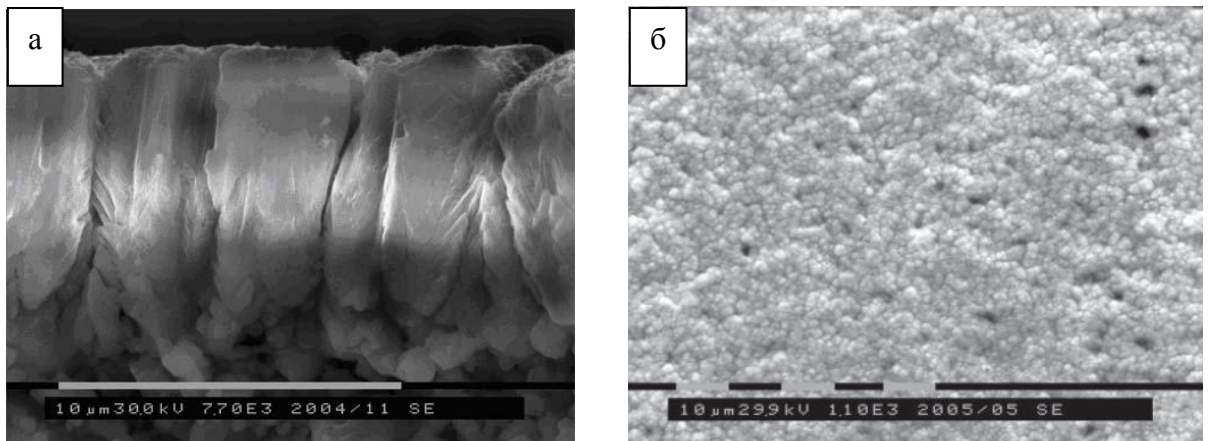


Рисунок 3.2 – Изображение микроструктуры поперечного излома (а) и поверхности (б) образца с  $ZrO_2:Y_2O_3$  пленкой, полученным в DC - режиме магнетронного распыления.

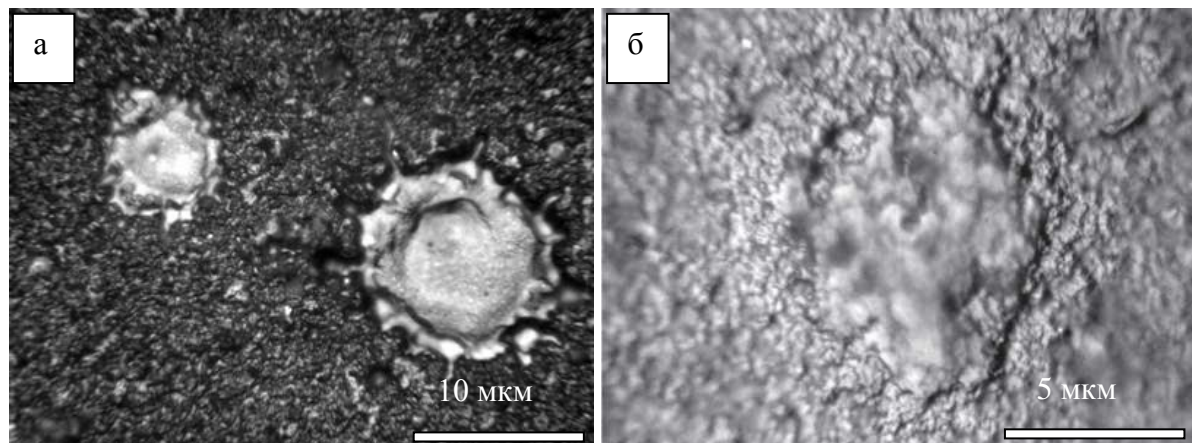


Рисунок 3.3 – Изображение дефектов на поверхности  $ZrO_2:Y_2O_3$  пленки, полученной в DC - режиме магнетронного распыления: а – микрокапли, б - отслоения (оптическая микроскопия).

### 3.2. Применение среднечастотного униполярного импульсного питания магнетронной распылительной системы для формирования пленок $ZrO_2:Y_2O_3$

Известно, что использование среднечастотного импульсного магнетронного распыления, при котором на мишень подаются отрицательные импульсы напряжения с частотой 20–100 кГц, позволяет уменьшить длительность дуговой стадии разряда при его возникновении до 5–50 мкс (в зависимости от частоты) и существенно уменьшить энергию, выделяемую в катодном пятне дуги [164]. Это существенно уменьшает количество возможных дефектов в пленке. Поэтому для уменьшения процесса дугообразования на распыляемой мишени был использован среднечастотный импульсный режим питания магнетрона. В экспериментах частота повторения импульсов составляла 20–25 кГц, рабочее напряжение изменялось в диапазоне 330–390 В, а рабочий ток – от 4,1 до 5,6 А. При мощности магнетрона 2 кВт средняя скорость напыления была также около 3 мкм/ч. Предварительно подложка нагревалась до температуры около 500°C.

Микроструктура поперечного излома и морфология поверхности пленок, нанесенных на частоте 20 кГц, показана на рисунке 3.4. Видно, что в импульсном режиме распыления поверхность пленок имеет зернистую шероховатую структуру, повторяющую морфологию поверхности исходной NiO-YSZ подложки. Тем не менее, на поверхности пленок, осажденных в импульсном режиме, дефектов в виде микрокапель обнаружено не было.

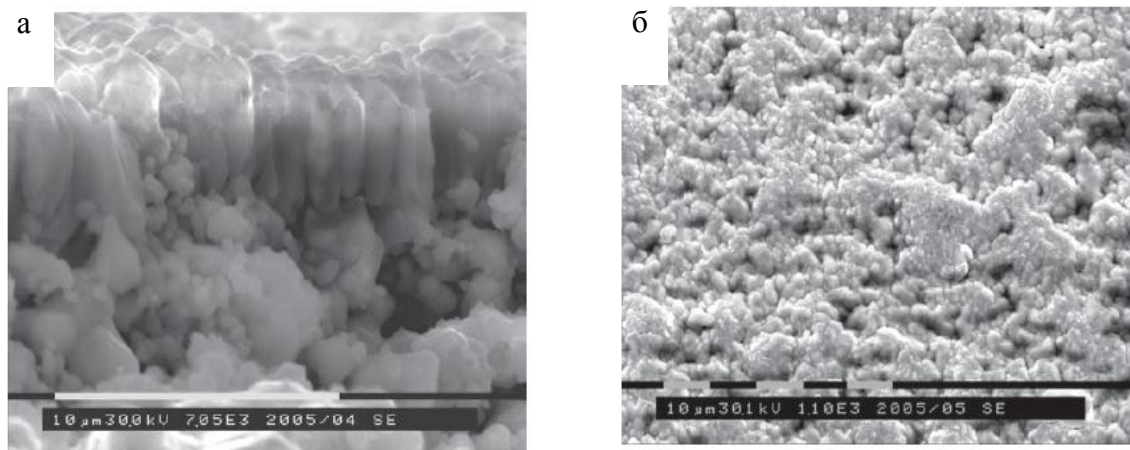


Рисунок 3.4 – Микроструктура поперечного излома (а) и поверхности (б) пленки  $ZrO_2:Y_2O_3$ , полученной в импульсном режиме распыления с частотой следования импульсов 20 кГц.

Также как и для DC режима осаждения было отмечено, что пленка растет более плотной на участках подложки, состоящих из мелких гранул. На участках, образованных крупными гранулами и крупными порами, пленка состоит из столбчатых зерен с ярко выраженными

границами. Это говорит о том, что структура зерен на поверхности подложки задает структуру зерен пленки.

Согласно модели Торнтонна [166] при низких температурах подложки ( $T_s/T_m < 0,3$ , где  $T_s$  – температура подложки,  $T_m$  – температур плавления материала покрытия) поверхностная диффузия адсорбирующихся атомов практически отсутствует, в результате чего образуется множество зародышей со случайной ориентацией, которые растут равноосно (во всех направлениях) до смыкания друг с другом. В нашем случае отношение температуры подложки к температуре плавления материала  $ZrO_2:Y_2O_3$  составляло 0,18 (температура плавления  $ZrO_2:Y_2O_3$  равна  $2700^\circ C$ ). После смыкания кристаллитов происходит их анизотропный рост, приводящий к формированию пористой столбчатой пленки [167]. При формировании пленки на пористой подложке смыкания кристаллитов не происходит тем дольше, чем больше расстояние между гранулами подложки. Поэтому для формирования сплошных пленок на пористых подложках приходится наносить пленки, толщина которых будет как минимум в 3 раза больше размера пор подложки.

Размер зерна для покрытий, полученных в DC и импульсном режимах, составляет 1–2,7 мкм, что соответствует размеру гранул анодной подложки. Среднее арифметическое значение величины шероховатости ( $R_a$ ) для данных образцов составляет 120–160 нм. Были получены пленки YSZ толщиной от 2 до 7,5 мкм, но даже при толщине пленок 7,5 мкм на некоторых участках их поверхности были видны не до конца закрывшиеся поры. Эти поры являются следствием того, что растущие столбчатые зерна не успевают слиться друг с другом и образовать сплошную пленку. Вследствие крупных пор на поверхности анодной подложки пленки электролита указанной толщины имели недостаточную газоплотность.

Результаты экспериментов показали, что использование импульсного среднечастотного питания магнетрона не позволяет существенно увеличить плотность наносимых покрытий и подавить их столбчатый рост. Однако, выявлены преимущества данного режима осаждения – более стабильная работа в режиме реактивного распыления (уменьшение дугообразования на мишени) и, как следствие, полное отсутствие капельной фракции на поверхности наносимых покрытий.

На поверхности  $ZrO_2:Y_2O_3$  пленок, полученных в импульсном режиме, были обнаружены трещины и отслоившиеся участки (рисунок 3.5). Наличие таких дефектов, вероятнее всего, является следствием высоких остаточных напряжений, возникающих в оксидных пленках при магнетронном распылении. Остаточные напряжения в покрытиях могут возникать по разным причинам. Одной из них является разница между коэффициентами термического расширения материала подложки и покрытия. Поэтому величина термических напряжений зависит от температуры подложки в процессе осаждения покрытия. Другой



причиной возникновения остаточных напряжений могут быть внутренние напряжения в покрытии, возникающие в результате бомбардировки растущей пленки ускоренными частицами. В случае магнетронного распыления такими частицами могут быть нейтральные атомы, распыленные с мишени, ионы рабочего газа (аргона), образующиеся в разряде, и нейтрализованные ионы, отраженные от мишени [168]. Хотя подавляющее большинство ионов аргона, бомбардирующих мишень, нейтрализуется на ней, часть ионов отражается от мишени в результате упругих соударений.

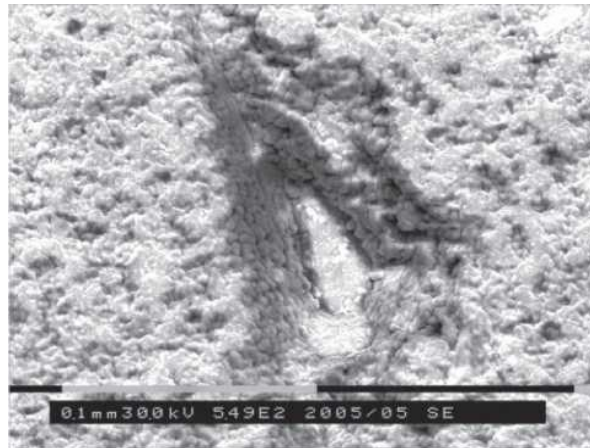


Рисунок 3.5 – Микроструктура поверхности  $ZrO_2:Y_2O_3$  пленки, полученной в среднечастотном униполярном импульсном режиме (сканирующая электронная микроскопия).

Методом рентгеновской дифрактометрии был проведен анализ  $ZrO_2:Y_2O_3$  пленок, полученных в DC и среднечастотном униполярном импульсном режимах. Дифракционные картины пленок YSZ приведены на рисунке 3.6.

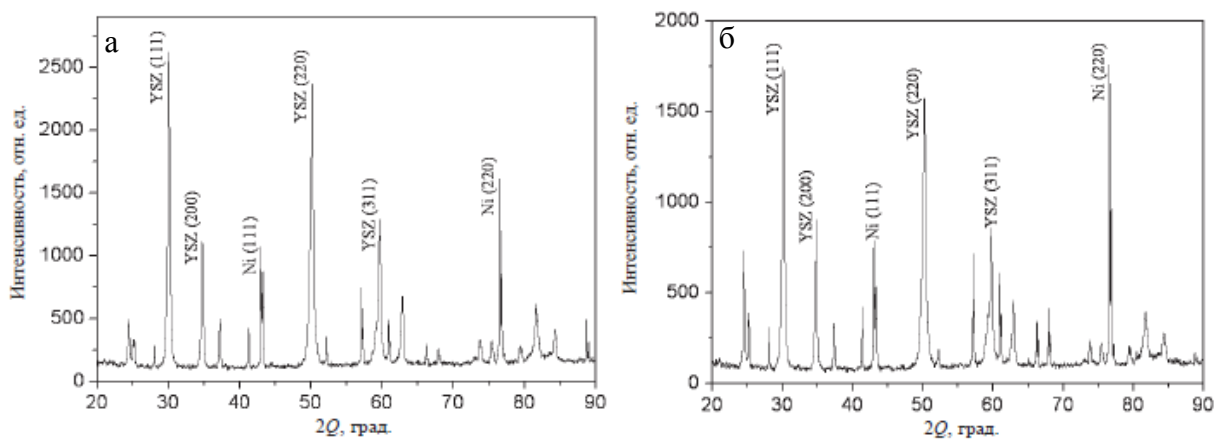


Рисунок 3.6 – Дифракционные картины пленок  $ZrO_2:Y_2O_3$ , осажденных магнетронным распылением на пористые аноды (ИВТЭ УрО РАН): а – DC-режим; б – импульсный среднечастотный режим.

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что во всех пленках присутствует в основном фаза кубического диоксида циркония и незначительная доля моноклинной фазы  $ZrO_2$ . Кроме того, были зафиксированы рефлексы металлического Ni из анодной подложки. Видно, что все пленки являются поликристаллическими. Наряду с преимущественной ориентацией (111) наблюдается рост покрытий в направлениях (220), (311) и (200).

Измерения газопроницаемости пористых анодов после осаждения на них пленок  $ZrO_2:Y_2O_3$  в DC и импульсном среднечастотном режимах показали, что газопроницаемость образцов существенно не уменьшается. Лучший результат, полученный для образца с пленкой электролита, осажденной в импульсном режиме, показал снижение величины газопроницаемости всего в 25 раз, при толщине пленки 6,5 мкм. Полученные результаты коррелируют с результатами структурных исследований, которые обнаружили наличие отслаиваний в покрытии и не до конца закрывшиеся поры на его поверхности. Поэтому можно сделать вывод, что основная проблема при использовании анодов ИВТЭ УрО РАН связана с большим размером пор на их поверхности. Чтобы полностью закрыть все поры и дефекты на поверхности используемых анодных подложек необходимо формирование покрытия толщиной более 10 мкм. Однако при большей толщине покрытия в результате возрастающих внутренних напряжений, сложно сохранить целостность покрытия и обеспечить хорошую его адгезию с подложкой. Кроме того, будет сведено к минимуму такое преимущество тонкопленочного электролита, как низкое омическое сопротивление.

Для того чтобы выявить влияние подложки на характеристики формируемой пленки был проведен эксперимент, в котором в режиме импульсного среднечастотного распыления осаждение пленок  $ZrO_2:Y_2O_3$  электролита осуществлялось на NiO/YSZ аноды, спеченные из шликерной ленты производства фирмы ESL ElectroScience. Эти подложки (рисунок 3.7) представляли собой двухслойную систему с мелкопористым функциональным слоем, сформированным на поверхности (п. 2.5, Глава 2). Размер пор функционального слоя не превышал 1,5 мкм, что существенно меньше, чем у анодов, изготовленных в ИВТЭ УрО РАН.

Для осаждения  $ZrO_2:Y_2O_3$  покрытий использовался импульсный режим работы магнетрона с частотой 50 кГц. Процесс осуществлялся в атмосфере аргона и кислорода при давлении 0,2 Па, рабочем напряжении 420–460 В и токе 3,2–3,6 А, мощности разряда 1,5 кВт. При указанных параметрах скорость осаждения покрытия была 2,5 мкм/ч. Перед нанесением покрытия подложки нагревались до температуры 550–600°C. Были получены образцы с толщинами YSZ электролита 3; 5 и 9 мкм.



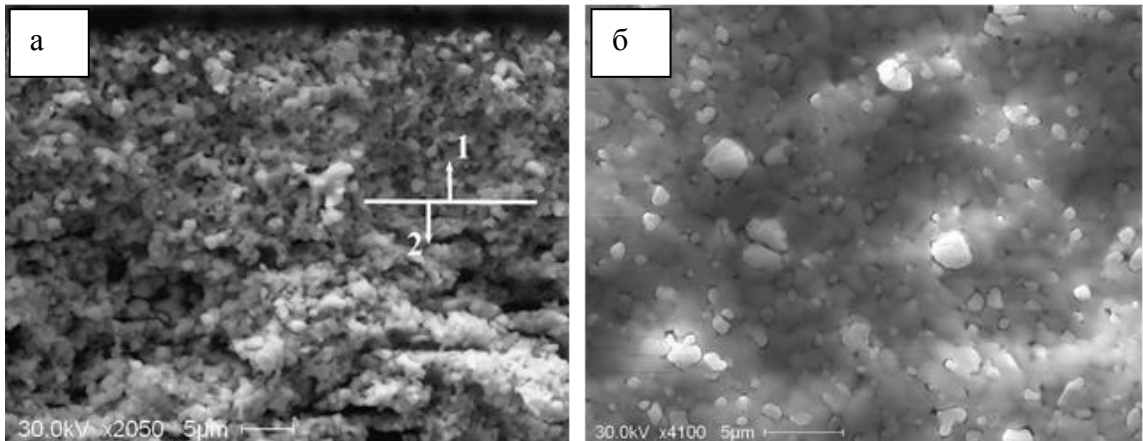


Рисунок 3.7 – Микроструктура двухслойного анода (ESL ElectroScience):

а – поперечный излом после восстановления в водороде (1 – функциональный слой, 2 – основной слой анода); б – изображение поверхности функционального анодного слоя в невосстановленном состоянии (сканирующая электронная микроскопия).

Типичное изображение микроструктуры покрытия толщиной 9 мкм, полученного при указанных выше параметрах, представлено на рисунке 3.8. Видно, что структура пленки значительно отличается от той, что была получена на более крупнопористых подложках (рисунки 3.2 и 3.4). Несмотря на то, что на поперечном изломе видна столбчатая структура, покрытие является значительно более плотным и имеет хороший контакт с подложкой. Столбчатая структура, как уже отмечалось ранее, является характерной для пленок, нанесенных методом магнетронного распыления.

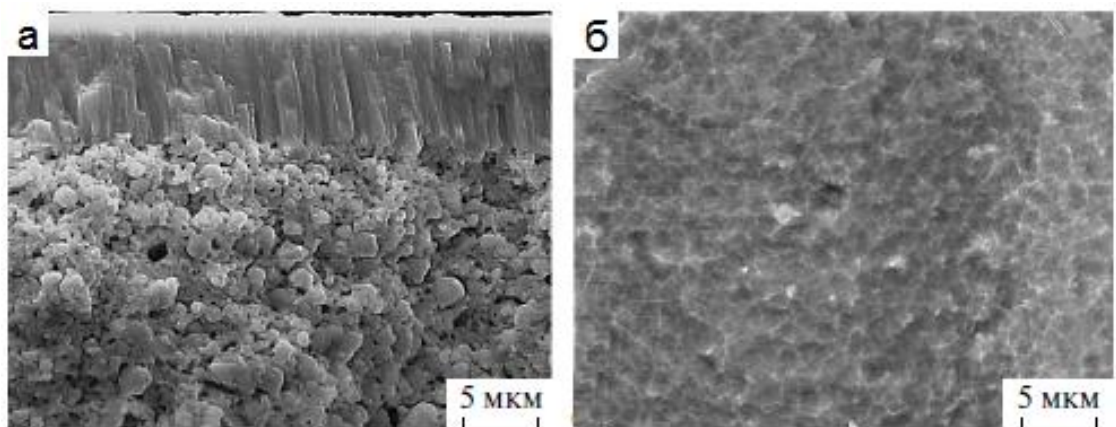


Рисунок 3.8 – Изображение поперечного сечения и поверхности  $ZrO_2:Y_2O_3$  пленки, осажденной на пористый анод, изготовленный из шликерной ленты ESL ElectroScience (сканирующая электронная микроскопия).

При реализованных в эксперименте рабочем давлении и температуре подложки формируемые покрытия имеют структуру, характерную для зоны 1, согласно зонной модели Торнтон [169]. Зона 1 характеризуется низким коэффициентом диффузионной подвижности адсорбированных атомов и сильным влиянием шероховатости поверхности конденсации. В данной структурной зоне покрытия имеют столбчатую микроструктуру с куполообразными вершинами и с высокой плотностью дефектов на границах зёрен со слабой адгезией между столбами [170]. Т.е. формированию столбчатой структуры неизбежно способствует морфология поверхности пористой подложки. Значения газопроницаемости образцов с толщинами YSZ электролита 3; 5 и 9 мкм имели близкие значения и составляли  $2,6 \times 10^{-7}$ ;  $2,2 \times 10^{-7}$  и  $2,1 \times 10^{-7}$  моль·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>·Па<sup>-1</sup>, соответственно, что в 300 раз меньше, чем газопроницаемость исходной пористой анодной подложки ( $6,25 \times 10^{-5}$  моль·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>·Па<sup>-1</sup>).

Полученные результаты показали, что использование в качестве подложки NiO/YSZ анода с мелкопористой поверхностью позволяет существенно улучшить характеристики газонепроницаемости пленки электролита, формируемой в режиме среднечастотного импульсного магнетронного распыления. Это подтверждает важность качества поверхности пористых анодных подложек для формирования тонких бездефектных пленок электролита ТОТЭ. Было отмечено, что увеличение толщины пленки YSZ электролита почти в 2 раза (с 5 до 9 мкм) не привело к существенному увеличению ее газонепроницаемости.

На базе образца с толщиной YSZ электролита 9 мкм была изготовлена единичная ячейка ТОТЭ. Катод формировался методом нанесения и высушивания катодной пасты  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_{3-x}$  (LSM) производства NexTech Materials, Ltd., США. Результаты исследования электрохимических характеристик топливной ячейки (ТЯ) приведены на рисунке 3.9.

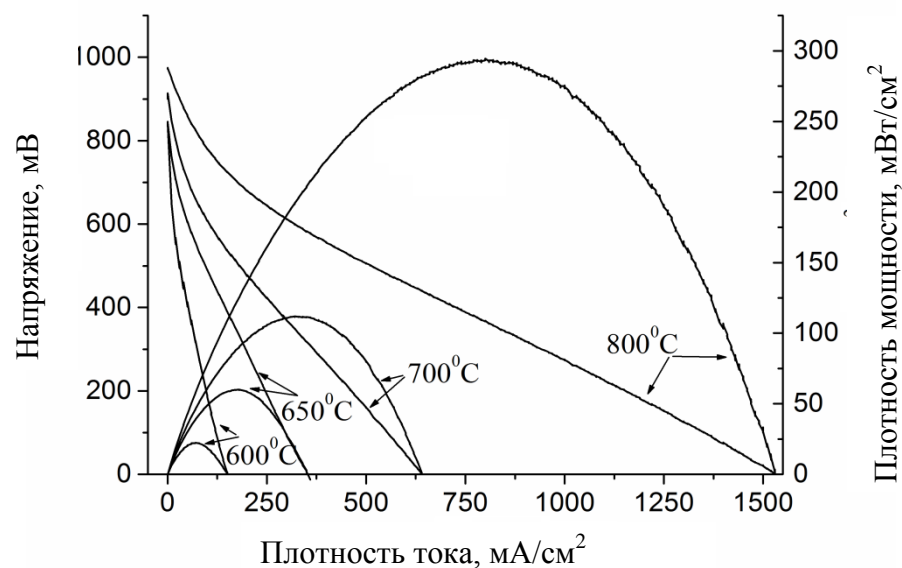


Рисунок 3.9 – Вольт-амперные и мощностные характеристики топливной ячейки с YSZ электролитом толщиной 9 мкм: расход водорода 40 мл/мин, воздуха – 150 мл/мин.

Напряжение разомкнутой цепи (или напряжение холостого хода,  $U_{xx}$ ) данной ячейки в диапазоне температур 600–800°C составляло 840–960 мВ, что ниже теоретически возможного значения на воздухе (1080 мВ). Это говорит о недостаточной газоплотности слоя электролита и коррелирует как с непосредственным измерением газопроницаемости, так и с микроструктурой пленки электролита, полученной с помощью электронной микроскопии. Вольтамперные кривые имеют нелинейный характер. Видно, что при малых значениях тока (от 0 до 40–400 мА в зависимости от температуры) имеется участок быстрого падения напряжения. Он связан с активационными потерями, вызванными затратой энергии на газофазную диффузию реагентов к электродам, адсорбцию, диссоциацию и ионизацию, поверхностную диффузию к электрохимически активным центрам, проникновение ионов в электролит и электроды. При температурах 800, 700 и 600°C максимальная плотность мощности, генерируемая топливной ячейкой, составляла 290, 110 и 20 мВт/см<sup>2</sup>, соответственно. Полученные низкие значения мощности объясняются, прежде всего, недостаточной газоплотностью слоя электролита, а также низкой эффективностью используемого катодного материала. Катодный материал  $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_{3-x}$  является наиболее популярным при производстве высокотемпературных ТОТЭ вследствие его хорошей совместимости с YSZ и высокой каталитической активностью при температуре 900–1000°C. Однако свойства данного материала существенно ухудшаются при рабочих температурах ТОТЭ 800°C и ниже [61], что и наблюдается на приведенных на рисунке 3.9 зависимостях.

### 3.3. Применение импульсного биполярного магнетронного распыления для формирования пленок $\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$

#### 3.3.1. Влияние параметров импульсного питания магнетрона на скорость осаждения пленок $\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$

Эксперименты показали, что полностью устранить дугообразование на распыляемой мишени путем среднечастотного импульсного распыления не удается. Причиной микропробоев является положительный заряд, накапливаемый на поверхности диэлектрика, образующегося на поверхности мишени при реактивном распылении. Для устранения микропробоев необходимо периодически устранять этот заряд [164]. Это можно реализовать путем подачи на мишень кратковременных положительных импульсов, чередующихся с отрицательными импульсами с необходимыми для распыления амплитудой и длительностью. Такой процесс называется импульсным биполярным распылением. Положительные импульсы небольшой амплитуды (10–20% от амплитуды отрицательного импульса) устраняют

положительный заряд на мишени, притягивая к ней электроны из плазмы разряда. Кроме того, в работе [171] было показано, что скорость осаждения пленок оксида алюминия зависит от амплитуды положительных импульсов напряжения и может быть увеличена в 1,5 раза при увеличении амплитуды с 10 до 20% от амплитуды отрицательных импульсов.

Как отмечалось ранее, наряду с формированием столбчатой структуры, к недостаткам метода реактивного магнетронного распыления можно отнести относительно низкие скорости распыления. Снижение скорости распыления по сравнению с нанесением металлических пленок вызвано образованием на поверхности мишени диэлектрических слоев, имеющих меньший коэффициент распыления [172, 173]. Считается, что низкие скорости осаждения (менее 5 мкм/ч) ограничивают применимость данного метода для крупномасштабного производства топливных элементов [174]. Скорость напыления  $ZrO_2:Y_2O_3$  пленок, полученная в описанных выше режимах, не превышала 3,5 мкм/ч. Сравнимые скорости осаждения YSZ покрытий (менее 3 мкм/ч) были получены в работе [175] для реактивного магнетронного распыления на постоянном токе; около 3 мкм/ч для импульсного магнетронного распыления при мощности разряда 1,5 кВт [155] и 0,5–0,75 мкм/ч в работе [176] для высокочастотного магнетронного распыления при мощности разряда 300 Вт.

С целью увеличения скорости осаждения пленок  $ZrO_2:Y_2O_3$  было проведено сравнение характеристик асимметричного биполярного импульсного разряда с униполярным импульсным разрядом. Для этого использовался магнетрон с  $Zr_{0,86}Y_{0,14}$  мишенью диаметром 100 мм. На рисунке 3.10 приведены формы импульсов питания магнетрона для этих типов разряда. Импульсное униполярное распыление проводилось на частоте 50 кГц (рисунок 3.10, а) [177]. Биполярное распыление осуществлялось с частотой 80 кГц с положительным импульсом напряжения длительностью 4 мкс и амплитудой 15% от амплитуды импульса отрицательного напряжения (рисунок 3.10, б).

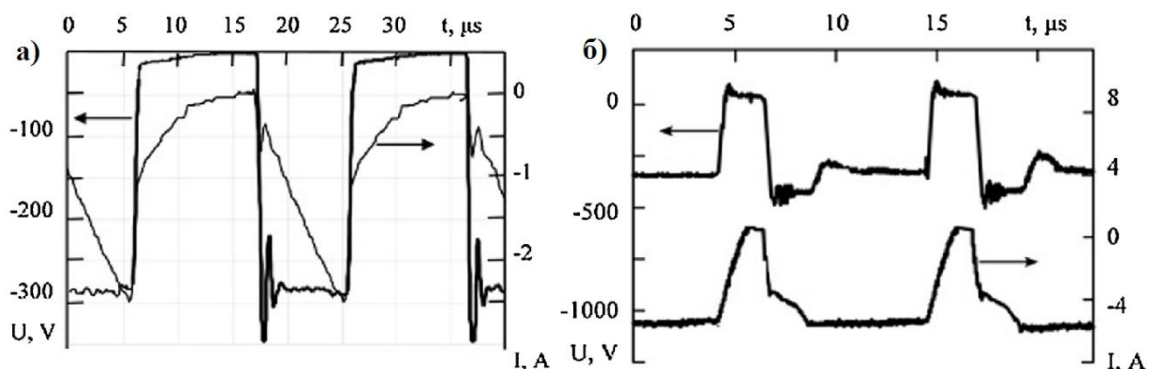


Рисунок 3.10 – Форма импульса тока и напряжения магнетронного разряда при: а – униполярном (50 кГц), б – биполярном (80 кГц) питании магнетрона.

Были измерены вольт-амперные характеристики магнетронного разряда (рисунок 3.11) и зависимости напряжения разряда от расхода кислорода (рисунок 3.12) при униполярном и биполярном питании магнетрона.

Вольтамперные характеристики (ВАХ) разряда в чистом аргоне имеют типичный вид, обычный для аномального тлеющего разряда, когда ток разряда монотонно возрастает с увеличением напряжения (рисунок 3.11). Однако для биполярного питания крутизна вольтамперной кривой значительно меньше, что упрощает контроль над разрядом при высоком уровне мощности. При использовании биполярного источника питания влияние расхода кислорода на вид вольтамперной зависимости становится менее выраженным, чем в случае импульсного униполярного питания.

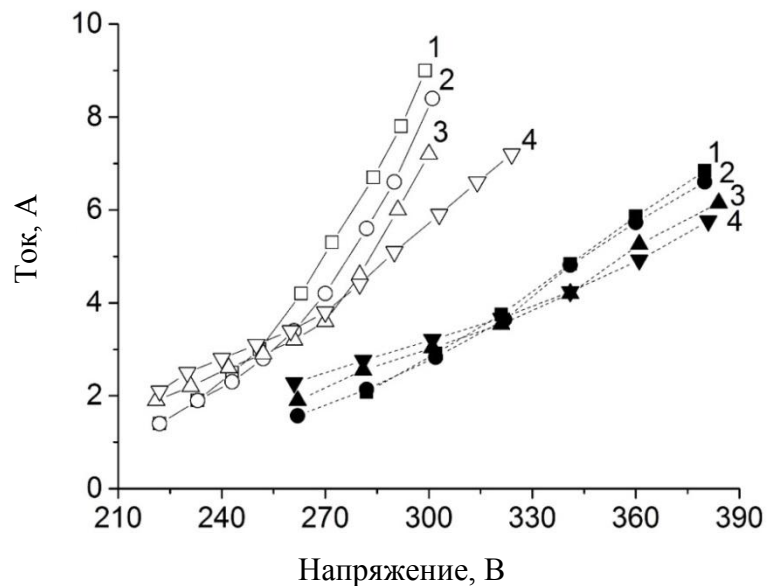


Рисунок 3.11 – Вольтамперные характеристики магнетронного разряда с униполярным (сплошные линии) и биполярным (пунктирные линии) питанием магнетрона в атмосфере Ar и смеси Ar + O<sub>2</sub> при постоянном расходе аргона 180 мл/мин. Расход кислорода равнялся 0, 30, 45 и 60 мл/мин для кривых 1, 2, 3 и 4.

На рисунке 3.12 представлены зависимости напряжения разряда от расхода кислорода, измеренные при постоянных значениях мощности разряда 1 и 2 кВт при биполярном питании и 0,8 кВт для импульсного униполярного питания. Видно, что все кривые имеют схожий вид с выраженным переходным режимом (область II), который разделяет металлический и оксидный режимы распыления. В импульсном униполярном режиме характеристики при мощности 2 кВт зарегистрировать не удалось вследствие интенсивного дугообразования на катоде даже при увеличении частоты до 100 кГц. При низких расходах кислорода (до 15–20 мл/мин), когда поверхность мишени еще не покрыта оксидной пленкой, увеличение расхода кислорода

вызывает небольшое (на 5–10 В) увеличение напряжения. При дальнейшем увеличении расхода кислорода происходит падение напряжения до величин, характерных оксидному режиму. Аналогичную зависимость наблюдали Sarakinos и др. в [178]. С увеличением мощности разряда происходит сдвиг зависимости в область больших напряжений и расходов газа.

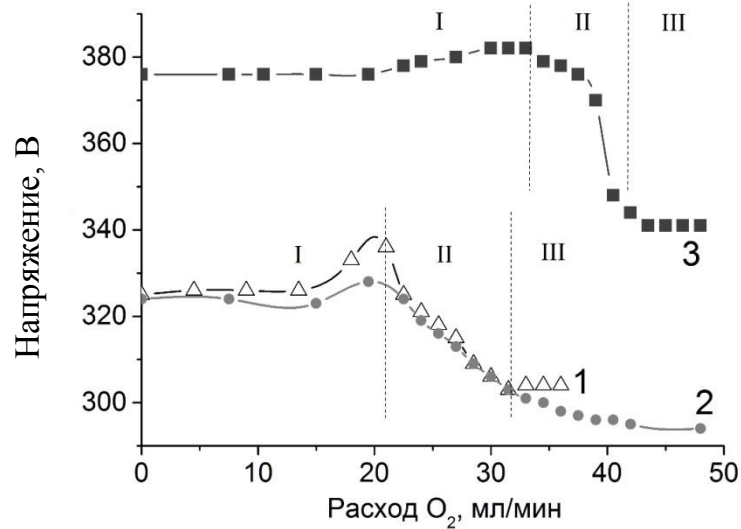


Рисунок 3.12 – Зависимость напряжения разряда от расхода кислорода при магнетронном распылении ZrY мишени: кривая 1 – униполярный режим при мощности разряда 0.8 кВт; кривые 2 и 3 – биполярный режим при мощностях разряда 1 и 2 кВт. Область I – металлический режим, II – переходный режим, III – оксидный режим распыления.

На рисунке 3.13 приведен график зависимости скорости осаждения покрытия от частоты формирования импульсов в униполярном и биполярном режимах питания.

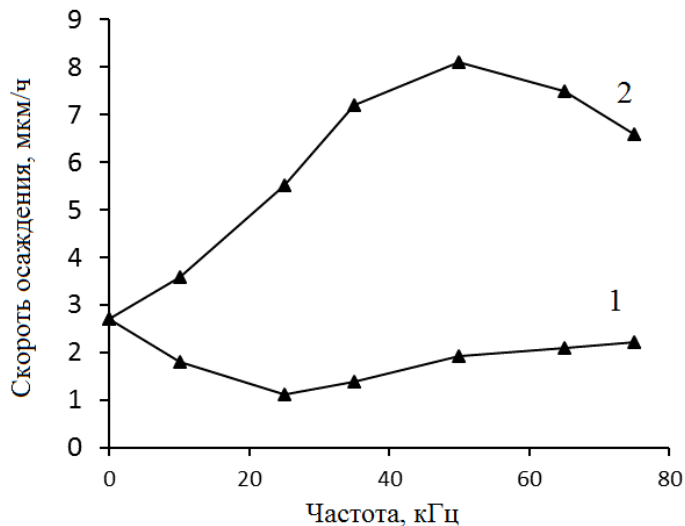


Рисунок 3.13 – Зависимость скорости осаждения ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> пленок от частоты формирования импульсов питания: 1 – импульсный униполярный режим, 2 – импульсный биполярный режим.

Расходы аргона и кислорода составляли 100 и 60 мл/мин, соответственно, и в процессе напыления поддерживались постоянными. При таких расходах магнетроны работали в оксидном режиме распыления, когда часть мишени покрыта оксидной пленкой и скорость осаждения покрытий существенно меньше, чем в металлическом или переходном режимах. Напыление пленок производилось на частотах до 75 кГц, при этом длительность положительного импульса в случае биполярного питания была фиксированной и составляла 4 мкс. Средняя мощность разряда в обоих режимах составляла 2 кВт, а напыление покрытий осуществлялось в течение 10 мин. Толщина пленок измерялась с помощью атомно-силового микроскопа Solver P47. Под нулевой частотой на графике (рисунок 3.13) подразумевается режим постоянного тока. Видно, что в режиме постоянного тока скорость осаждения покрытий составляет 2,7 мкм/ч. При увеличении частоты, в случае использования униполярного импульсного источника питания, происходит некоторое снижение скорости относительно режима постоянного тока. При частоте 25 кГц была зафиксирована минимальная скорость 1,1 мкм/ч. Дальнейшее увеличение частоты приводит к росту скорости осаждения до 2,5 мкм/ч. Иное поведение зависимости скорости распыления от частоты было получено для биполярного источника питания. Данный режим обеспечивал более высокие скорости осаждения покрытий по сравнению с режимом постоянного тока. При увеличении частоты биполярных импульсов до 50 кГц скорость осаждения увеличивается почти в 3 раза до 8,1 мкм/ч. Однако дальнейшее повышение частоты импульсов до 75 кГц привело к снижению скорости до 6,6 мкм/ч. Уменьшение скорости осаждения на высокой частоте связано с тем, что в начале отрицательного импульса, пока плазма не восстановилась, скорость распыления низка и большая доля длительности импульса тратится на восстановление плазмы [179].

Рост скорости осаждения в биполярном режиме происходит благодаря, так называемому, режиму «предпочтительного распыления» (preferential sputtering) [180], суть которого заключается в следующем. Во время действия положительного импульса с поверхности диэлектрических слоев снимается накопленный положительный заряд, который препятствует травлению диэлектрика, и происходит перезарядка до отрицательного потенциала, равного амплитуде выходных положительных импульсов напряжения. Благодаря тому, что на поверхности слоя диэлектрика образовался отрицательный заряд, к началу отрицательного импульса катод магнетрона бомбардируют ионы с большей энергией. В результате такой бомбардировки происходит увеличение скорости распыления диэлектрика. Наличие на кривой 2 (рисунок 3.13) максимума скорости осаждения при частоте 50 кГц объясняется тем, что при таких параметрах устанавливаются наиболее благоприятные условия в процессах перезарядки слоев диэлектрика.

При осаждении  $ZrO_2:Y_2O_3$  пленок в переходном режиме импульсного биполярного распыления (расход кислорода 35-40 мл/мин) с частотой 80 кГц длительностью положительного импульса 4 мкс и амплитудой 15% от номинального отрицательного напряжения при мощности разряда 2 кВт была получена максимальная скорость осаждения пленок 12 мкм/ч, что составляет около 70% от скорости напыления пленки в чистом аргоне при той же мощности (17 мкм/ч). Более высокая скорость нанесения  $ZrO_2:Y_2O_3$  пленок в режиме импульсного биполярного распыления связана с более эффективным удалением диэлектрической пленки с поверхности распыляемого катода в этом режиме. Также это связано с тем, что в режиме постоянного тока или в импульсном униполярном режиме происходит частое срабатывание системы дугозащиты, которая на короткое время выключает питание магнетрона и прерывает процесс распыления.

### 3.3.2. Влияние условий импульсного биполярного распыления на микроструктуру и фазовый состав пленок $ZrO_2:Y_2O_3$

Полученные результаты показали принципиальную возможность увеличения скорости распыления  $ZrO_2:Y_2O_3$  пленок при использовании биполярного питания магнетрона. Поэтому цель дальнейших исследований состояла в определении влияния импульсного биполярного питания магнетрона на микроструктуру и фазовый состав покрытий. Для этих целей в режиме биполярного распыления было изучено влияние типа подложки и ее температуры, а также величины напряжения смещения прикладываемого к подложке на микроструктуру и фазовый состав формируемого покрытия. Также были сопоставлены результаты сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии  $ZrO_2:Y_2O_3$  пленок, полученных в импульсном униполярном и биполярном режимах распыления. В качестве подложек для осаждения тонких пленок электролита в данной серии экспериментов использовались коммерческие NiO/YSZ аноды (невосстановленные), изготавливаемые в Ningbo Materials Institute of Technology and Engineering (NIMTE), (Глава 2, п. 2.5). Изображения их микроструктуры в исходном невосстановленном состоянии, а также после восстановления в водороде приведены на рисунке 3.14.

Кроме того, с целью изучения влияния типа подложки, в частности, микроструктуры и пористости ее поверхностного слоя, на характеристики  $ZrO_2:Y_2O_3$  пленок также использовались аноды ESL ElectroScience. Они предварительно восстанавливались в водороде для увеличения открытой пористости. Такие подложки, ввиду их восстановленного состояния, имели большую пористость (около 50 %) и размер пор от 0.9 до 3.5 мкм.



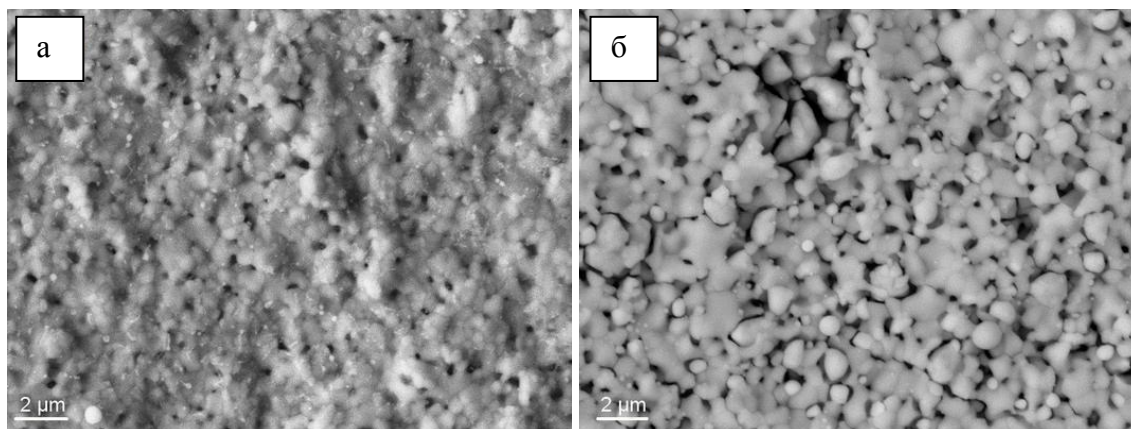


Рисунок 3.14 – Изображение микроструктуры исходного NiO-YSZ анода (NIMTE):  
а – в невосстановленном состоянии; б – после восстановления в водороде  
(сканирующая электронная микроскопия).

Эксперименты по магнетронному осаждению покрытий проводились с использованием  $Zr_{0,86}Y_{0,14}$  мишени диаметром 100 мм и толщиной 8 мм. Перед нанесением покрытия подложки подвергались ионному травлению в течение 10 мин. В процессе ионной очистки мощность магнетрона составляла 200 Вт, а на держатель подложки подавалось отрицательное напряжение смещения с амплитудой 600 В. Затем подложки нагревались от комнатной до температуры около 500°C. Напыление проводили в атмосфере кислорода и аргона при рабочем давлении 0,2 Па. Биполярное магнетронное распыление осуществлялось с частотой 80 кГц, с положительными импульсами длительностью 4 мкс и амплитудой 15% от номинального отрицательного напряжения. Средняя мощность разряда составляла 2 кВт. Расстояние между магнетронной мишенью и подложкой составляло около 80 мм.

На первом этапе экспериментов, с целью улучшения микроструктуры  $ZrO_2:Y_2O_3$  пленок и определения оптимальных параметров их осаждения при биполярном питании магнетрона было изучено влияние таких параметров как температура подложки в процессе осаждения, а также подача на подложку напряжения смещения. При воздействии указанных параметров следует ожидать проявления термоактивационных, в том числе диффузионных, эффектов, сопровождающих процесс формирования пленки.

Изображения поперечного сечения  $ZrO_2:Y_2O_3$  пленок, полученных при разных температурах подложки, которая находилась под плавающим потенциалом, представлены на рисунке 3.15. С точки зрения промышленной технологии нагрев подложки является нежелательным, поскольку это усложняет оборудование, несколько удлиняет процесс осаждения электролита за счет дополнительных стадий нагрева и охлаждения подложки, а также приводит к дополнительным энергозатратам. На рисунке 3.15 (а) между подложкой и  $ZrO_2:Y_2O_3$  пленкой, осажденной при комнатной температуре, видна четкая граница, а местами

наблюдается отслаивание покрытия от подложки. Вероятнее всего, это происходит из-за плохой адгезии и сильных сжимающих напряжений, возникающих в пленке в процессе ее роста. Плохая адгезия между пленкой и подложкой, несмотря на то, что была проведена предварительная химическая и ионно-плазменная очистка последней, может быть связана с десорбцией остаточного газа из пор подложки в процессе роста пленки вследствие нагрева подложки в магнетронном разряде. Очистка плазмой удаляет только поверхностные загрязнения, и в случае пористой подложки такой очистки, видимо, недостаточно. Рост пленки с остаточными напряжениями только усугубляет проблему недостаточной адгезии.

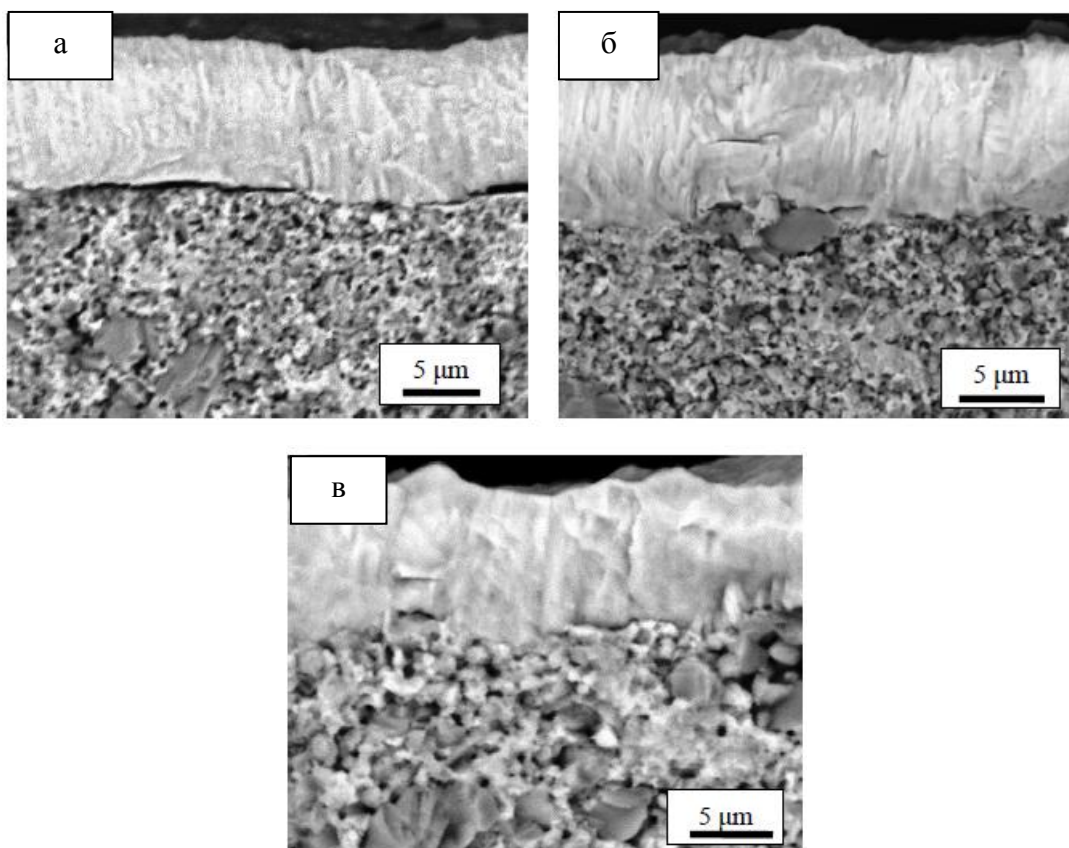


Рисунок 3.15 – Микроструктура поперечного излома  $ZrO_2:Y_2O_3$  пленок, полученных под плавающим потенциалом на анодах NIMTE: а – при комнатной температуре; б – при температуре подложки  $300^\circ\text{C}$ ; в – при температуре подложки  $500^\circ\text{C}$ .

Хорошая адгезия между пленкой электролита и подложкой без отслаиваний была получена для покрытий, осажденных при температурах  $300$  и  $500^\circ\text{C}$  (рисунок 3.15, б, в). Это происходит из-за десорбции остаточного газа из пористого анода в процессе его нагрева и увеличивающейся с ростом температуры подвижности атомов. Нагрев подложки до температуры  $500^\circ\text{C}$ , с точки зрения формирования плотного покрытия, является предпочтительным, так как известно, что чем выше соотношение между температурой

подложки во время осаждения и температурой плавления материала, тем более плотную структуру имеет осаждаемое покрытие. Дальнейшее повышение температуры подложки выше 500°C не является целесообразным, поскольку повлечёт за собой существенное усложнение системы нагрева.

Важно отметить, что пленки  $ZrO_2:Y_2O_3$  электролита, нанесенные на невосстановленные NiO/YSZ аноды фирмы NIMTE (рисунок 3.15, а–в), с достаточно мелкопористой структурой приповерхностного слоя демонстрируют плотную структуру, в которой столбчатые элементы практически неразличимы.

Другим путем увеличения подвижности адатомов, помимо нагрева, как уже отмечалось ранее, является подача на подложку отрицательного напряжения смещения. В результате происходит вытягивание из плазмы положительно заряженных ионов, которые, бомбардируя подложку, доставляют дополнительную энергию в растущую пленку. Такое дополнительное энергетическое воздействие на поверхность растущей пленки позволяет получать более плотные, хотя и более напряженные, покрытия, по сравнению с обычным распылением [181]. Как было показано в Главе 1, меняя амплитуду смещения, можно получать покрытия, морфология которых будет изменяться от пористой до плотной. В ходе экспериментов на подложку подавалось постоянное или импульсное среднечастотное смещение с частотой 100 кГц.

Микроструктура поперечного излома пленок, осажденных при разных значениях напряжения смещения, приведена на рисунке 3.16. Было обнаружено, что подача на подложку постоянного напряжения смещения -30 В привела к формированию слоистой структуры пленки электролита с продольными трещинами в ней (рисунок 3.16, а). Также наблюдались участки, где произошло частичное или полное отслаивание покрытия с поверхности подложки (рисунок 3.16, б). Использование постоянного напряжения смещения в процессе напыления диэлектрического покрытия является неэффективным, поскольку происходит зарядка непроводящей пленки положительными ионами. Поэтому предпочтительнее использовать высокочастотное или импульсное смещение в процессе напыления пленки электролита.

При подаче на подложку импульсного напряжения смещения -30 В удалось получить достаточно плотную пленку электролита без выраженной столбчатой структуры без пустот и трещин (рисунок 3.16, в). Поверхность такого покрытия имеет зернистую структуру, при этом она является достаточно ровной и однородной без трещин и отслаиваний (рисунок 3.16, г).

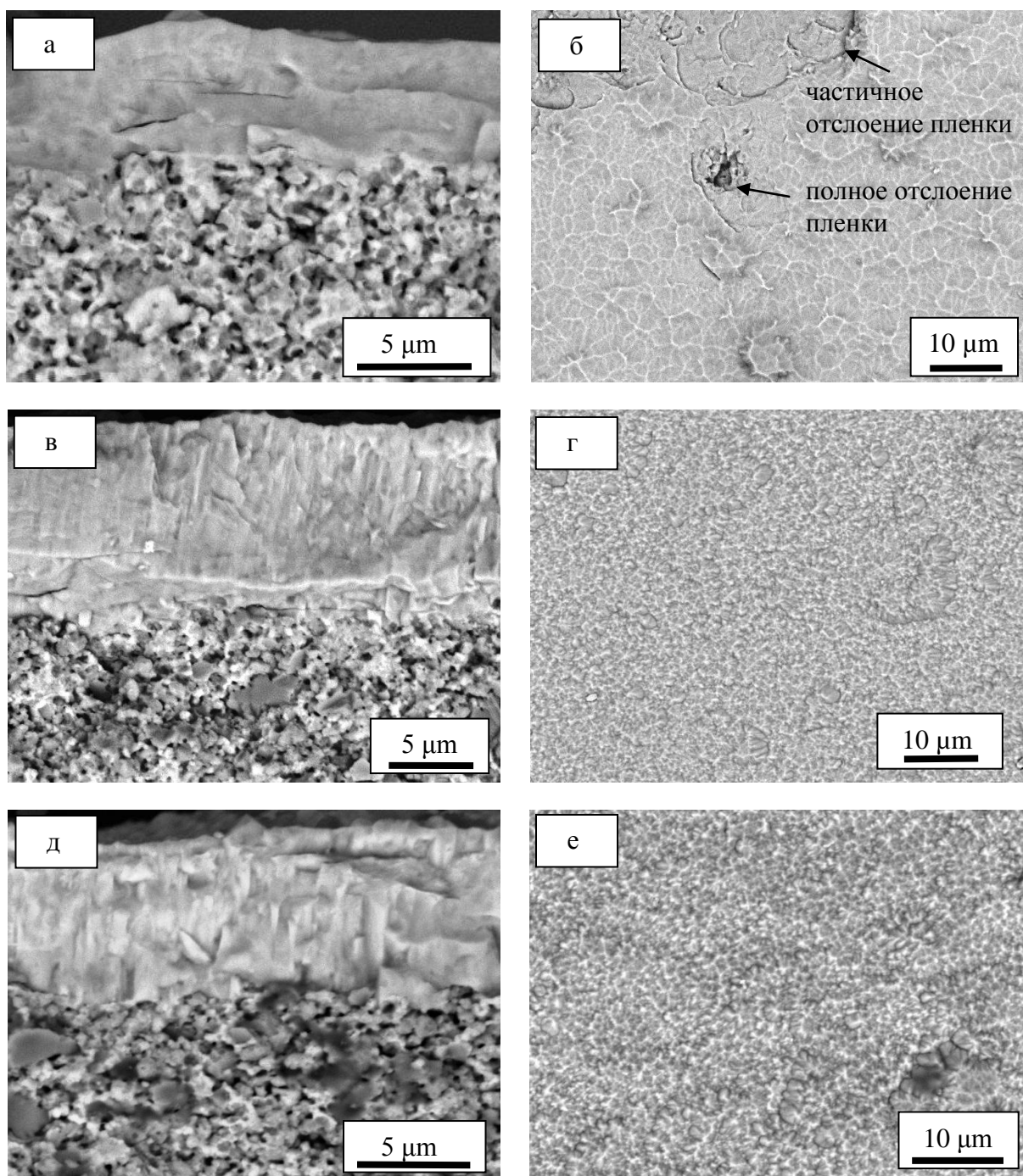


Рисунок 3.16 – Изображение микроструктуры поперечного сечения и поверхности пленок  $ZrO_2:Y_2O_3$ , осажденных при: постоянном напряжении смещения -30 В (а, б); импульсном смещении -30 В (в, г); импульсном смещении -55 В (д, е).

При увеличении импульсного смещения до -55 В, как и в предыдущем случае, происходит формирование достаточно плотной и однородной структуры покрытия, что видно из изображения микроструктуры поперечного излома покрытия на рисунке 3.16 (д). Но при таком значении напряжения смещения на поверхности были обнаружены небольшие участки,

где произошло отслоение покрытия от подложки (рисунок 3.16 (е)). Скорее всего, отслаивание в данном случае является следствием увеличившихся внутренних напряжений в пленке.

На рисунке 3.17 приведены дифракционные картины пленок  $ZrO_2:Y_2O_3$  электролита, осажденных без подачи на подложку напряжения смещения (1) и при подаче отрицательного импульсного напряжения смещения амплитудой 30 В (2). В обоих случаях были обнаружены рефлексы кубического диоксида циркония и металлического Ni. Рефлексов моноклинной или тетрагональной фазы обнаружено не было. При этом было отмечено уширение рефлексов при осаждении покрытия с подачей отрицательного импульсного смещения на подложку (рисунок 3.17 (2)), свидетельствующее об уменьшении размера областей когерентного рассеяния в результате более интенсивной ионной бомбардировки растущего покрытия.

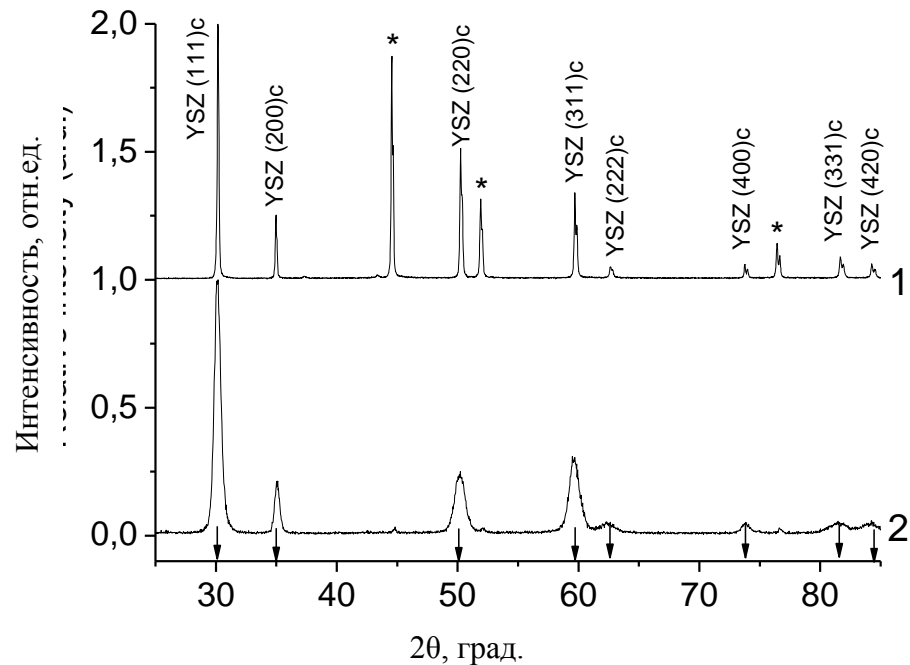


Рисунок 3.17 – Дифракционные картины  $ZrO_2:Y_2O_3$  пленок, осажденных в режиме импульсного биполярного магнетронного распыления на пористые аноды NIMTE: 1 – без напряжения смещения подложки; 2 – при подаче импульсного напряжения смещения -30 В на подложку. Для сравнения показаны индексы Миллера и положения рефлексов эталонного образца 8 мол.%  $Y_2O_3-ZrO_2$  с кубической структурой флюорита (база данных ICDD, запись # 030-1468).

Ионная бомбардировка, как показано, в том числе, и в [182], увеличивает скорость нуклеации и плотность пленки, уменьшает среднее значение размера зерна, подавляет

формирование столбчатой структуры, позволяет контролировать плотность дефектов в покрытии.

Пленка YSZ электролита, осажденная на подложку, к которой прикладывалось смещение, имеет меньший размер зерна по сравнению с пленкой, полученной на подложке, находящейся под плавающим потенциалом. Скорее всего, это связано с формированием большего количества центров нуклеации пленки в результате увеличенной ионной бомбардировки.

Таким образом, полученные результаты показали, что при биполярном питании магнетрона нагрев подложки до температуры 500°C, как и прикладываемое к ней импульсное смещение (около -30 В), приводят к существенному улучшению микроструктуры осаждаемого покрытия и улучшению адгезии между подложкой и пленкой. Для технологий промышленного масштаба предпочтительнее осуществлять питание магнетрона асимметричными биполярными импульсами. Такой режим позволяет при большей скорости осаждения формировать покрытия с требуемыми структурными свойствами.

В режиме импульсного биполярного питания магнетрона также было изучено влияние типа анодной подложки, в частности ее пористости и размера пор, на структурные характеристики осаждаемого YSZ покрытия.

На рисунке 3.18 приведена рентгеновская дифрактограмма пленки  $ZrO_2:Y_2O_3$  электролита, полученной в режиме биполярного импульсного магнетронного распыления на восстановленном аноде ESL ElectroScience, предварительно нагретом до 500°C и находящемся под плавающим потенциалом. Полученное покрытие представлено, в основном, кубической фазой диоксида циркония. Рефлексы моноклинной или тетрагональной фаз обнаружены не были.

Структура полученного покрытия представлена на рисунке 3.19. Видно, что даже на достаточно крупнопористой подложке с помощью биполярного питания магнетрона можно получить довольно плотную структуру пленки и хороший контакт между подложкой и покрытием, хотя столбчатая структура покрытия не была полностью устранена, в отличие от покрытия, сформированного на мелкопористой поверхности невосстановленного анода фирмы NIMTE (рисунки 3.15 и 3.16, Глава 3).



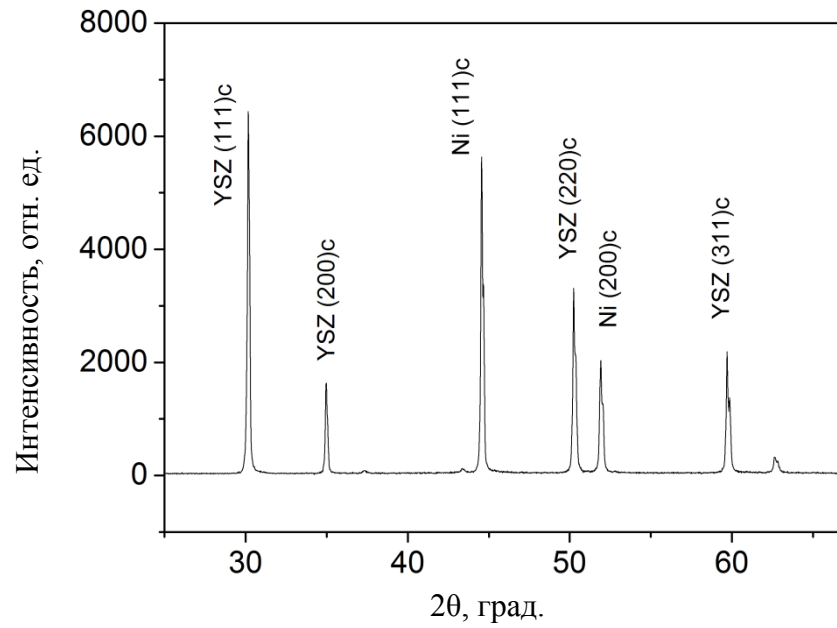


Рисунок 3.18 – Рентгеновская дифрактограмма пленки  $ZrO_2:Y_2O_3$ , полученной при биполярном импульсном магнетронном распылении ( $f = 80$  кГц) на восстановленном аноде ESL ElectroScience.

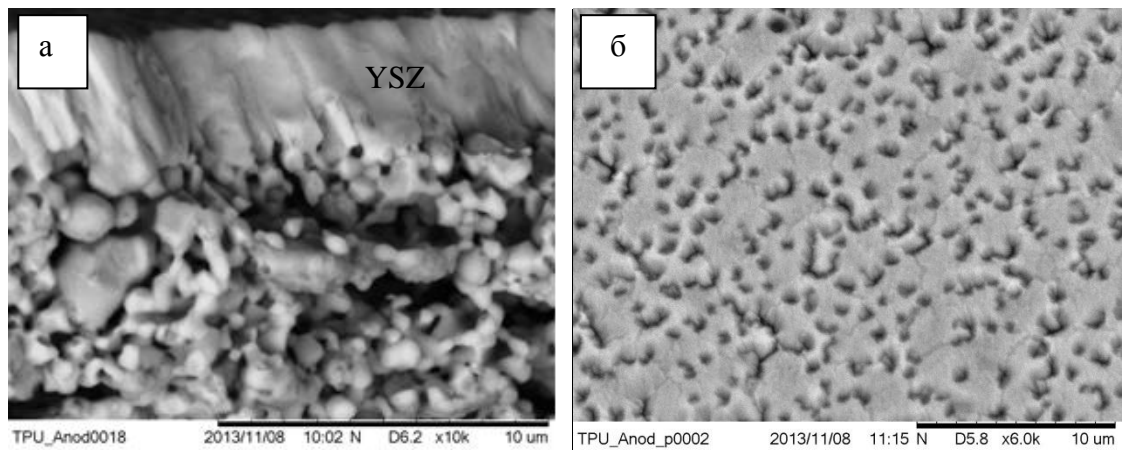


Рисунок 3.19 – Изображение поперечного сечения и поверхности пленки  $ZrO_2:Y_2O_3$ , осажденной на восстановленный пористый анод ESL ElectroScience в импульсном биполярном режиме магнетронного распыления (сканирующая электронная микроскопия).

### 3.3.3. Влияние высокотемпературного отжига $ZrO_2:Y_2O_3$ электролита, осаждаемого методом магнетронного распыления на электрохимические характеристики топливных ячеек

В главе 1 отмечалось, что такой дополнительный технологический процесс, как высокотемпературный отжиг пленок  $ZrO_2:Y_2O_3$  электролита, часто используется для увеличения плотности покрытия, улучшения его кристаллической структуры (трансформации тетрагональной и моноклинной фаз в кубическую). Для исследования влияния этого вида обработки на свойства пленок  $ZrO_2:Y_2O_3$  часть образцов, для которых YSZ электролит был получен в режиме импульсного среднечастотного распыления при частоте 50 кГц на основе NiO/YSZ анодов диаметром 20 мм, спеченных из шликерной ленты производства фирмы ESL ElectroScience (рисунок 3.8, Глава 3), была отожжена в воздушной атмосфере при температуре 1150°C в течение 2 ч.

На рисунке 3.20 приведена микроструктура поперечного сечения топливной ячейки с YSZ электролитом толщиной около 9 мкм после его высокотемпературного отжига. Видно, что в данном случае электролит визуально более плотный, по сравнению с неотожженным аналогом (рисунок 3.8, Глава 3), без ярко выраженной столбчатой структуры. Величина газопроницаемости образца после отжига составила  $0,98 \times 10^{-7}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па.

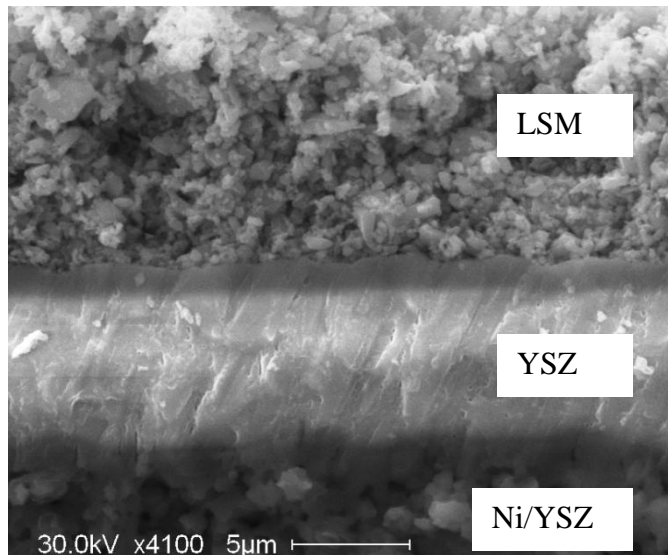


Рисунок 3.20 – Изображение поперечного сечения топливной ячейки с отожженным  $ZrO_2:Y_2O_3$  электролитом и LSM катодом на базе анода ESL ElectroScience.

Для выяснения изменений, произошедших в электролите после отжига, был проведен рентгеноструктурный анализ  $ZrO_2:Y_2O_3$  пленок до и после их термообработки. На рисунке 3.21



и в таблице 3.1 приведены дифракционные картины и результаты рентгеноструктурного анализа этих пленок, соответственно.

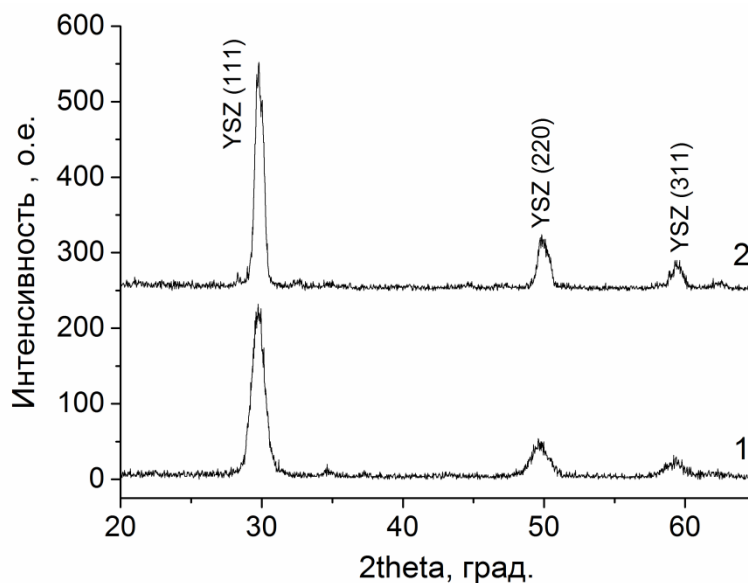


Рисунок 3.21 – Дифракционные картины пленок  $ZrO_2:Y_2O_3$  электролита, осажденных методом магнетронного распыления на пористые аноды ТОТЭ: 1 – покрытие сразу после осаждения; 2 – покрытие после отжига при  $1150^\circ C$ , 2 ч (2).

Из приведенных данных видно, что в результате высокотемпературного отжига произошло увеличение размера области когерентного рассеяния (с 11 до 16 нм) формируемого покрытия и уменьшение (в 3 раза) уровня внутренних упругих микронапряжений  $\Delta d/d$ . Кроме того, рентгеноструктурный анализ показал наличие чисто кубической фазы в покрытии, прошедшем высокотемпературную обработку, в то время как для не отожженного покрытия кроме кубической было обнаружено некоторое количество тетрагональной фазы.

Таблица 3.1

**Результаты рентгеноструктурного анализа  $ZrO_2:Y_2O_3$  пленок до и после отжига при температуре  $1150^\circ C$  в воздушной атмосфере.**

Образец	Параметры решетки, Å	Размеры ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
Исходный (до отжига) (рисунок 3.8, Глава 3)	$a = 5,1610$	11	5,7
После отжига при $1150^\circ C$ (рисунок 3.20, Глава 3)	$a = 5,1357$	16	1,7

где ОКР – величина области когерентного рассеяния;  $\Delta d/d$  – величина упругих микронапряжений второго рода.

На базе образца с отожженным YSZ электролитом толщиной 9 мкм путем нанесения катодной пасты LSM была сформирована и испытана единичная топливная ячейка. Результаты исследования вольтамперных характеристик такой топливной ячейки представлены на рисунке 3.22.

Напряжение разомкнутой цепи топливной ячейки в зависимости от температуры составляло 650–900 мВ. Низкие значения напряжения разомкнутой цепи могут быть результатом недостаточной газоплотности электролита. Однако значения максимальной плотности мощности, полученные для ячейки с отожженным электролитом, при прочих равных условиях, почти в 2 раза превышают аналогичные значения, полученные для ТЯ с неотожженным электролитом и составляют 690, 350 и 110 мВт/см<sup>2</sup> при температуре 800, 700 и 600°С, соответственно. Можно предположить, что увеличение мощности топливной ячейки после отжига электролита связано с улучшением стехиометрии YSZ электролита, а также со снижением омических потерь в ячейке, которое, в свою очередь, связано с увеличением размера зерна твердого электролита и улучшением его кристалличности. Увеличение размера зерна уменьшает плотность границ зерен в материале, что в свою очередь приводит к увеличению ионной проводимости материала, поскольку известно, что ионная проводимость через границы зерен в проводниках оксидных ионов на несколько порядков ниже, чем объемная проводимость [183]. Снижение микронапряжений в электролите должно уменьшить вероятность его растрескивания в процессе термоциклирования ячейки.

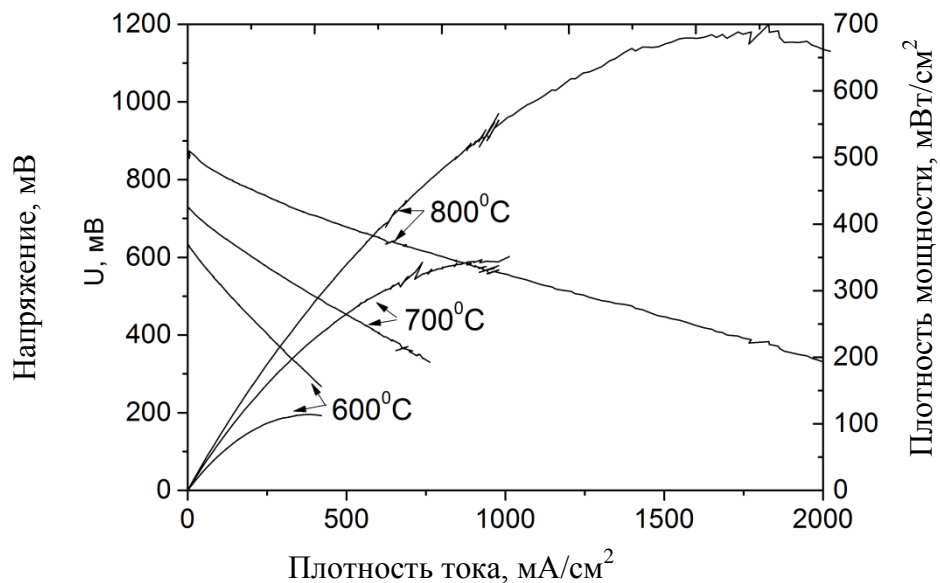


Рисунок 3.22 – Вольт-амперные и мощностные характеристики топливной ячейки с YSZ электролитом толщиной 9 мкм, отожженным при температуре 1150°С: расход водорода 40 мл/мин, воздуха – 150 мл/мин.

### 3.3.4. Влияние анода и материала катода на электрохимические характеристики топливных ячеек с электролитом, осаждаемым методом магнетронного распыления

Как упоминалось ранее, повышение удельных характеристик топливной ячейки возможно за счет использования более эффективного и каталитически активного при температурах 800°C и ниже катодного материала. Таким, например, является катодный материал на основе кобальтита  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF), известный как наиболее перспективный материал для среднетемпературных ТОТЭ [184, 185].

С целью выявления влияния катодного материала и используемого анода на характеристики ТОТЭ была изготовлена и испытана единичная топливная ячейка (ТЯ № БП1) с YSZ электролитом толщиной 6,5 мкм, осажденным в импульсном биполярном режиме магнетронного распыления на нагретую до 500°C анодную подложку фирмы NIMTE (Китай). После осаждения электролит был отожжен в воздушной атмосфере при 1150°C в течение 2 ч. Формирование катодного слоя ТОТЭ осуществлялось методом трафаретной печати путем нанесения пасты  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3/\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_2$  (LSCF/CGO, CERA-FC Co, Корея) на поверхность напыленного YSZ электролита. Для проведения сравнительного анализа единичная топливная ячейка с LSM катодом (ТЯ № БП2) была изготовлена на базе образца с YSZ электролитом, сформированным в импульсном биполярном режиме магнетронного распыления на восстановленном пористом аноде ESL ElectroScience (рис. 3.19, Глава 3). Как и во всех предыдущих экспериментах спекание катодного слоя происходило при первом включении топливной ячейки при температуре 800°C в течении 1 часа. Площадь катода составляла 1 см<sup>2</sup>.

Изображение микроструктуры поперечного излома ТЯ № БП1 после ее испытания приведено на рисунке 3.23. Видно, что пленка YSZ электролита имеет однородную и плотную структуру. Наличие дефектов в виде трещин, расслаиваний и др., как и столбчатой структуры, не наблюдалось. Покрытие имело хороший контакт с анодом.

Вольтамперные и мощностные характеристики топливных ячеек ТЯ № БП1 и ТЯ № БП2 представлены на рисунке 3.24. Ранее отмечалось, что импульсное биполярное питание магнетронной распылительной системы позволяет формировать плотные однородные покрытия с кубической структурой даже без проведения дополнительного высокотемпературного отжига напыленного слоя. Формирование плотной структуры YSZ покрытия подтверждается измеренными значениями напряжения разомкнутой цепи, которые для ТЯ № БП2 составили 1–1,1 В при рабочих температурах 800–600°C, что близко к теоретическому значению НРЦ 1,01 В [39]. Полученные при температурах 800, 700 и 600°C значения максимальной плотности мощности составили 610, 320 и 130 мВт/см<sup>2</sup>, соответственно. Полученные значения во всем

диапазоне рабочих температур соизмеримы со значениями максимальной плотности мощности, полученными для ТЯ с YSZ электролитом, напыленным в импульсном среднечастотном режиме магнетронного распыления и отожженном при 1150°C в течение 2 часов (рис. 3.20 и 3.22, Глава 3) и почти в 2 раза при рабочей температуре 800°C и в 3 раза при рабочей температуре 700°C превышают значения максимальной плотности мощности топливной ячейки с YSZ электролитом, напыленным в импульсном среднечастотном режиме (без отжига, рис. 3.8 и 3.9, Глава 3).

Использование в качестве несущей основы мелкопористого анода фирмы NIMTE (Китай) в комбинации с отжигом напыленного покрытия при 1150°C позволило сформировать достаточно газоплотное покрытие, о чем свидетельствуют значения напряжения разомкнутой цепи, полученные в ходе испытания ячейки ТОТЭ. НРЦ в диапазоне температур 800–600°C изменялось от 1,113 до 1,154 В. Как можно видеть из приведенных графиков, замена несущего анода, отжиг сформированного YSZ покрытия и использование LSCF/CGO катода позволили существенно улучшить удельные характеристики топливной ячейки. Максимальные значения плотности мощности, полученные при температурах 600, 700 и 800°C, составили 209, 640 и 1070 мВт/см<sup>2</sup>, соответственно.

Одной из основных причин ограничивающих долговременную стабильную работу ТОТЭ с несущим анодом на основе Ni является стойкость последнего к воздействию окислительно-восстановительной атмосферы (редокс-циклированию). Как известно, при высокой температуре никель не устойчив к окислению в воздухе. Изменение объема никеля в результате последовательных процессов его окисления и восстановления может привести к механическому разрушению не только самого анода, но и слоя электролита сформированного на его основе [186].

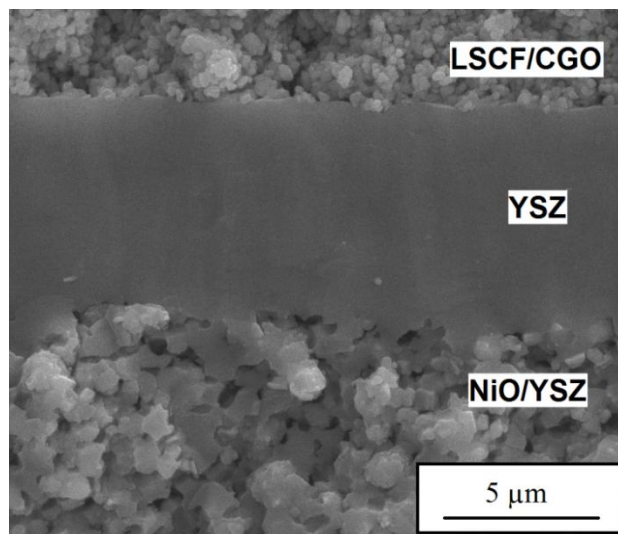


Рисунок 3.23 – Изображение поперечного сечения топливной ячейки с отожженным  $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$  электролитом и LSCF/CGO катодом на базе анода NIMTE.

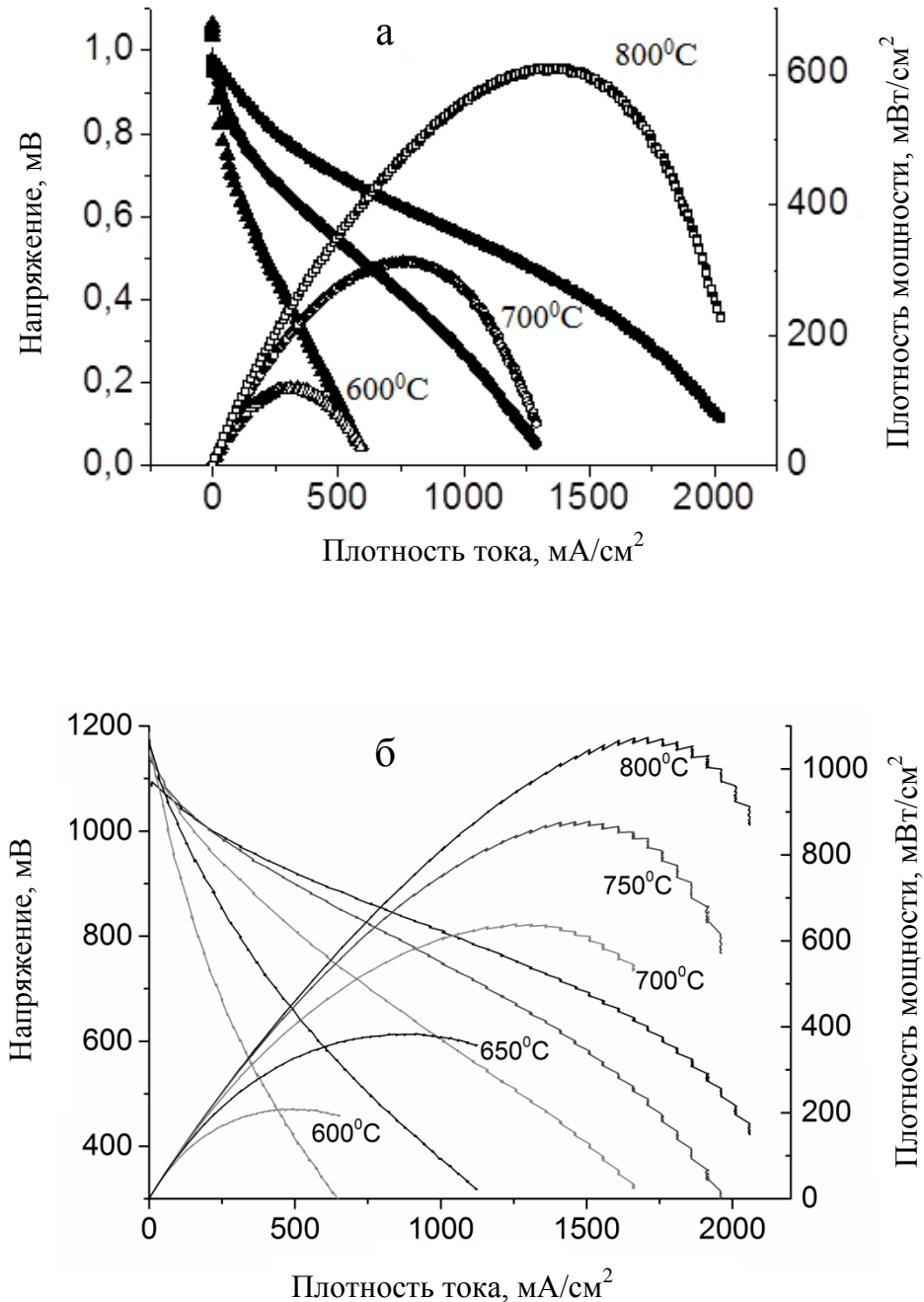


Рисунок 3.24 – Вольт-амперные и мощностные характеристики топливных ячеек: (а) – ТЯ № БП2; (б) – ТЯ № БП1. Расход H<sub>2</sub> - 110 мл/мин, воздуха - 375 мл/мин.

Разрушение электролита, в свою очередь, приведет к смешиванию реагентов (топлива и окислителя), снижению эффективности ТОТЭ и быстрому выходу его из строя. Поэтому топливная ячейка, микроструктура и вольтамперные характеристики для которой приведены выше (рисунки 3.23 и 3.24), была испытана на стойкость к редокс-циклированию. В процессе эксперимента осуществлялось частичное окисление анода при температуре 750°C. Частичное окисление анода происходило в течение 20 минут после резкого прекращения подачи водорода.

За это время напряжение разомкнутой цепи ТЯ снижалось до 680–705 мВ в результате того, что в анодном пространстве происходила частичная замена водорода воздухом. Затем, в течение 10 минут возобновлялась подача водорода до начальных расходов, после чего еще 20 минут анод вновь восстанавливался. Подача окислителя (воздуха) на катодную сторону в процессе эксперимента не прерывалась. Всего было проведено 10 циклов окисления с последующим восстановлением анода. После каждого цикла окисления – восстановления фиксировалось значение напряжения разомкнутой цепи ячейки и измерялась ее максимальная удельная мощность. На рис. 3.25 приведена диаграмма, отображающая изменение величины напряжения разомкнутой цепи и максимальной плотности мощности ТЯ после каждого из 10 редокс-циклов.

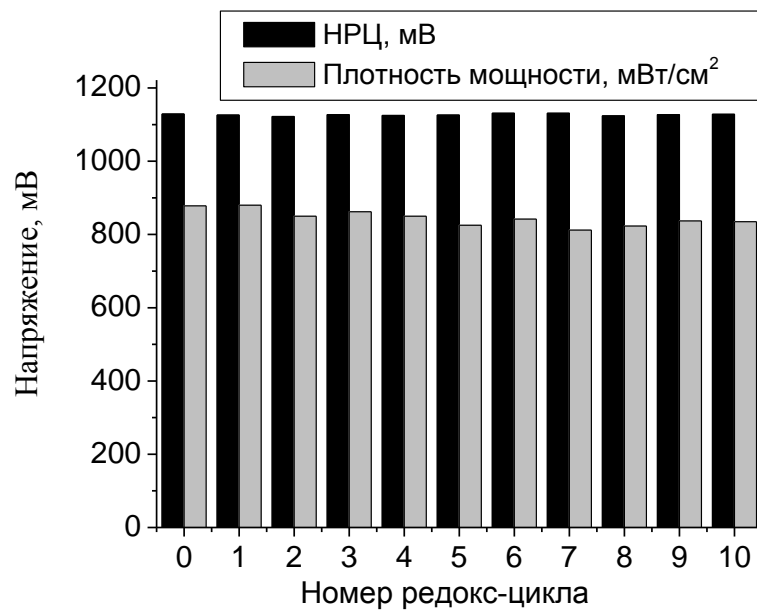


Рисунок 3.25 – Изменение напряжения разомкнутой цепи и плотности мощности топливной ячейки с несущим анодом (NIMTE, Китай), YSZ электролитом, отожженным при 1150°C и LSCF/CGO катодом в процессе ее редокс-циклирования при 750°C (количество редокс-циклов 10).

Из приведенной диаграммы видно, что начальные значения НРЦ и удельной мощности при 750°C составляли 1,129 В и 878 мВт/см<sup>2</sup>, соответственно. Падения значения НРЦ даже после 10 редокс-циклов не наблюдалось, что может свидетельствовать о сохранении целостности тонкопленочного электролита. Что касается величины максимальной удельной мощности, то после первого редокс-цикла было отмечено небольшое увеличение плотности мощности с 878 до 900 мВт/см<sup>2</sup>. После последующих циклов, как видно из приведенной диаграммы, ее значения хоть и колебались, но имели близкие значения. В целом можно сказать, что падение величины плотности мощности в результате 10 редокс-циклов составило не более

4%. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в режиме частичного окисления анода топливная ячейка продемонстрировала стабильную работу.

Для данной топливной ячейки также была измерена адгезионная прочность пленки  $ZrO_2:Y_2O_3$  к анодной подложке производства NIMTE на приборе Micro-Scratch Tester MST-S-AX-0000. Адгезия электролита к аноду является важным параметром, без которого не достижима высокая термостойкость топливных ячеек и стойкость к воздействию окислительно-восстановительной атмосферы. Была определена критическая нагрузка, при которой покрытие отслаивается от подложки. Как следует из результатов адгезионных испытаний образцов, покрытие  $ZrO_2:Y_2O_3$  начинает отслаиваться при нагрузке 16-18 Н. На рисунке 3.26 приведены изображения царапин, полученных с помощью оптического микроскопа при нагрузке в 11 и 18 Н. Полученные значения критической нагрузки, при которой происходит отслаивание пленки, говорят о хорошем сцеплении пленки с подложкой. Например, в работе [187] критическая нагрузка, при которой произошло отслаивание  $ZrO_2$  покрытия от Zr подложки, составила всего 6,27 Н (измерения проводились на таком же приборе).

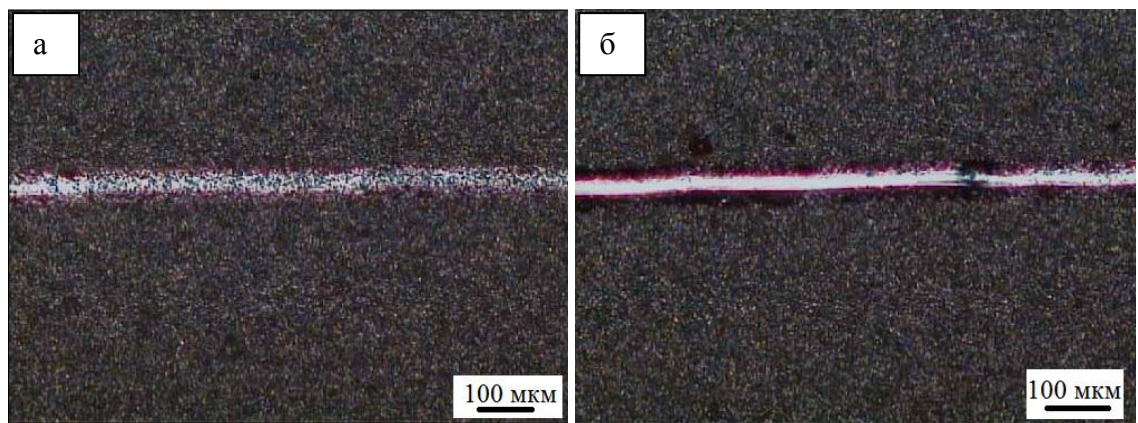


Рисунок 3.26 – Фотографии царапин анода NIMTE с пленкой  $ZrO_2:Y_2O_3$  после адгезионных испытаний: а) при нагрузке 11 Н, б) при критической нагрузке 18 Н.

### 3.3.5. Сопоставление результатов, полученных в данной работе, с мировым уровнем

В данном разделе проведено сравнение результатов представленных в Главе 3 настоящей диссертационной работы с мировым уровнем. Анализируемые данные сведены в таблицу 3.2.

Из приведенных в таблице данных видно, что значения плотности мощности, достигнутые на единичных топливных ячейках малой площади (от 1 до 4  $cm^2$ ) с тонкопленочным YSZ электролитом, сильно различаются. Характеристики топливной ячейки зависят не только от метода ее изготовления, в частности метода изготовления слоя электролита, но и от типа используемого катодного материала. Причем выбор последнего

оказывает существенное влияние на эффективность ТОГЭ в целом. Наибольшие мощности достигаются при использовании композитных катодов [127, 188–190]. Композитные катодные материалы значительно повышают эффективность электродов за счет увеличения площади трехфазной границы катода. Видно, что как при использовании LSM катода ( $P_{\max} = 690 \text{ мВт/см}^2$ ,  $800^\circ\text{C}$  [157]), так и при использовании композитного LSCF/CGO катода ( $P_{\max} = 1070 \text{ мВт/см}^2$ ,  $800^\circ\text{C}$  [158]), результаты, полученные в данной работе, близки к лучшим характеристикам, приведенным в литературе, и часто превышают их.

Несмотря на отличия методов формирования и условий испытания топливных ячеек, используемых катодных материалов, данные, приведенные в таблице 3.2, показывают, что полученные в настоящей работе значения плотности мощности соответствуют лучшим мировым достижениям для топливных элементов планарного типа. И это несмотря на то, что оптимизация структуры, размера частиц и температуры спекания катодного слоя не являлись целью данной работы и, соответственно, не проводились.

Таблица 3.2

**Сравнение мощности топливных ячеек малой площади (от 1 до 4 см<sup>2</sup>) с несущим NiO-YSZ анодом и тонкопленочным YSZ электролитом.**

Метод осаждения электролита	Толщина YSZ электролита	Материал катода	Плотность мощности при $800^\circ\text{C}$ , мВт/см <sup>2</sup>	источник
Химическое осаждение из газовой фазы металлоорганических соединений	6–10 мкм	ScCeSZ/LSM + LSM	1190	[127]
Электронно-лучевое осаждение из паровой фазы (EB-PVD)	8 мкм	LSM	760	[190]
Трафаретная печать	6,8 мкм	LSM-ESB	860 (при $700^\circ\text{C}$ )	[191]
Электрофоретическое осаждение	17 мкм	LSCF	402	[187]
DC магнетронное распыление	10 мкм + отжиг	LSM	600	[192]
DC магнетронное распыление	5 мкм + отжиг	LSM	239	[193]
Импульсное (50 кГц) магнетронное распыление (pulsed DC)	6.2 мкм	LSC	660	[188]
Импульсное магнетронное распыление	10 мкм + отжиг	LSM–YSZ	910	[189]
Импульсное биполярное магнетронное распыление	4 мкм	LSM	610	[157]
Импульсное биполярное магнетронное распыление	6,5 мкм + отжиг	LSCF/GDC	1070	[158]



### 3.3.6. Масштабирование метода биполярного импульсного магнетронного распыления на подложки большей площади

На основе результатов, представленных в данной главе, было проведено масштабирование разработанного способа формирования тонкопленочного YSZ электролита на несущем аноде на подложки большего размера. В качестве подложек были использованы коммерческие NiO/YSZ анодные пластины производства фирмы SOFCMAN, Китай. Они представляли собой пластины размером  $100 \times 100 \text{ мм}^2$  и толщиной 400 мкм, из которых вырезались подложки требуемого размера. Данные анодные пластины имели структурные параметры, аналогичные тем, которые были у используемых ранее анодов фирмы NIMTE, Китай. Для формирования тонкопленочного YSZ электролита использовались подложки размером  $50 \times 50 \text{ мм}^2$ . Распыление  $Zr_{0.86}Y_{0.14}$  мишени осуществлялось при использовании импульсного биполярного источника питания на частоте 80 кГц с длительностью положительного импульса напряжения 4 мкс. Средняя мощность разряда составляла 2 кВт, расстояние между мишенью магнетрона и подложкой было 80 мм. Мишень магнетрона имела диаметр 100 мм. Предварительно подложки нагревались до температуры  $300^\circ\text{C}$ . Такая же температура поддерживалась в процессе осаждения YSZ покрытий. После напыления образцы с электролитом отжигались в воздушной атмосфере при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течении 2 часов.

Катодный слой наносили методом трафаретной печати с использованием пасты  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_3$  (LSCF-CGO, CERA-FC Co., Южная Корея). Катодный слой предварительно высушивался при температуре  $100^\circ\text{C}$ , а затем спекался при рабочей температуре ячейки в процессе её первого включения. В качестве рабочей была выбрана температура  $750^\circ\text{C}$ . Рабочая площадь ячейки (площадь катода) составляла  $12 \text{ см}^2$ .

Исследование электрохимических характеристик топливных ячеек проводилось на испытательном стенде, описание которого дано в п. 2.3 Главы 2. Испытательный стенд оснащен высокотемпературной печью, системами подачи топлива (азотно-водородной смеси) и окислителя (осушенного воздуха), а также электронной нагрузкой (АТН-8180, ООО «АКТАКОМ», Россия). Токовые коллекторы с шириной и глубиной газовых каналов 1,6 и 0,8 мм, соответственно, были изготовлены из коррозионностойкой нержавеющей стали SS430. В качестве уплотнения использовалась стекловуаль M524-C114 с температурой плавления около  $600^\circ\text{C}$ . Внешний вид топливной ячейки размером  $50 \times 50 \text{ мм}^2$  с YSZ электролитом и нанесенным на его поверхность катодным слоем, а также внешний вид токосъемной пластины представлены на рисунке 3.27.

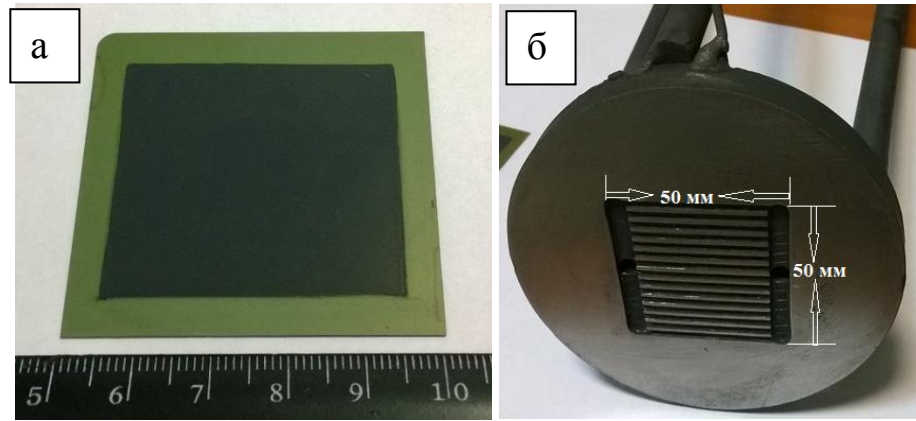


Рисунок 3.27 – Внешний вид топливной ячейки ТОТЭ размером  $50 \times 50 \text{ мм}^2$  (а) и токового коллектора из стали SS430 (б).

После установки в испытательный стенд образцы нагревались до температуры  $800^\circ\text{C}$  со скоростью  $250^\circ\text{C}/\text{ч}$  при подаче в анодную полость азота с расходом 400 мл/мин. Затем азот заменяли на водород с расходом 300 мл/мин, а на катодную сторону подавали осушенный воздух с расходом 600 мл/мин, и в течение 2 часов происходило восстановление анода.

На рисунке 3.28 представлена микроструктура поверхности YSZ электролита и приведен его химический состав, определенный с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Для используемого состава мишени было рассчитано, что полностью стехиометрическое покрытие теоретически должно иметь состав 28,77 ат.% Zr, 5,48 ат.% Y и 65,75 ат.% O. Химический анализ показал, что состав полученного покрытия близок к стехиометрическому (рисунок 3.28 (б)).

На рисунке 3.29 приведено изображение микроструктуры поперечного излома топливной ячейки  $50 \times 50 \text{ мм}^2$  в разном увеличении.

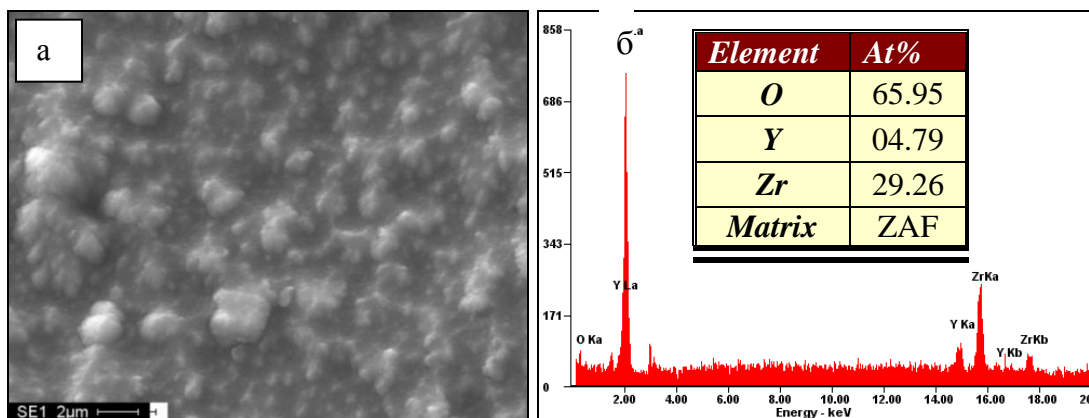


Рисунок 3.28 – СЭМ изображение поверхности (а) и энергодисперсионный рентгеновский спектр (б) YSZ электролита топливной ячейки ТОТЭ размером  $50 \times 50 \text{ мм}^2$ .

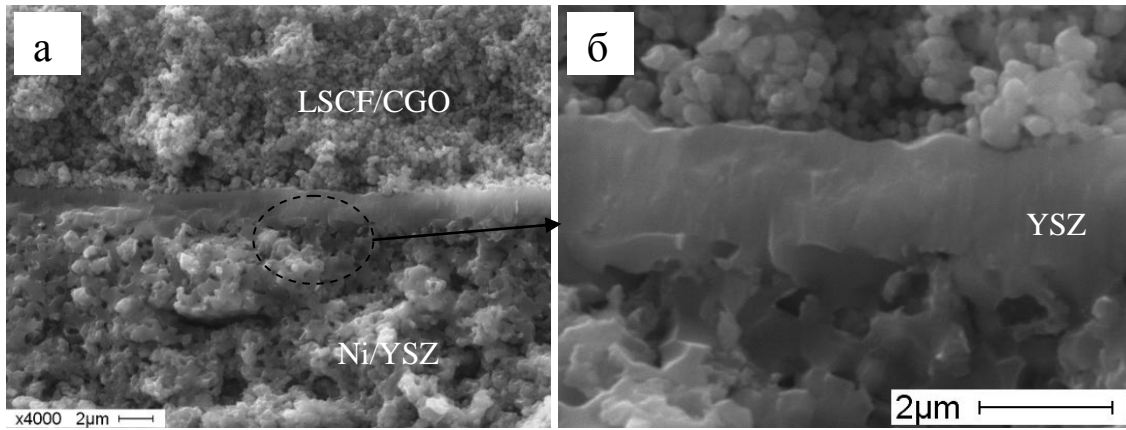


Рисунок 3.29 – Изображение поперечного сечения ячейки ТОТЭ размером  $50 \times 50 \text{ мм}^2$ .

Видно, что пленка электролита толщиной всего около 2 мкм представляет собой плотный однородный слой без дефектов и столбчатой структуры. Виден хороший контакт пленки электролита как с анодом, так и катодным слоем. На поверхности осажденного электролита дефектов в виде не до конца закрывшихся пор или трещин обнаружено не было (рисунок 3.28 (а)).

Результаты измерения вольтамперных характеристик топливной ячейки размером  $50 \times 50 \text{ мм}^2$  при температуре  $750^\circ\text{C}$  представлены на рисунке 3.30. Напряжение разомкнутой цепи равнялось 1,04 В. Максимальная мощность генерируемая ячейкой составила 6,75 Вт, или, в пересчете на единицу площади,  $560 \text{ мВт/см}^2$ . Мощность генерируемая топливной ячейкой при напряжении 0,7 В была 5,5 Вт. Полученное значение максимальной удельной мощности примерно в 2 раза меньше, чем у топливной ячейки диаметром 20 мм (рисунок 3.24). Эквивалентное удельное электрическое сопротивление (area specific resistance, ASR) единичной ячейки ТОТЭ размером  $50 \times 50 \text{ мм}^2$ , измеренное на линейном участке ВАХ, равнялось  $0,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ , что существенно больше ASR топливной ячейки диаметром 20 мм ( $0,22 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ). Такая разница в значениях ASR вызвана различием омического сопротивления на границе катод/токосъем. Известно, что материал и конфигурация токосъема, особенно на катодной стороне, оказывают существенное влияние на характеристики ТОТЭ [194]. В случае топливной ячейки размером  $50 \times 50 \text{ мм}^2$  использовались токосъемы из нержавеющей стали, как это обычно делается в стеках ТОТЭ, в то время как токосъем при исследовании топливной ячейки диаметром 20 мм осуществлялся с использованием серебряной сетки и платиновых проводов. Кроме того, токосъемы из нержавеющей стали с катодной стороны не были защищены от окисления оксидным проводящим покрытием, что неизбежно приводило к увеличению сопротивления.

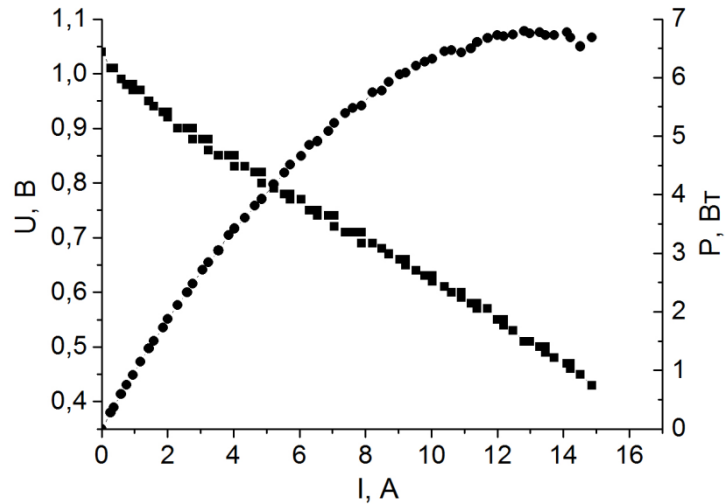


Рисунок 3.30 – Вольт-амперная и мощностная характеристика топливной ячейки размером  $50 \times 50 \text{ мм}^2$  с несущим анодом производства SOFCMAN, YSZ электролитом, отожженным при температуре  $1150^\circ\text{C}$ , LSCF/CGO катодом. Температура  $750^\circ\text{C}$ .

Расход  $\text{H}_2$  - 1 л/мин, воздуха - 2 л/мин.

В работе [127] была отмечена даже 4-х кратная разница между плотностью мощности единичных топливных ячейках с Pt токосъемами ( $1190 \text{ мВт/см}^2$  при температуре  $800^\circ\text{C}$ ), и плотностью мощности ячеек в составе батареи ТОТЭ с токосъемами из жаростойкой стали 15X28 ( $277 \text{ мВт/см}^2$ ). Авторы работы [127] делают вывод, что увеличение сопротивления в батарее ТОТЭ связано с катодной областью, где осуществляется контакт между электродом и биполярной пластиной в окислительной атмосфере.

Электрохимические характеристики, полученные в настоящей работе для единичных ячеек ТОТЭ размером  $50 \times 50 \text{ мм}^2$ , были сопоставлены с мировыми достижениями, которые демонстрируются для планарных топливных ячеек с несущим анодом площадью  $25\text{--}100 \text{ см}^2$ . Результаты сравнения приведены в Таблице 3.3. Приведенные ячейки отличаются методом изготовления слоя электролита.

Не останавливаясь на достоинствах и недостатках каждого метода, можно выделить основные выводы из проведенного анализа данных.

Во-первых, очевидно стремление использовать многослойные или композитные катоды типа LSM/YSZ, LSM/ScCeSZ, LSM/GDC или катоды типа  $\text{LaSrFeCoO}_3$  и  $\text{LaSrFeNiO}_3$  для того, чтобы получить более развитую трехфазную границу на воздушной стороне элемента и за счет использования более эффективных катодных материалов повысить характеристики ТОТЭ.

**Обзор характеристик единичных топливных ячеек с несущим Ni/YSZ анодом площадью 25–100 см<sup>2</sup> и YSZ электролитом.**

Изготовитель	Материалы и метод изготовления электролита ячейки ТОТЭ: анод/электролит/катод	Удельная мощность, (рабочая температура)
Данная диссертационная работа	Ni-YSZ/YSZ (2–4 мкм, магнетронное распыление)/LSCF-CGO  Размер ячейки 50×50 мм <sup>2</sup>	560 мВт/см <sup>2</sup> (750°С)
Институт теплофизики СО РАН, Новосибирск, [127]	Ni-YSZ/YSZ (7–10 мкм, метод MOCVD)/LSM-ScCeSZ + LSM (двухслойный)  Диаметр ячейки 46 мм	277 мВт/см <sup>2</sup> (800°С)
Korea Institute of Science and Technology, [195]	Ni-YSZ/YSZ (8–10 мкм, трафаретная печать)/ (LSM/YSZ + LSM) + (La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> ) <sub>0.95</sub> CoO <sub>3</sub> (многослойный)  Размер ячейки 100×100 мм <sup>2</sup>	560 мВт/см <sup>2</sup> (800°С)
Ceramic Fuel Cells Limited, Австралия, [192]	Ni-YSZ/YSZ (10 мкм, магнетронное распыление)/ LSM  Размер ячейки 50×50 мм <sup>2</sup>	300 мВт/см <sup>2</sup> (800°С)

Во-вторых, максимальные удельные характеристики топливной ячейки сильно зависят от того, насколько измерительный узел (вид токосъемов, контактных паст и т.п.) приближен к реальным условиям работы топливной ячейки в составе батареи топливных элементов, о чем уже упоминалось выше. Очевидно, что при исследовании малоразмерных топливных ячеек и при использовании Pt токосъемов удельные характеристики элементов будут выше, поскольку облегчается сбор тока с электродов и уменьшаются контактные сопротивления электрод – токосъем. Поэтому плотности мощности, измеренные с применением Pt токосъемов находятся в диапазоне от 450 до 920 мВт/см<sup>2</sup> при температуре 800°С, а измеренные в условиях, приближенных к реальным в составе батареи элементов, находятся диапазоне от 277 до 560 мВт/см<sup>2</sup>. Следует отметить, что с увеличением площади топливной ячейки большую роль начинает играть форма и размер газораспределительных каналов биполярных пластинах (интерконнекторов). В случае неоптимального газораспределения будут возникать области с повышенной и пониженной концентрацией топлива, поскольку состав топливной смеси существенно меняется по ходу потока, влияя на скорости электрохимических реакций и распределение тока по площади ТОТЭ. Поэтому существуют резервы на пути дальнейшей

оптимизации конструкции биполярных пластин (газораспределительных каналов), а также способов осуществления надежных контактов между катодом и токосъемами, что позволит минимизировать потери и существенно повысить характеристики ТОТЭ.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что характеристики изготовленной топливной ячейки ТОТЭ размером  $50 \times 50$  мм<sup>2</sup> с несущим анодом и тонкопленочным YSZ электролитом не уступают лучшим мировым аналогам и имеют перспективы для дальнейшего улучшения. Результаты, представленные в данном разделе, доказывают, что метод реактивного магнетронного распыления позволяет формировать высококачественный тонкопленочный YSZ электролит твердооксидного топливного элемента на подложках большой площади.

### Выводы по Главе 3

1. Исследован процесс формирования покрытий  $ZrO_2:Y_2O_3$  в DC, импульсном униполярном и биполярном режимах работы магнетронной распылительной системы. Показано, что для реактивного магнетронного осаждения  $ZrO_2:Y_2O_3$  пленок предпочтительнее использовать импульсный режим работы магнетронной распылительной системы, основными преимуществами которого являются более стабильная работа магнетрона без дугообразования на катоде и, как следствие, полное отсутствие капельной фракции на поверхности наносимых покрытий.

2. Показана возможность увеличения скорости осаждения пленок  $ZrO_2:Y_2O_3$  до 12 мкм/ч, при осаждении покрытий в переходном режиме импульсного биполярного магнетронного распыления при расходе кислорода 35–40 мл/мин, с частотой 80 кГц, длительностью положительного импульса 4 мкс, амплитудой 15 % от номинального отрицательного напряжения, при мощности разряда 2 кВт. Такая скорость осаждения составляет примерно 70% от скорости нанесения металлического покрытия. Это обусловлено как интенсивным распылением оксидной пленки, образующейся на поверхности распыляемой мишени при работе в кислородсодержащей атмосфере, так и уменьшением дугообразования на распыляемой мишени. Кроме того, биполярное питание приводит к формированию более плотных и однородных по структуре  $ZrO_2:Y_2O_3$  покрытий на пористых подложках.

3. Изучено влияние таких параметров как температура и характеристики подложки на структуру наносимых  $ZrO_2:Y_2O_3$  покрытий. Показано, что микроструктура поверхности пористой подложки является одним из важнейших факторов, определяющих качество тонкопленочного электролита, наносимого методом распыления в вакууме. Поскольку газонепроницаемая пленка  $ZrO_2:Y_2O_3$  электролита может быть получена только при ее

толщине, значительно превышающей размер пор и других дефектов на поверхности подложки, то для получения более плотных и однородных по структуре пленок электролита наименьшей толщины необходимо использовать подложки с мелкопористой структурой поверхности без крупных дефектов (пор, трещин и т.д.), предпочтительно с наноструктурированной поверхностью. Также показано, что нагрев пористых анодных подложек является необходимым условием для достижения хорошей адгезии пленки к подложке. С технологической точки зрения осаждение покрытия предпочтительнее осуществлять при температуре подложки 300–500°C.

4. Использование импульсного отрицательного напряжения смещения подложки в процессе осаждения  $ZrO_2:Y_2O_3$  покрытий позволяет изменять структуру и физико-механические свойства получаемых покрытий. Наиболее качественные покрытия были получены в режиме импульсного биполярного магнетронного распыления при напряжении смещения -30 В и температуре подложки 300–500°C. Такой режим осаждения приводит к формированию плотных пленок электролита без столбчатых структурных элементов, преимущественно с кубической кристаллической структурой и хорошим контактом между пористой подложкой и покрытием.

5. Показано, что значения максимальной плотности мощности топливной ячейки с YSZ электролитом толщиной 4,5 мкм, осажденным в режиме импульсного биполярного магнетронного распыления, соизмеримы со значениями максимальной плотности мощности, полученными для ТЯ с YSZ электролитом толщиной 9 мкм, напыленным в импульсном среднечастотном режиме магнетронного распыления и отожженном при 1150°C в течение 2 часов во всем диапазоне рабочих температур и почти в 2 раза при рабочей температуре 800°C и в 3 раза при рабочей температуре 700°C превышают значения максимальной плотности мощности топливной ячейки с YSZ электролитом толщиной 9 мкм, напыленным в импульсном среднечастотном режиме (без отжига).

6. Сочетание импульсного биполярного режима магнетронного осаждения  $ZrO_2:Y_2O_3$  покрытия с его последующим отжигом на воздухе при температуре 1150°C в течение 2 ч позволяет получать газонепроницаемый слой электролита толщиной 2–5 мкм. Напряжение разомкнутой цепи топливной ячейки с таким электролитом составляет 1–1.113 В при рабочих температурах 800–600°C. Замена традиционно используемого при высоких температурах (выше 800°C) катодного материала LSM на более эффективный в температурном диапазоне 650–800°C композитный катод LSCF/CGO позволила увеличить плотность мощности топливных ячеек с 610 до 1070 мВт/см<sup>2</sup> при 800°C.

7. Исследована стойкость топливной ячейки с NiO/YSZ анодом, тонкопленочным YSZ электролитом и LSCF/CGO катодом в процессе окислительно-восстановительного циклирования. Показано, что в результате десятикратного частичного окисления и

восстановления анода разрушения тонкопленочного электролита не происходит. Это подтверждается значением напряжения разомкнутой цепи, которое на протяжении 10 окислительно-восстановительных циклов оставалось постоянным. Падение величины плотности мощности при этом составило не более 4%, что вполне приемлемо для эксплуатации ТЯ.

8. Измерена адгезионная прочность пленки  $ZrO_2:Y_2O_3$ , формируемой в импульсном биполярном режиме магнетронного распыления к анодной подложке. Определено значение критической нагрузки, при которой покрытие отслаивается от подложки, оно составляет 16-18 Н. Полученные значения критической нагрузки, при которой происходит отслаивание пленки, говорят о хорошей адгезии пленки с подложкой, достаточной для стабильной работы топливной ячейки.

9. Показана возможность масштабирования метода магнетронного осаждения  $ZrO_2:Y_2O_3$  покрытий на подложки большей площади. Метод магнетронного распыления при использовании импульсного биполярного питания был успешно применен для формирования тонкопленочного  $ZrO_2:Y_2O_3$  электролита на анодные подложки размером  $50 \times 50$  мм<sup>2</sup>. Характеристики, в частности, значения плотности мощности, полученные для единичной ячейки ТОТЭ размером  $50 \times 50$  мм<sup>2</sup>, не уступают лучшим мировым аналогам и составляют 560 мВт/см<sup>2</sup> при температуре 750°C.



#### ГЛАВА 4. МЕТОД КОМБИНИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОННО-ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК $ZrO_2:Y_2O_3$ НА ПОРИСТОМ $NiO-YSZ$ АНОДЕ

Эксперименты, результаты которых представлены в Главе 3, были направлены на изучение свойств и характеристик осаждаемых  $ZrO_2:Y_2O_3$  покрытий в зависимости от режимов и параметров реактивного магнетронного распыления, а также за счет использования подложек с разной микроструктурой. При этом сами анодные подложки никакой модификации не подвергались. Однако было показано, что микроструктура поверхности пористых подложек оказывает существенное влияние на характеристики осаждаемых покрытий.

В Главе 1 говорилось о том, что мощным и весьма перспективным инструментом воздействия на микроструктуру поверхности органических, неорганических, а также полимерных материалов является электронный пучок. В ряде случаев плазменно-пучковая технология позволяет получать такие структурно-фазовые состояния материалов, которые при традиционных методах воздействия не реализуются. К тому же ранее не была исследована возможность применения импульсной электронно-пучковой обработки для модификации поверхности пористого анода ТОТЭ, а также для формирования YSZ электролита.

С целью улучшения качества и свойств пленок  $ZrO_2:Y_2O_3$  электролита, осаждаемых на пористые аноды ТОТЭ, был разработан комбинированный электронно-ионно-плазменный способ их формирования, сочетающий в себе импульсную электронно-пучковую обработку (ЭПО) и магнетронное распыление. Было реализовано два подхода формирования тонкопленочного электролита методом импульсного реактивного магнетронного распыления в сочетании с обработкой сильноточным низкоэнергетическим электронным пучком. Первый подход заключался в предварительной обработке импульсным электронным пучком исходного анода ТОТЭ, а второй – в обработке тонкого  $ZrO_2:Y_2O_3$  подслоя, предварительно осаждаемого на исходный пористый анод, с последующим нанесением на обработанную поверхность основного слоя электролита. Поскольку электронно-пучковая обработка не применялась ранее для указанных целей, то можно утверждать, что представленные в данной главе результаты обладают мировой новизной.

В данной главе приведены расчетные и экспериментальные данные по изучению влияния параметров импульсной электронно-пучковой обработки (ЭПО) на температурный профиль зоны прогрева с поверхности облучения, на микроструктуру обрабатываемой пористой подложки, а также на структурные и электрохимические свойства пленок  $ZrO_2:Y_2O_3$  электролита, осаждаемых на обработанную поверхность.

Основные результаты проведенных исследований были опубликованы в работах [153–155, 157, 196–198].

#### 4.1. Расчет распределения температуры в поверхностном слое NiO-YSZ анода твердооксидного топливного элемента при воздействии потока быстрых электронов

Обработка материалов пучками заряженных частиц, в частности пучками электронов, является эффективным способом модификации, приводящим к существенному изменению свойств обрабатываемой поверхности. При воздействии импульсного электронного пучка с регулируемой плотностью энергии можно достигать плавления только поверхностного слоя подложки, что в случае пористых подложек будет приводить к уменьшению размера пор, вплоть до полного их исчезновения. В экспериментах по ЭПО керамики NiO-YSZ использовался источник электронов, генерирующий низкоэнергетический сильноточный электронный пучок с энергией электронов 10–20 кэВ, током пучка ~ 15 кА, диаметром пучка 70–80 мм и длительностью импульса 2–3,5 мкс [199], диапазон значений плотности энергии пучка  $Q$  изменялся от 0,8 до 4,5 Дж/см<sup>2</sup>, количество импульсов ( $N$ ) в процессе обработки составляло от 1 до 9. Скорость закалки из расплава на поверхности мишени достигала ~ 10<sup>10</sup> К/с. Рабочее давление в камере составляло  $3,8 \cdot 10^{-4}$  торр.

С целью оценки оптимального диапазона плотности энергии в электронном пучке, подходящего для проведения экспериментов по модификации поверхности анодов и соответствующей ему глубины модифицированного слоя, было изучено влияние параметров облучения керамики NiO-YSZ на температурный профиль нагрева ее поверхностного слоя. Для этого была предложена и рассмотрена следующая физико-математическая модель.

Будем придерживаться одномерной нестационарной задачи о распространении тепла вглубь конденсированной фазы, имеющей известные теплофизические параметры:  $\Lambda$  – коэффициент теплопроводности,  $\rho$  – плотность и  $C$  – удельная теплоемкость. Тогда уравнение теплопроводности можно записать в виде [200, с.57, п.1.1.2.]:

$$C\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \Lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + W(x,t) \rightarrow \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\Lambda}{C\rho} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{W(x,t)}{C\rho} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q(t) \cdot f(x), \quad (4.1)$$

где  $a = \Lambda / C\rho$  – коэффициент «температуропроводности»,  $W(x,t)$  – распределение плотности мощности энерговыделения по глубине вещества,  $f(x)$  – нормированное на 1 распределение по глубине:  $\int_0^\infty f(x)dx = 1$ ,  $Q(t)C\rho$  – плотность потока мощности в импульсе электронного пучка.

Если на внешней границе твердого тела поставить граничное условие, обращающее тепловой поток из вещества наружу в нуль, то есть положить, что:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad (4.2)$$

То, согласно [200, с.57, п.1.1.2.], функция Грина будет состоять из двух слагаемых:

$$G(x, x', t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi at}} \left\{ \exp\left\{-\frac{(x-x')^2}{4at}\right\} + \exp\left\{-\frac{(x+x')^2}{4at}\right\} \right\}. \quad (4.3)$$

Именно такой вид функции Грина делает ее четной относительно переменной  $x'$ , то есть обращает поток тепла через поверхность в нуль.

Решение уравнения (4.1) с граничным условием (4.2) и начальным условием  $T(x, 0) = 0$  дается выражением [200, с.57, п.1.1.2.]:

$$T(x, t) = \int_0^t \int_0^\infty Q(t') f(x') G(x, x', t-t') dx' dt'. \quad (4.4)$$

*Модель импульса мощности и распределения ее по глубине*

Дальнейший расчет будет зависеть от формы и длительности импульса воздействия. Ограничимся простейшим видом – импульсом прямоугольной формы с резкими фронтами длительностью  $\tau$ :

$$Q(t) = \begin{cases} Q, & 0 < t < \tau \\ 0, & t < 0, t > \tau \end{cases}. \quad (4.5)$$

Известно, что распределение энергии пучка быстрых электронов по глубине описывается довольно сложной функцией  $f(x)$ , которая может быть вычислена с помощью обобщающей формулы Табата [201]. Основная функциональная зависимость распределения может быть приближенно описана экспоненциальной функцией с параметром, соответствующим так называемой длине экстраполированного пробега  $R$ :

$$f(x) = \frac{1}{R} \exp\left(-\frac{x}{R}\right), \quad (4.6)$$

где длина  $R(E, \rho)$  может быть рассчитана из выражения, приведенного в [201], если заданы энергия электронов в пучке  $E$  и плотность вещества  $\rho$ . Основная причина, по которой в данной работе распределение было рассчитано по формуле (4.6), состоит в том, что тогда можно аналитически провести интегрирование по координате в формуле (4.4).

В результате после интегрирования по координате  $x'$  в (4.4) с учетом (4.6) получим выражение для распределения температуры:

$$T(x, t) = \frac{S(x, t) + S(-x, t)}{2R},$$

где 
$$S(x, t) = \exp\left(\frac{x}{R}\right) \cdot \int_0^t \left\{ Q(t') \cdot \exp\left[\frac{a(t-t')}{R^2}\right] \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{a(t-t')}} + \frac{\sqrt{a(t-t')}}{R}\right) \right\} dt', \quad (4.7)$$

$$\operatorname{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty \exp(-x^2) dx.$$

Для того чтобы оценить необходимость учета конечной длительности импульса электронного пучка, воздействующего на поверхностный слой, надо сравнить глубину диффузионного проникновения тепла  $L_D = \sqrt{a\tau}$  за время действия импульса  $\tau$  с длиной экстраполированного пробега  $R$ . Если первая величина много меньше второй, то при расчете по формуле (4.7) можно пренебречь длительностью импульса, то есть положить  $Q(t) \sim \delta(t)$  – дельта-функция Дирака.

Если эти длины соизмеримы, то в расчете надо обязательно учесть конечную длительность импульса воздействия. Пока продолжается ввод энергии в вещество, температура его поверхности будет только расти. По окончании импульса температура на поверхности начнет спадать, а тепло распространяться в объеме вещества. Поэтому максимальная температура на поверхности будет иметь место именно в конце импульса электронного пучка.

Пусть за время длительности пучка  $\tau$  в вещество введена энергия импульса с плотностью энергии  $Q_0$ . Тогда плотность мощности равна  $W = Q_0/\tau$ , и распределение температуры в любой момент времени  $t$  после окончания импульса будет определяться формулой:

$$T(x, t \geq \tau) = \frac{Q_0}{2RC\rho\tau} \{S_\tau(x, t \geq \tau) + S_\tau(-x, t \geq \tau)\},$$

$$S_\tau(x, t \geq \tau) = \exp\left(\frac{x}{R}\right) \cdot \int_0^\tau \left\{ \exp\left[\frac{a(t-t')}{R^2}\right] \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{a(t-t')}} + \frac{\sqrt{a(t-t')}}{R}\right) \right\} dt', \quad (4.8)$$

а в конкретный момент времени  $t = \tau$ , когда температура на поверхности достигает максимального значения, распределение будет таким:

$$T(x, \tau) = \frac{RQ_0}{2\Lambda\tau} \{S_\tau(x, \tau) + S_\tau(-x, \tau)\},$$

$$S_\tau(x, \tau) = \exp\left(\frac{x}{R}\right) \cdot \int_0^{\sqrt{a\tau}/R} \left\{ e^{y^2} \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x/R}{2y} + y\right) \right\} 2y dy. \quad (4.9)$$

И, наконец, величина максимальной температуры на поверхности  $T(x=0, \tau)$  как функция параметров вещества ( $\Lambda, C, \rho$ ) и импульса ( $R, Q_0, \tau$ ):

$$T(0, \tau) = \frac{RQ_0}{\Lambda\tau} \int_0^{\sqrt{a\tau}/R} e^{y^2} \operatorname{erfc}(y) 2y dy = \frac{RQ_0}{\Lambda\tau} \left\{ \frac{2}{R} \sqrt{\frac{a\tau}{\pi}} + \exp\left(\frac{a\tau}{R^2}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{a\tau}}{R}\right) - 1 \right\}, \quad a = \frac{\Lambda}{C\rho}. \quad (4.10)$$

Последнюю зависимость удобно представить в виде универсальной функции отношения диффузионной длины и экстраполированного пробега  $z = \sqrt{a\tau}/R$ :

$$T(0)_{\max} = 2Q_0 \sqrt{\frac{\Lambda}{\pi C\rho\tau}} \cdot F\left(\frac{\sqrt{a\tau}}{R}\right), \quad F(z) = 1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2z} \left( e^{z^2} \cdot \operatorname{erfc} z - 1 \right). \quad (4.11)$$

График функции  $F(z)$  показан на рисунке 4.1 ниже.

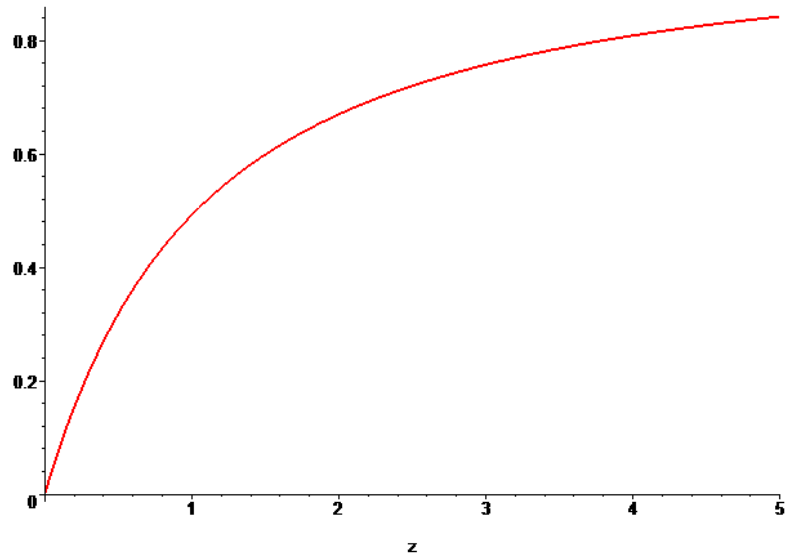


Рисунок 4.1. График функции  $F(z)$ .

Таким образом, для проведения количественных расчетов для конкретного материала были найдены значения параметров вещества ( $A$ ,  $C$ ,  $\rho$ ) и пучка  $R$ , вычислены значения коэффициента температуропроводности ( $\alpha$ ) и глубины диффузионного проникновения тепла ( $L_D$ ), а также проведено сравнение величин  $L_D$  и  $R$ , для определения необходимости учета конечной длительности импульса электронного пучка. Поскольку в ряде экспериментов обработке импульсным электронным пучком кроме NiO-YSZ подложек подвергались образцы с тонким  $(\text{ZrO}_2)_{0,92}:(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$  подслоем, то все вычисления и расчеты были проделаны для обоих материалов.

За исходные данные были приняты следующие значения теплофизических величин:  $C_{\text{NiO}} = 44,31$  Дж/(моль·К),  $C_{\text{ZrO}_2} = 55,9$  Дж/(моль·К) и  $C_{\text{Y}_2\text{O}_3} = 102,5$  Дж/(моль·К) [202];  $\lambda_{\text{NiO}} = 3$  Вт/м·К и  $\lambda_{\text{YSZ}} = 1,8$  Вт/м·К (при 1300 К) [203, 204]; плотность анодов была измерена и составляла  $\rho_{\text{NiO-YSZ}} = 5,6$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{YSZ}} = 6,4$  г/см<sup>3</sup> [205];  $v_{\text{NiO}} = 0,6$  и  $v_{\text{YSZ}} = 0,4$ , где  $C_i$ ,  $\lambda_i$  и  $v_i$  – молярная теплоемкость, теплопроводность и относительная массовая доля  $i$ -го компонента в металлокерамике. Температуру плавления NiO и YSZ компонент керамики примем равной 1957 и 2700 °С (или около 2200 и 3000 К), соответственно [202].

Известно, что в соответствии с законом аддитивности эффективные значения теплоемкости и теплопроводности композиционного материала без учета его пористости могут быть найдены из выражений [206]:

$$c = \sum_i c_i \cdot v_i, \quad (4.12)$$

$$\lambda = \sum_i \lambda_i \cdot \nu_i . \quad (4.13)$$

Учитывая, что  $M(\text{NiO}) = 75$  г/моль;  $M((\text{ZrO}_2)_{0,92}) = 113$  г/моль;  $M((\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}) = 18$  г/моль;  $M(\text{YSZ}) = 131$  г/моль, где  $M(i)$  – молярная масса компонента, а молярные доли компонентов керамики  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  составляют 0,86 и 0,14, то по правилу аддитивности Коппа-Неймана для молярной теплоемкости сплавов и смесей нескольких компонентов [202, с. 197] находим, что  $C_{\text{YSZ}} = 66$  Дж/(моль·К), а  $C_{\text{NiO-YSZ}} = C_M = 56$  Дж/(моль·К). Учитывая связь между молярной ( $C_M$ ) и удельной ( $C_{\text{уд}}$ ) теплоемкостью  $C_M = C_{\text{уд}} \cdot M_{\text{NiO-YSZ}}$  [207], и что молярная масса  $M_{\text{NiO-YSZ}} = 109$  г/моль, а  $M_{\text{YSZ}} = 131$  г/моль, получаем значение для  $C_{(\text{NiO-YSZ})_{\text{уд}}} = 541$  Дж/кг·К, а  $C_{(\text{YSZ})_{\text{уд}}} = 504$  Дж/кг·К. На основании (4.13) аналогичным образом находим эффективное значение теплопроводности NiO-YSZ керамики  $\lambda_{\text{NiO-YSZ}} = 2,5$  Вт/м·К. Стоит отметить, что полученное значение теплопроводности получено для абсолютно плотного материала, без учета его пористости. Однако, известно, что пористость и другие дефекты в структуре материала в разы снижают его теплопроводность, поскольку поры выступают в роли тепловых барьеров (в них  $\lambda = 0$  Вт/м·К), препятствующих передаче тепла [208]. В работе [208] показано, что при пористости Ni-YSZ кермета 20 и 55 % значения его теплопроводности составляют около 0,9 и 0,25 Вт/м·К, что соответственно примерно в 2,3 и 8,4 раза меньше значения теплопроводности плотного кермета ( $\lambda = 2,1$  Вт/м·К).

В данной диссертационной работе керамические подложки, обрабатываемые электронным пучком, имели пористость функционального и основного слоев 25–35 и 40–50 %, соответственно. На основании представленных в работе [208] данных, было принято, что уменьшение коэффициента теплопроводности пористой NiO-YSZ керамики, вычисленного для абсолютно плотного материала ( $\lambda_{\text{NiO-YSZ}} = 2,5$  Вт/м·К), как минимум в 3 раза будет вполне оправданным и не противоречащим действительности. Учитывая вышесказанное, для NiO-YSZ керамики получаем значение коэффициента теплопроводности равное 0,8 Вт/м·К. Тогда коэффициент температуропроводности ( $a$ ) для NiO-YSZ и YSZ, используемые в расчетах, примем равными  $0,2 \times 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с.

Расчет длины экстраполированного пробега  $R$  проводился согласно выражению [201]:

$$R = c_1 \left[ \left( \frac{1}{c_2} \right) \cdot \ln(1 + c_2 \tau_0) - \frac{c_3 \tau_0}{(1 + c_4 \tau_0^{c_5})} \right], \quad (4.14)$$

где

$$c_1 = 0,2335 \cdot \frac{A}{Z^{1,209}} \text{ (г/см}^2\text{)}, \quad (4.15)$$

$$c_2 = 1,78 \cdot 10^{-4} \cdot Z, \quad (4.16)$$

$$c_3 = 0,9891 - 3,01 \cdot 10^{-4} \cdot Z, \quad (4.17)$$

$$c_4=1,468-1,180 \cdot 10^{-2} \cdot Z, \quad (4.18)$$

$$c_5=1,232/Z^{0,109}, \quad (4.19)$$

$$\tau_0=E_0/mc^2, \quad (4.20)$$

где  $A = 40$  и  $Z = 19$  вычисленные для материала NiO-YSZ и  $A = 42$  и  $Z = 19$  вычисленные для YSZ значения атомного веса и атомного номера, соответственно,  $E_0$  – энергия электронов в пучке,  $mc^2$  – энергия покоя электрона. Выражение (4.14) дает значение массового пробега ( $R_m$ ) с размерностью ( $\text{г/см}^2$ ), который может быть преобразован в линейный ( $R_l$ ) через выражение  $R_l=R_m/\rho$  с размерностью в (см). Параметры режимов импульсной электронно-пучковой обработки ( $E_0$  – энергия электронов,  $\tau$  – длительность импульса,  $Q$  – плотность энергии пучка) и значения  $\tau_0$ ,  $R_l$ , а также  $L_D$ , вычисленные для обоих материалов для каждого из режимов обработки (количество импульсов  $N=1$ ), приведены в Таблице 4.1 и 4.2.

Таблица 4.1

**Параметры импульсной электронно-пучковой обработки, а также значения величин  $L_D$ ,  $\tau_0$ ,  $R_l$  и  $T_0$ , вычисленные для каждого из режимов обработки NiO-YSZ керамики.**

$E_0$ , кэВ	$\tau$ , мкс	$Q$ , Дж/см <sup>2</sup>	$L_D$ , мкм	* $T_0$ , К	$\tau_0, \times 10^{-4}$	$R_l$ , мкм
12	2	0,8	1,26	1364	0,2348	0,64
12	2,3	1,5	1,36	2226	0,2348	0,64
13	2,4	2,5	1,39	3550	0,2544	0,73
17	2,5	3,5	1,41	4770	0,3327	1,13
19	2,5	4,5	1,41	6135	0,3718	1,36

Таблица 4.2

**Параметры импульсной электронно-пучковой обработки, а также значения величин  $L_D$ ,  $\tau_0$ ,  $R_l$  и  $T_0$ , вычисленные для каждого из режимов обработки YSZ керамики.**

$E_0$ , кэВ	$\tau$ , мкс	$Q$ , Дж/см <sup>2</sup>	$L_D$ , мкм	* $T_0$ , К	$\tau_0, \times 10^{-4}$	$R_l$ , мкм
12	2	0,8	1,18	1240	0,2348	0,59
12	2,3	1,5	1,27	2022	0,2348	0,59
13	2,4	2,5	1,29	3230	0,2544	0,67
17	2,5	3,5	1,32	4340	0,3327	1,04
19	2,5	4,5	1,32	5580	0,3718	1,25

\*  $T_0 = Q/C \cdot \rho \cdot \tau$  – масштаб температуры

Из Таблиц 4.1 и 4.2 видно, что параметры  $L_D$  и  $R_L$  имеют соизмеримые по порядку величины значения для обоих материалов, облучаемых электронным пучком, а поэтому при проведении расчетов распределения температуры учитывалась конечная длительность импульса воздействия электронного пучка. Решение уравнений (4.9) осуществлялось посредством программного пакета Maple 18.

На рисунке 4.2 представлены температурные профили нагрева поверхностного слоя металлокерамики NiO-YSZ (рисунок 4.2 (а)) и керамической анодной подложки с тонким YSZ подслоем (рисунок 4.2 (б)) на момент окончания одиночного импульса для каждого из режимов электронного облучения согласно параметрам, приведенным в Таблицах 4.1 и 4.2, соответственно. Видно, что для обоих материалов увеличение плотности энергии пучка приводит к увеличению температуры разогрева облучаемой поверхности примерно с 1300 К при  $Q = 0,8$  Дж/см<sup>2</sup> до 3800 К при  $Q = 4,5$  Дж/см<sup>2</sup> и увеличению глубины прогрева образца с поверхности облучения в глубину в среднем от 0,2 до 1,5 мкм при увеличении плотности энергии с 0,8 до 4,5 Дж/см<sup>2</sup>.

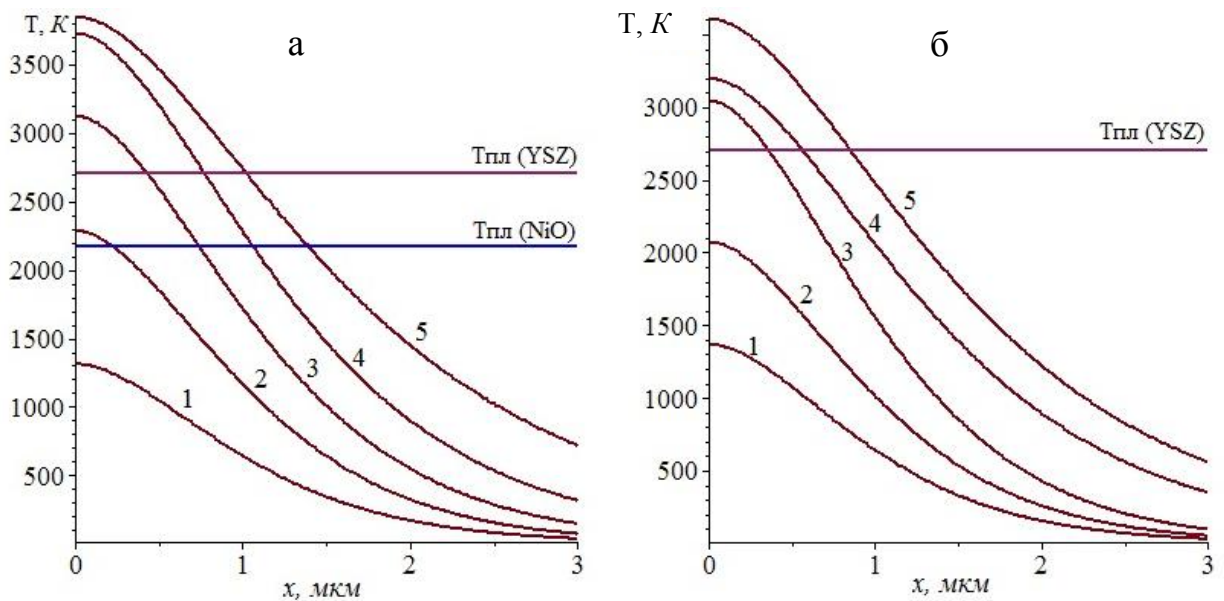


Рисунок 4.2 – Температурные профили нагрева поверхностного слоя пористой NiO-YSZ керамики (а) и пористой NiO-YSZ керамики с нанесенным на нее тонким YSZ подслоем (б) на момент окончания одиночного импульса при плотности энергии пучка: 1) 0,8; 2) 1,5; 3) 2,5; 4) 3,5 и 5) 4,5 Дж/см<sup>2</sup>.

На основании полученных температурных профилей можно заключить, что в результате ЭПО керамических NiO-YSZ образцов с плотностью энергии 0,8 Дж/см<sup>2</sup> (рис. 4.2 (а)) максимальная температура на поверхности будет достигать значения около 1300 К, что ниже



температуры плавления NiO и YSZ компонент материала, и расплавления материала происходить не будет. Расплавления NiO компоненты можно ожидать при облучении образца пучком электронов с плотностью энергии пучка  $Q = 1,5 \text{ Дж/см}^2$ , когда температура на поверхности достигнет 2300 К. Дальнейшее увеличение плотности энергии пучка электронов до 2,5–4,5 Дж/см<sup>2</sup> приводит к увеличению температуры на поверхности до значений 3100–3800 К, превышающих температуру плавления обоих компонент облучаемого материала, а значит в таких режимах облучения можно ожидать плавления как NiO, так и YSZ составляющих керамики.

Сказанное выше справедливо и для случая облучения пучком электронов металлокерамического NiO-YSZ образца с нанесенным на него тонким YSZ подслоем. При его облучении электронным пучком с  $Q = 0,8 \text{ Дж/см}^2$  и  $Q = 1,5 \text{ Дж/см}^2$  температура на поверхности не превышает 1350 и 2100 К, соответственно. Очевидно, что при такой температуре расплавление материала YSZ происходить не будет. Однако эта температура лежит в диапазоне значений температур (1100–1600 °С) [15, 133], при которых традиционно осуществляют высокотемпературный отжиг данного материала, а значит, можно ожидать, что в нем могут протекать структурно-фазовые превращения. Плавление YSZ компоненты будет иметь место при значениях плотности энергии пучка  $Q \geq 2,5 \text{ Дж/см}^2$ .

На основании полученных расчетных данных было сделано предположение, что обработку NiO-YSZ и YSZ материалов электронным пучком целесообразно проводить при значениях плотностей энергий не более 2,5 Дж/см<sup>2</sup>, поскольку дальнейшее увеличение плотности энергии приводит к чрезмерному нагреву облучаемой поверхности (до температур превышающих температуру испарения обрабатываемых материалов), и, как результат, можно ожидать вскипания, разбрызгивания материала, нарушения целостности образца.

#### 4.2. Влияние импульсной электронно – пучковой обработки на структуру и характеристики пористого анода ТОТЭ

##### 4.2.1. Импульсная электронно-пучковая обработка исходного пористого NiO-YSZ анода твердооксидного топливного элемента

Импульсная электронно-пучковая обработка осуществлялась в режимах, параметры которых приведены в Таблице 4.3. Часть образцов была обработана без предварительного нагрева анода, а часть из них облучали при начальной («фоновой») температуре образцов 600–700°С. В данной серии экспериментов, в качестве подложек использовались пористые аноды, изготовленные из шликерной ленты производства ESL ElectroScience, США, описание которых дано в п. 2.5, Г.2, а изображение микроструктуры приведено на рисунке 3.7, п. 3.2, Г.3.

В таблице 4.3. приведен перечень и описание образцов, параметры ЭПО, а также значения газопроницаемости образцов до и после их обработки. Результаты исследования микроструктуры поверхности и поперечного излома образцов, обработанных импульсным электронным пучком, представлены на рисунке 4.3.

Таблица 4.3

**Параметры импульсной электронно-пучковой обработки пористых анодов ТОТЭ и значения их газопроницаемости.**

№ образца	Параметры ЭПО			Газопроницаемость $G$ , моль·м <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup> ·Па <sup>-1</sup>
	Плотность энергии пучка $Q$ , Дж/см <sup>2</sup>	Количество импульсов, $N$	Температура, °С	
1	-	-	20	$6.25 \cdot 10^{-5}$
2	0.8	3	20	$1.33 \cdot 10^{-5}$
3	1.5	3	20	$1.04 \cdot 10^{-5}$
4	2.5	3	20	$0.41 \cdot 10^{-5}$
5	2.5	3	700	$0.31 \cdot 10^{-5}$
6	3.5	3	20	$0.44 \cdot 10^{-5}$
7	4.5	3	20	$0.7 \cdot 10^{-5}$

Видно, что импульсная электронно-пучковая обработка приводит к существенным изменениям микроструктуры поверхности пористых анодов, по сравнению с исходной (рисунок 3.7, Глава 3). На изображениях поперечного излома (рисунок 4.3 а, в, д) видны модифицированные слои, толщина которых составляет 1,5–2 мкм. Стоит отметить, что увеличение плотности энергии электронного пучка в диапазоне 0,8–4,5 Дж/см<sup>2</sup> не влечет за собой существенного увеличения глубины модифицированного слоя, однако, его микроструктура при этом претерпевает значительные изменения.

При обработке образца пучком электронов с  $Q \leq 2,5$  Дж и  $N = 3$  происходит слабое оплавление поверхностного слоя. Поверхность при этом остается достаточно шероховатой и развитой (рисунок 4.3 а, б, в, г). Такая микроструктура поверхности в дальнейшем будет способствовать формированию развитой трехфазной границы между подложкой и напыляемой на нее пленкой YSZ электролита, что, в свою очередь, оказывает положительное влияние на электрохимические характеристики ТОТЭ.

По мере увеличении количества импульсов воздействия и плотности энергии пучка (при  $Q = 4,5$  Дж/см<sup>2</sup>,  $N = 3, 6, 9$ ) степень шероховатости поверхности обрабатываемой подложки значительно снижается, и имеет место практически полное ее сглаживание (рисунок 4.3 д, е). Исследование микроструктуры показало, что при таких режимах облучения (при  $Q \geq 3,5$  Дж/см<sup>2</sup> и без предварительного нагрева анодов) на модифицированной поверхности появляется сеть

микротрещин, которые распространяются на всю глубину слоя, закаленного из расплава (рисунок 4.3 д, е). Размеры трещин колеблются от нескольких сотен нанометров до единиц микрон. Кроме того, было обнаружено, что увеличение числа импульсов воздействия электронным пучком ( $N = 6, 9$ ), даже при плотности энергии пучка  $Q = 2,5 \text{ Дж/см}^2$ , приводит к появлению на поверхности дефектов таких, как кратеры диаметром 20–25 мкм и более (рисунок 4.4).

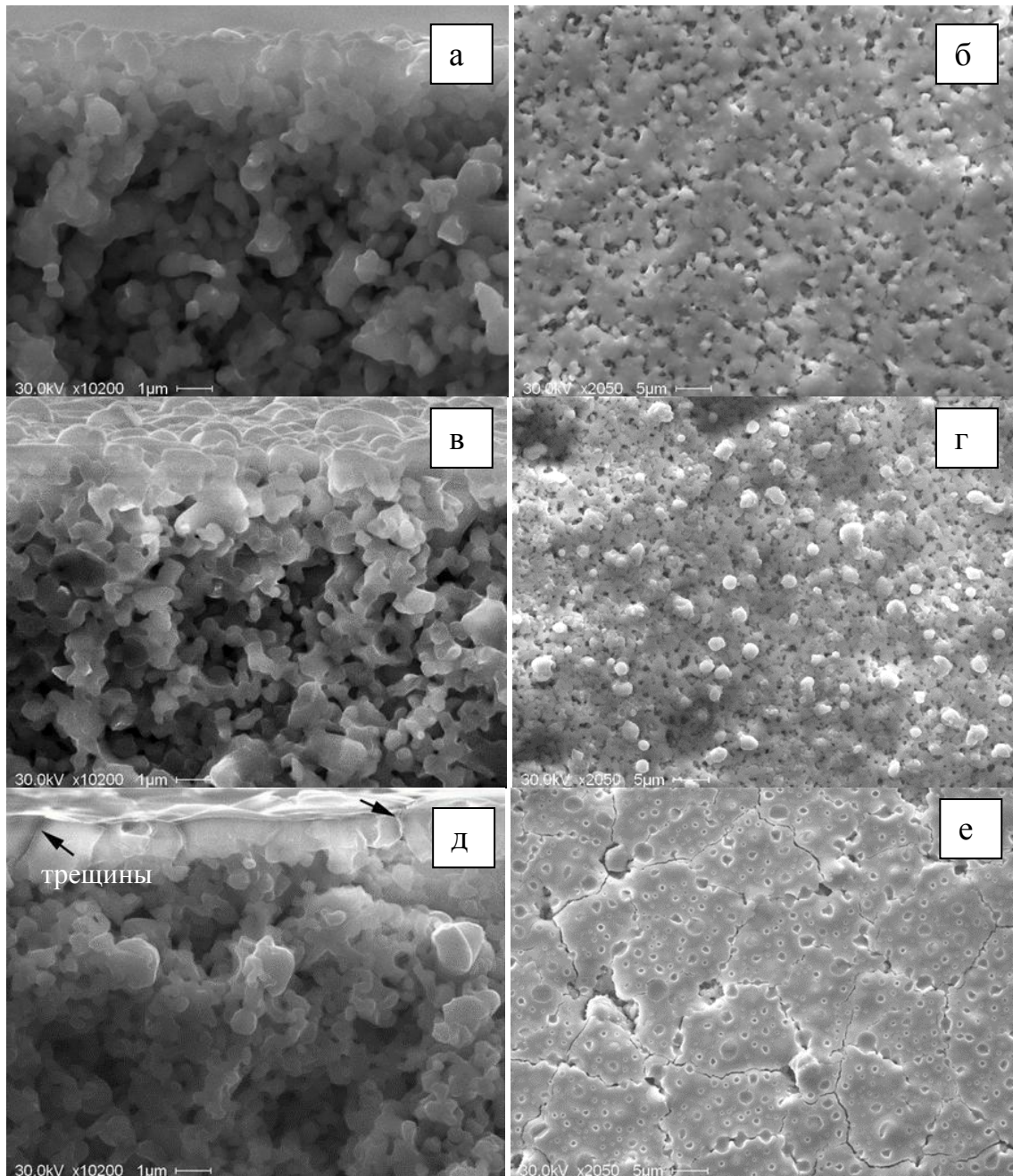


Рисунок 4.3 – Изображения микроструктуры поперечного излома и поверхности образцов

Ni/YSZ обработанных электронным пучком без их предварительного нагрева:

а, б -  $Q = 0,8 \text{ Дж/см}^2$ ,  $N = 3$  (образец № 2, Табл.4.3); в, г -  $Q = 2,5 \text{ Дж/см}^2$ ,  $N = 3$  (образец № 4, Табл.4.3); д, е -  $Q = 4,5 \text{ Дж/см}^2$ ,  $N = 3$  (образец № 7, Табл.4.3).

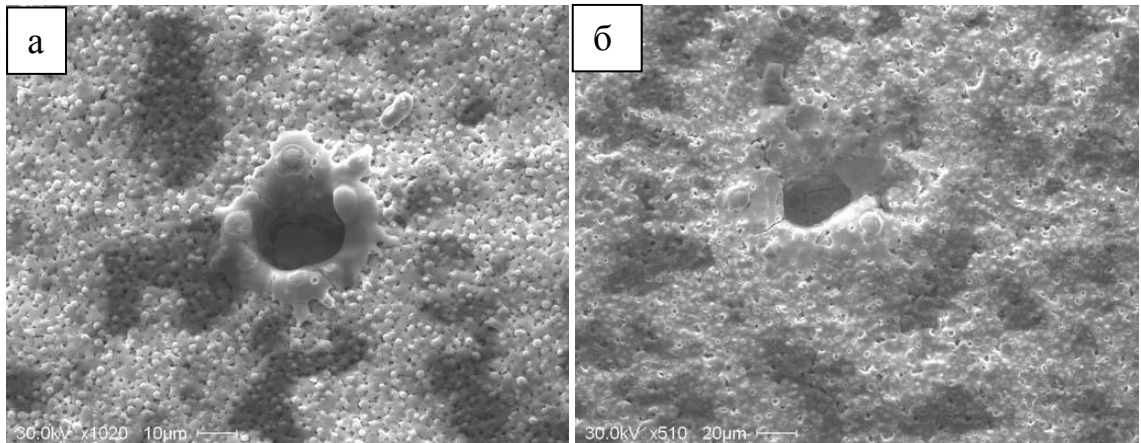


Рисунок 4.4 – Микроструктура поверхности образцов пористых анодов, обработанных электронным пучком (микрократеры):

(а)  $E_s = 3 \text{ Дж/см}^2$ ,  $N = 6$ ; (б)  $E_s = 4 \text{ Дж/см}^2$ ,  $N = 9$ .

Трещинообразование связано с формированием в приповерхностном слое, закаленном из жидкого состояния, термических и фазовых напряжений. Появление микрократеров может быть следствием локального перегрева материала подложки в местах расположения вторых фаз с пониженной теплопроводностью.

Результаты измерения газопроницаемости анодов после их обработки импульсным электронным пучком хорошо согласуются с результатами исследования их микроструктуры. Было обнаружено, что обработка анодов пучком электронов с  $Q$  в диапазоне  $0,8 - 2,5 \text{ Дж/см}^2$ , приводит к снижению величины их газопроницаемости. При дальнейшем увеличении плотности энергии до  $4,5 \text{ Дж/см}^2$  наблюдается увеличение величины газопроницаемости (образцы № 6 и 7, Таблица 4.3). Уменьшение величины газопроницаемости образцов после их облучения пучком электронов с  $Q \leq 2,5 \text{ Дж/см}^2$  объясняется частичным закрытием пор, которое происходит в результате оплавления поверхностного слоя. В свою очередь, очевидно, что образование дефектов, таких как трещины или кратеры в режимах обработки с  $Q > 2,5 \text{ Дж/см}^2$ , приводит к ухудшению газоплотности обрабатываемых пористых анодов ТОТЭ. Очевидно также, что на поверхности с трещинами микронной ширины и микрократерами диаметром десять и более микрон не удастся сформировать газонепроницаемые пленки электролита толщиной менее 10 мкм.

Частично решить проблему трещинообразования удалось путем предварительного нагрева обрабатываемых образцов до температуры  $600-700^\circ\text{C}$ . Было показано, что предварительный «фоновый» нагрев анодов перед импульсной электронно-пучковой обработкой, при одинаковых прочих условиях, позволяет уменьшить количество крупных дефектов на поверхности облученных образцов. Исследования поверхности анодов, обработанных электронным пучком при комнатной температуре и с предварительным

нагревом, показали, что на поверхности последних, количество микротрещин значительно сокращается, хотя полностью от них избавиться все же не удалось (рисунок 4.5).

Уменьшение количества микротрещин на предварительно нагретых подложках объясняется снижением термомеханических напряжений, возникающих в результате разницы исходной температуры подложки и ее температуры в процессе облучения электронным пучком. Снижение количества микротрещин на предварительно нагретых подложках косвенно подтверждается их меньшей газопроницаемостью по сравнению с образцами, обработанными в тех же режимах, но при комнатной температуре. Максимальное снижение газопроницаемости (в 20 раз по сравнению с исходной) было получено для пористых анодов, обработанных при  $Q = 2,5 \text{ Дж/см}^2$  и фоновом нагреве до  $700^\circ\text{C}$  (образец 5, Таблица 4.3).

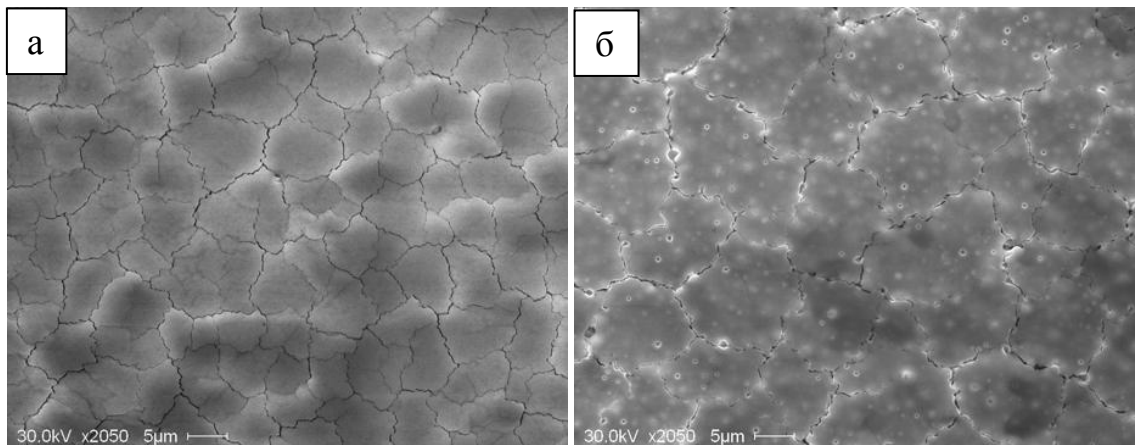


Рисунок 4.5 – Микроструктура поверхности пористого анода, обработанного электронным пучком с  $Q = 4,5 \text{ Дж/см}^2$  и  $N = 6$ : а – без предварительного нагрева; б – с «фоновым» нагревом до  $700^\circ\text{C}$ .

Как уже отмечалось, ни увеличение числа импульсов воздействия, ни плотности энергии электронного пучка не приводят к существенному росту толщины модифицированного слоя. Это связано с большой пористостью образцов и низкой теплопроводностью керамики, входящей в их состав, а также вполне согласуется с расчетами, приведенными выше.

На основании полученных результатов были сделаны выводы о том, что во всех режимах облучения за счет оплавления поверхности облучаемого образца происходит частичное закрытие поверхностных пор. Во избежание появления трещин и кратеров на поверхности анодов в результате ЭПО, обработку необходимо проводить при минимальной плотности энергии пучка электронов, которая в нашем случае лежит в диапазоне  $0,8\text{--}2,5 \text{ Дж/см}^2$ , а также необходимо осуществлять предварительный нагрев анодных подложек перед обработкой до температуры  $600\text{--}700^\circ\text{C}$ , что при одинаковых прочих условиях позволяет уменьшить

трещинообразование на поверхности облученных образцов.

Кроме того, предложенный метод модификации пористых анодов позволяет снизить их газопроницаемость в 10–20 раз, что создает предпосылки для последующего формирования на таких образцах газоплотной пленки электролита меньшей толщины.

Предложенный способ предварительной обработки импульсным электронным пучком может быть применен для пористых материалов, в частности, металлокерамических анодов ТОТЭ, когда необходимо уменьшить размеры пор и пористость их поверхностного слоя. Преимуществом ЭПО является то, что изменения в структуре материала происходят в поверхностном слое толщиной не более 2,5 мкм, в то время как микроструктура основной массы обрабатываемого материала остается неизменной. Благодаря этому, в процессе работы топливной ячейки не возникнут дополнительные диффузионные потери при транспортировке топлива к трехфазной границе топливной ячейки.

#### 4.2.2. Импульсная электронно-пучковая обработка пористого анода ТОТЭ с предварительно нанесенным на него $ZrO_2:Y_2O_3$ подслоем

Помимо выше представленного был реализован второй подход в осуществлении процесса модификации пористых анодов импульсным электронным пучком. На анод методом импульсного магнетронного распыления предварительно наносился тонкий подслой  $ZrO_2:Y_2O_3$  электролита толщиной 0,3–2 мкм, после чего поверхность обрабатывалась электронным пучком с длительностью импульса 2–3 мкс и плотностью энергии 0,8–2,5 Дж/см<sup>2</sup>,  $N=3$ . Образцы при этом предварительно нагревались до температуры около 700°C.

Микроструктура поверхности и поперечного излома обработанной электронным пучком системы «анод – YSZ подслоем» с разной толщиной YSZ подслоя приведена на рисунке 4.6. Как и в случае ЭПО пористого анода ТОТЭ, обработка электронным пучком системы «анод – YSZ подслоем» привела к изменению микроструктуры поверхностного слоя толщиной около 2 мкм. Видно, что при толщине YSZ подслоя 0,66 мкм (рисунок 4.6 а, б) граница между подложкой и покрытием неразличима. В данном случае произошло проплавление не только YSZ подслоя на всю его глубину, но и поверхностного слоя пористого анода, в результате чего расплавленный материал YSZ электролита проник вглубь пор и обволок гранулы анода. Таким образом, сформировалась модифицированная переходная область, состоящая из материала подложки и покрытия с увеличенной площадью контакта между ними. Поверхность данного образца имеет зернистую структуру схожую со структурой исходного анода. При этом размер оставшихся (не закрытых) на поверхности пор в среднем составляет около 1 мкм.

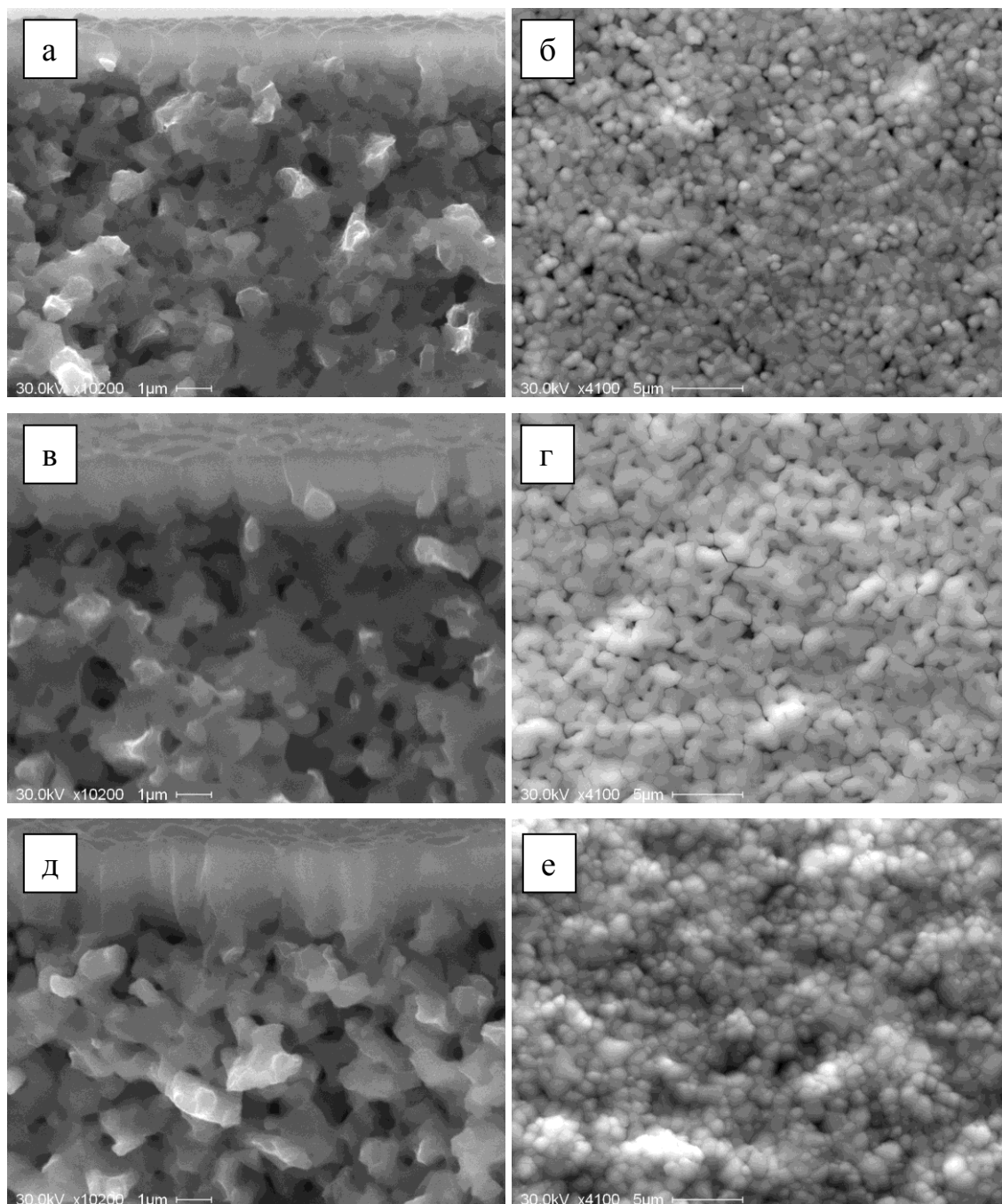


Рисунок 4.6. Микроструктура поперечного излома (а, в, д) и поверхности (б, г, е) образцов со структурой «анод–YSZ подслой» после импульсной электронно-пучковой обработки с  $Q = 0,8 \text{ Дж/см}^2$ : а, б – YSZ подслой толщиной 0,66 мкм; в, г – YSZ подслой толщиной 1,3 мкм; д, е – YSZ подслой толщиной 2 мкм.

При увеличении толщины YSZ подслоя наблюдается несколько иная картина. На изображениях поперечного излома, приведенных для образцов с толщиной YSZ подслоя 1,3 и 2 мкм (рисунок 4.6 (в) и (д)), видно, что рост покрытия начинается с вершин поверхностных гранул и на начальном этапе формирования имеет характерную для магнетронного распыления



столбчатую структуру, которая по мере удаления от пористой подложки сливается в достаточно однородный и сплошной слой.

Наиболее четко это наблюдается для образца с толщиной YSZ подслоя 2 мкм. При этом нет четкой границы между покрытием и подложкой, а растущая пленка является продолжением зерен подложки, что косвенно может свидетельствовать о хорошей адгезии покрытия к подложке. На поверхности образца с толщиной YSZ подслоя 1,3 мкм видны следы расплавленного материала (рисунок 4.6, г). Микроструктура ячейки с толщиной YSZ подслоя 2 мкм имеет зернистую шероховатую структуру, схожую со структурой поверхности пленок  $ZrO_2:Y_2O_3$ , осажденных в режиме на постоянном токе (рисунок 3.2 (б), Глава 3) или импульсном (рисунок 3.4 (б), Глава 3) режиме магнетронного распыления. Но, в отличие от двух последних режимов, поверхность обработанного электронным пучком YSZ подслоя толщиной 2 мкм выглядит более плотной. Размер единичных пор на ней не превышает 0,7 мкм. Формирование такой плотной структуры является результатом структурно – фазовых превращений, имеющих место в процессе обработки тонкого YSZ покрытия импульсным электронным пучком. Увеличение плотности энергии электронного пучка ( $Q$ ) до  $2,5 \text{ Дж/см}^2$  и выше приводит к более сильному расплавлению YSZ подслоя толщиной 1–1,5 мкм, в результате чего на поверхности анода образуется гладкий плотный слой Ni с  $ZrO_2:Y_2O_3$  (рисунок 4.7).

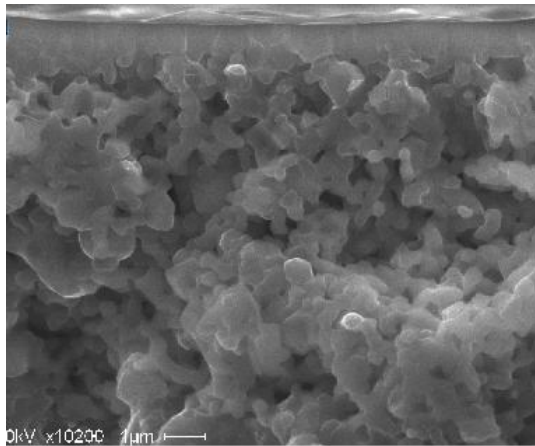


Рисунок 4.7 – Изображение микроструктуры поперечного излома анода с YSZ подслоем толщиной 0,6 мкм после импульсной электронно-пучковой обработки с  $Q = 2,5 \text{ Дж/см}^2$ ,  $N = 3$  и  $T = 700^\circ\text{C}$ .

При этом на поверхности обрабатываемого образца появляется сеть микротрещин, даже при нагреве до  $700^\circ\text{C}$  (рисунок 4.8). Значения газопроницаемости, измеренные для ячеек с толщинами YSZ подслоя 0,6; 1,4 и 2 мкм после их обработки электронным пучком при  $Q = 2,5 \text{ Дж/см}^2$ ,  $N = 3$  и  $T = 700^\circ\text{C}$  имели близкие по величине значения газопроницаемости  $0,29\text{--}0,31 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$ . Полученные значения сопоставимы с обработанными импульсным



электронным пучком пористыми анодами без подслоя, для которых газопроницаемость в среднем составила  $0,31 \cdot 10^{-5}$  моль·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>·Па<sup>-1</sup>.

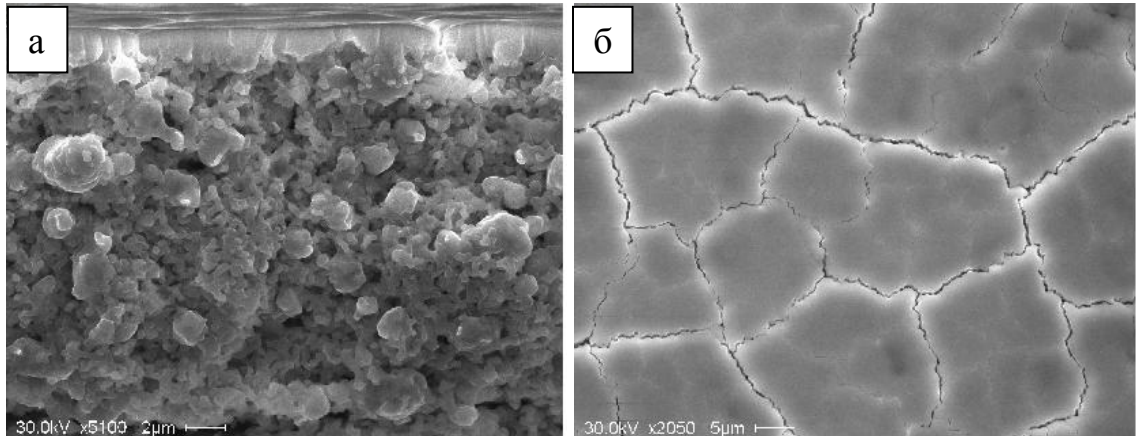


Рисунок 4.8 – Изображение микроструктуры поперечного излома и поверхности анода с YSZ подслоем толщиной 1,4 мкм после импульсной электронно-пучковой обработки с

$$E_s = 3,5 \text{ Дж/см}^2, N = 3 \text{ и } T = 700^\circ\text{C}.$$

#### 4.3. Формирование методом магнетронного распыления пленки $\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ электролита на модифицированных пористых анодах ТОТЭ

Для изучения влияния предварительной импульсной электронно-пучковой обработки анодов ТОТЭ на свойства и характеристики формируемых на их поверхности пленок YSZ электролита было изготовлено 4 серии образцов единичных ячеек ТОТЭ, описание которых дано в Таблице 4.4. Образцы 1 и 2 серий (образцы № 1–4, Таблица 4.4) были изготовлены без применения импульсной электронно-пучковой обработки, то есть осаждались на исходный пористый анод. Образцы 1 серии имели разную толщину пленки YSZ электролита, которая составляла 2,5; 4,9 и 9 мкм. Толщина пленки электролита образца № 4 была около 10 мкм. Данный образец был отожжен в воздушной атмосфере при температуре 1150°C в течение 2 часов. Образцы 3 и 4 серий были получены путем осаждения YSZ электролита на предварительно обработанные импульсным электронным пучком аноды без подслоя (образцы № 5 и 6, Таблица 4.4) и с тонким YSZ подслоем (образцы № 7–9, Таблица 4.4).

Было показано, что пленки электролита, осажденные на анодную подложку, предварительно обработанную электронным пучком (образцы № 5 и 6, серия 3), имеют столбчатую, но при этом достаточно плотную структуру. Дефектов в виде растрескивания покрытия или отслаивания пленки от подложки не наблюдалось. Однако на поверхности образцов были видны не до конца закрывшиеся поры. Эти образцы имели высокую газопроницаемость (Таблица 4.4), недостаточную для эффективной и стабильной работы ТОТЭ.

Результаты измерения газонепроницаемости хорошо согласуются с результатами исследования микроструктуры образцов. Микроструктура покрытия образца № 6, приведенная на рисунке 4.9 (а, б), схожа со структурой пленки электролита, осажденной на исходный анод (ESL ElectroScience) в импульсном униполярном режиме магнетронного распыления (рисунок 3.8 (а), Глава 3).

Таблица 4.4

**Параметры изготовления и характеристики единичных топливных ячеек с YSZ электролитом.**

№ серии	№ образц а	Параметры ЭПО $Q, (\text{Дж}/\text{см}^2)/N/T (^\circ\text{C})$	Толщина YSZ электролита, мкм		Отжиг, 1150°C 2 ч	Газопроницаемость $G, \text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$
			подслоя	основной		
1	1	–	–	2,5	–	$2,6 \cdot 10^{-7}$
	2	–	–	4,9	–	$2,1 \cdot 10^{-7}$
	3	–	–	9	–	$1,4 \cdot 10^{-7}$
2	4	–	–	10	+	$0,98 \cdot 10^{-7}$
3	5	0,8/3/700	–	2,5	–	$6,3 \cdot 10^{-7}$
	6	2,5/3/700	–	3	–	$5,9 \cdot 10^{-7}$
4	7	0,8/3/700	0,6	2,5	–	$1,38 \cdot 10^{-7}$
	8	0,8/3/700	1,3	2,5	–	$1,01 \cdot 10^{-7}$
	9	0,8/3/700	2	2,5	–	$1,63 \cdot 10^{-7}$

Иная микроструктура пленки YSZ электролита была обнаружена для образцов № 7–9, серия 4 (Таблица 4.4). В этой серии образцов основной слой электролита осаждался на тонкий YSZ подслоя, предварительно облученный электронным пучком. Образцы № 7–9 имели более гладкую поверхность по сравнению с образцами 3 серии, без дефектов в виде пор и трещин (рисунок 4.9 (в)). Микроструктура поперечного излома пленки YSZ электролита для образцов № 7–9 представляла собой плотный и однородный слой с хорошим контактом между пленкой и подложкой, в котором столбчатая структура не наблюдалась (рисунок 4.9 (г)). Похожую микроструктуру имела пленка электролита, отожженная при температуре 1150°C (рисунок 3.21, Глава 3).

Благодаря предварительной обработке тонкого YSZ подслоя электронным пучком, последующий рост пленки электролита осуществляется не с отдельных вершин гранул пористой подложки, а с более ровной и однородной поверхности, и, как результат, формируется достаточно плотная и однородная структура. Для образца № 4 формирование плотной структуры объясняется диффузионным массопереносом внутри пленки YSZ на стадии отжига,

в результате чего столбчатая структура сливается и становится полностью неразличимой. Как было показано в Главе 1, такой метод модификации пленки электролита с целью улучшения его структуры обычно, используется для улучшения структурных характеристик. Однако по сравнению с YSZ пленками, изготавливаемыми по традиционным порошковым технологиям, пленки, наносимые магнетронным распылением, уплотняются при отжиге на значительно меньших температурах (1100–1200°C вместо 1450°C). В свою очередь, результаты исследования микроструктуры показали, что комбинация реактивного магнетронного распыления и импульсной электронно-пучковой обработкой обеспечивает формирование в едином технологическом цикле плотной бездефектной структуры, что позволяет полностью исключить стадию высокотемпературного отжига в процессе изготовления тонкопленочного электролита.

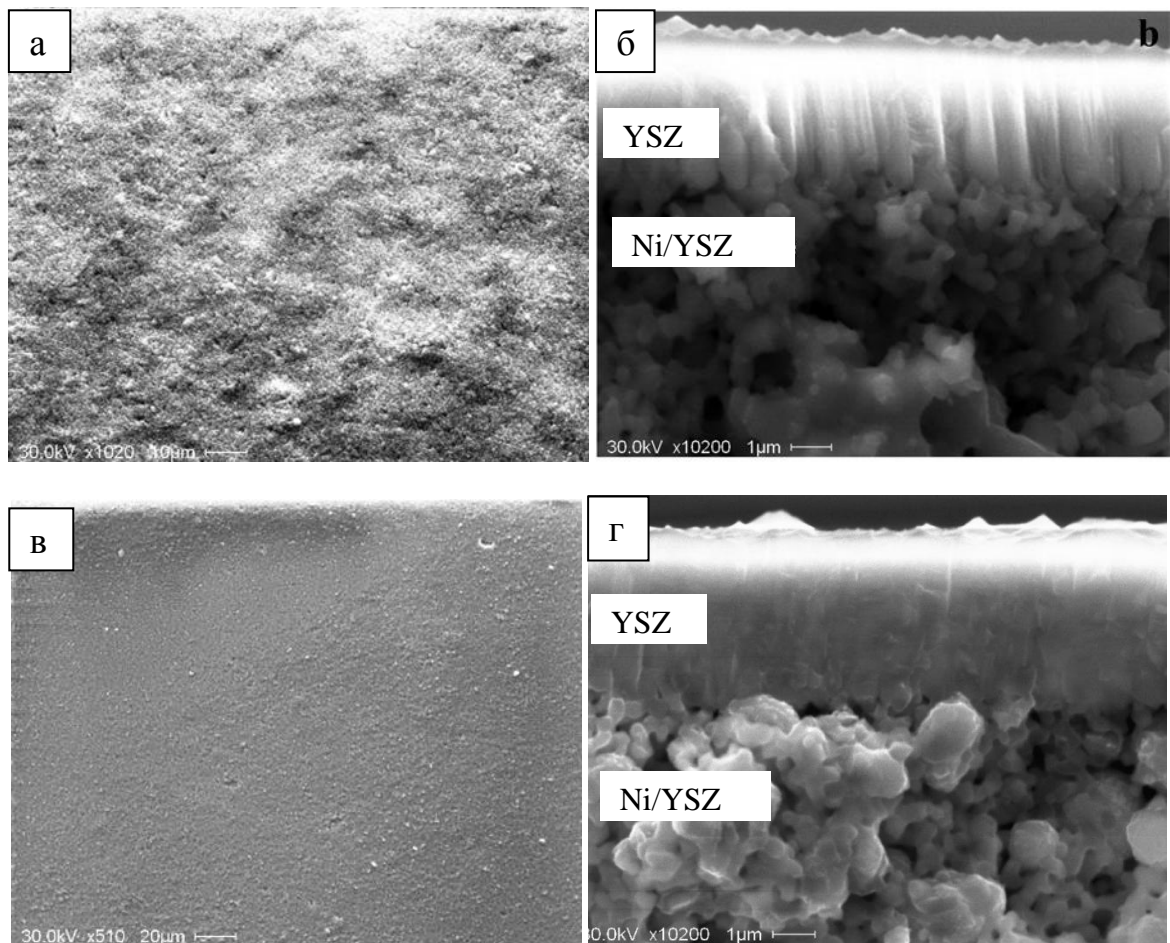


Рисунок 4.9 – Микроструктура поверхности и поперечного излома пленок  $ZrO_2:Y_2O_3$  электролита: (а,б) – образец № 6; (в,г) – образец № 8 (Таблица 4.4).

Результаты измерения величины газопроницаемости ячеек с YSZ электролитом также представлены в Таблице 4.4. Видно, что во всех случаях после нанесения пленки электролита произошло снижение газопроницаемости, по сравнению с исходным анодом. Большая

газопроницаемость образцов серии 3, скорее всего, связана с малой толщиной нанесенных покрытий, которой оказалось недостаточно для того, чтобы зарастить поверхностные поры подложки и сформировать плотный слой. Также видно, что ячейки № 3, 4 и 7–9 имеют близкие по величине значения газопроницаемости. Стоит отметить, однако, что для ячеек № 7–9 значения газопроницаемости порядка  $1,01\text{--}1,63 \cdot 10^{-7}$  моль·м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>·Па<sup>-1</sup> удалось получить при толщине пленки электролита вдвое меньшей, чем у ячеек № 3 и 4. Полученные значения хорошо коррелируют с результатами исследования микроструктуры покрытий, представленных на рисунке 4.9 данной главы и рисунке 3.8 (а) и 3.21 (Глава 3). Известно, что диффузионный поток кислорода через электролит должен быть на два порядка величины меньше потока ионов кислорода. Ток величиной 1 А/с соответствует потоку кислорода 0,058 см<sup>3</sup>/с [209]. Таким образом, при плотности тока 0,6 А/см<sup>2</sup> в единичной топливной ячейке, диффузионный поток атомов или молекул кислорода должен быть меньше, чем 3,5 см<sup>3</sup>/с. Для электролита, работающего с перепадом давления 0,06 атм газопроницаемость должна быть меньше, чем  $10^{-7}\text{--}10^{-8}$  моль·м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>·Па<sup>-1</sup>. Поэтому видно, что полученные для образцов № 7–9 значения газопроницаемости являются приемлемыми для эффективной работы ТОТЭ.

Результаты рентгеноструктурного анализа пленки YSZ электролита, осажденной на анод с тонким YSZ подслоем обработанным электронным пучком (образец № 8, Таблица 4.4), приведены на рисунке 4.10. Для сравнения результатов также приведены рентгенограммы пленок YSZ электролита осажденных в импульсном униполярном режиме на исходный анод (образец № 3, Таблица 4.4, рисунок 3.8 (а), Глава 3), а также на анод после его предварительной обработки электронным пучком (образец № 5, Таблица 4.4).

Следует отметить, что все три образца были получены при одинаковых условиях магнетронного распыления. На представленных дифрактограммах видно, что для всех трех случаев была обнаружена, в основном, кубическая фаза пленок YSZ электролита (YSZ-с). Однако в пленках электролита, осажденных на исходный анод (рисунок 4.10 (а)), а также на анод после ЭПО (рисунок 4.10 (б)), кроме кубической было обнаружено содержание тетрагональной фазы в количестве около 40 и 17 масс %, соответственно.

Наличие тетрагональной фазы характерно для пленок, осажденных магнетронным распылением [15], и оно ожидаемо для покрытий, не подвергавшихся никакой высокотемпературной обработке. Однако предварительная обработка пористого анода пучком электронов привела к снижению количества тетрагональной фазы в осаждаемой YSZ пленке. Пленка YSZ, осажденная на подложку с YSZ подслоем, обработанным электронным пучком, полностью состоит из кубической фазы (рисунок 4.10 (в)). Это может объясняться тем, что в процессе ЭПО подслоя электролита претерпевает высокотемпературный нагрев, в результате которого тетрагональная фаза трансформируется в кубическую. Также для данной пленки было

отмечено сужение дифракционных пиков по сравнению с покрытием, полученным на исходном аноде. Это свидетельствует об укрупнении зерна в пленке. Аналогичный эффект наблюдался для осажденных YSZ покрытий после их высокотемпературного отжига (рисунок 3.22, Глава 3), что, в принципе, было ожидаемо для данного образца и согласуется с литературой.

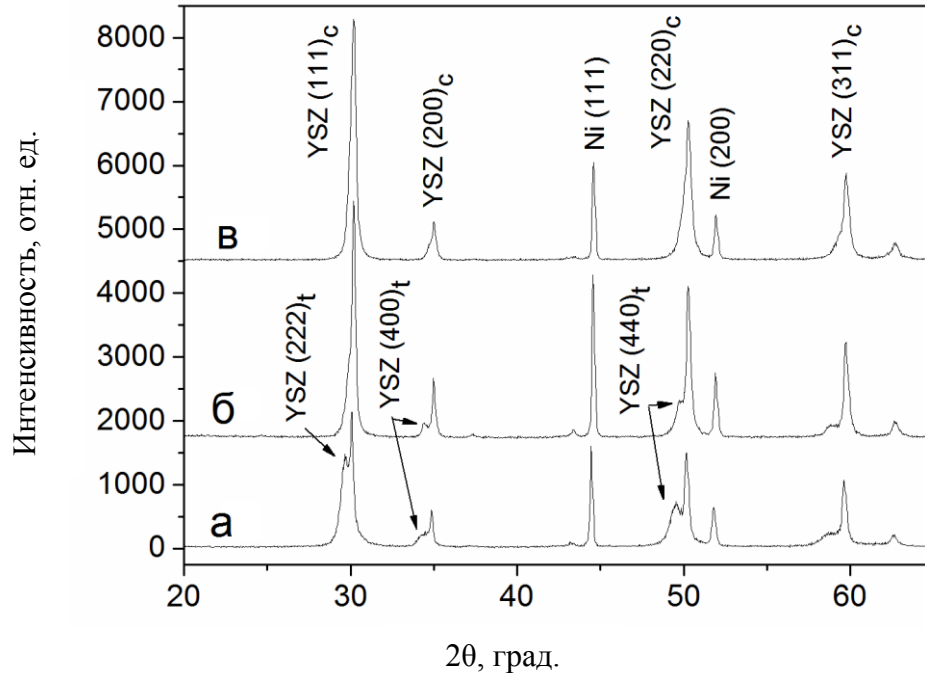


Рисунок 4.10 – Дифракционные картины пленок YSZ электролита, осажденных магнетронным распылением: а – образец № 3; б – образец № 5; в – образец № 8 (Таблица 4.4).

В Таблице 4.5 приведены значения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и микронапряжений ( $\Delta d/d \cdot 10^{-3}$ ) в YSZ покрытиях, определенные в результате рентгеноструктурного анализа.

Таблица 4.5

**Данные измерения областей когерентного рассеяния и микронапряжений в покрытиях YSZ, полученных в разных режимах.**

Описание структуры образца	Размеры ОКР, нм	Микронапряжения, $\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
Ni/YSZ+YSZ	11	5,7
(Ni/YSZ+YSZ) +отжиг	16	1,7
(Ni/YSZ+YSZ)+ЭПО+YSZ	21–37	0,5–1,4

Видно, что импульсная электронно-пучковая обработка, аналогично отжигу, приводит к росту ОКР и уменьшению величины микронапряжений в покрытии. Однако ввиду того, что



ЭПО может осуществляться в едином технологическом цикле с процессом осаждения YSZ покрытия и является достаточно быстрым процессом, не требующим больших временных и энергозатрат по сравнению с отжигом такой метод модифицирования видится более привлекательным.

Кроме описанных выше, был реализован режим осаждения YSZ покрытия при импульсном биполярном питании магнетрона на пористые аноды производства NIMTE (Китай), предварительно обработанные электронным пучком с плотностью энергии пучка  $0,8 \text{ Дж/см}^2$ , количеством импульсов равном 3 и нагреве до  $700^\circ\text{C}$ . Толщина пленки YSZ электролита составляла около 3 мкм, а ее газопроницаемость была  $1,08 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$ . Микроструктура поперечного излома и дифракционная картина образца представлены на рисунке 4.11.

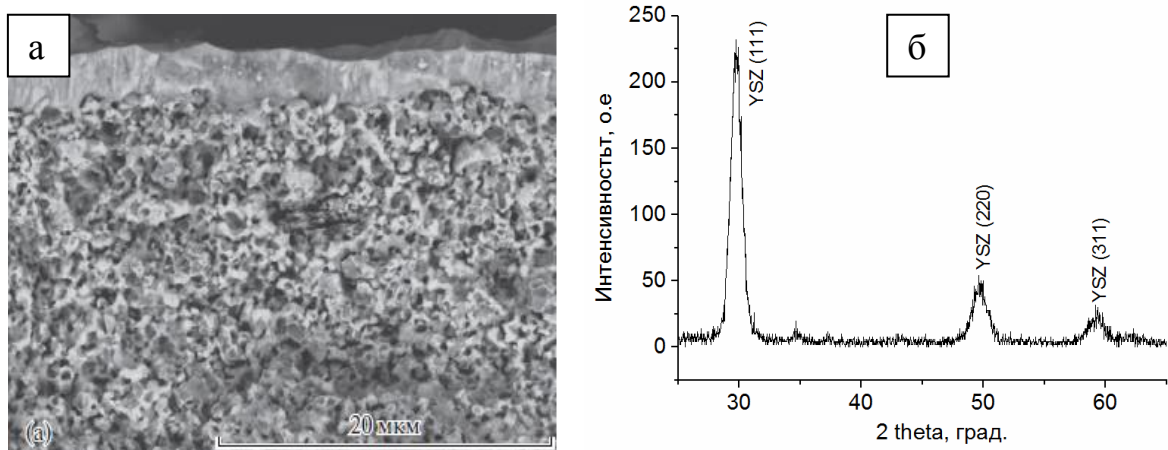


Рисунок 4.11 – Изображение микроструктуры поперечного излома (а) и дифракционная картина пленки YSZ электролита (б), осажденной в импульсном биполярном режиме магнетронного распыления в сочетании с импульсной электронно-пучковой обработкой на несущем NiO/YSZ аноде производства NIMTE, Китай.

Видно, что предложенный способ осаждения покрытия привел к формированию плотного однородного покрытия без дефектов и столбчатой структуры. Рентгеноструктурный анализ показал наличие только кубической фазы YSZ покрытия. Средняя величина области когерентного рассеяния составляла 11 нм, а постоянная решетки  $a$  равнялась  $5,161 \text{ \AA}$ . Микронапряжения кристаллической решетки  $\Delta d/d$  составили  $5,1 \cdot 10^{-3}$ .

Кроме рентгеноструктурного анализа для исследования данного образца был использован метод рамановской спектроскопии. Результаты приведены на рисунке 4.12. Видно, что для пленки YSZ в диапазоне спектра  $200\text{--}900 \text{ см}^{-1}$  наблюдается один рамановский пик на частоте около  $618 \text{ см}^{-1}$ , соответствующий кубической фазе YSZ пленки [210]. Пик на частоте

$618\text{ см}^{-1}$  относится к  $F_{2g}$  моде в решетке YSZ, которая соответствует симметричным колебаниям атомов кислорода вблизи неподвижных катионов.

Представленные результаты еще раз продемонстрировали преимущество использования импульсного биполярного режима магнетронного распыления. Данный режим осаждения при более высоких скоростях распыления по сравнению с импульсным униполярным режимом, приводит к формированию плотных однородных покрытий с требуемой структурой и фазовым составом. А сочетание биполярного питания магнетрона с ЭПО позволило уменьшить толщину осаждаемого покрытия, снизив тем самым омические потери в ТЯ.

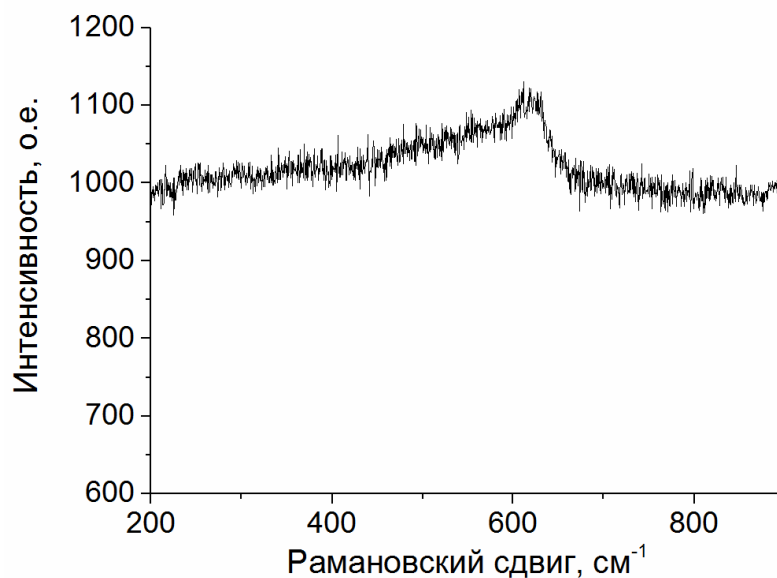


Рисунок 4.12 – Рамановский спектр пленки YSZ электролита, осажденной в импульсном биполярном режиме магнетронного распыления в комбинации с импульсной электронно-пучковой обработкой на несущем NiO-YSZ аноде производства NIMTE (Китай).

Результаты проведенных исследований показывают, что предложенный метод модификации пористых анодов ТОТЭ, такой как импульсная электронно-пучковая обработка, является весьма эффективным с точки зрения уменьшения размера пор поверхностного слоя, а также формирования переходной области между пористой подложкой и электролитом. Импульсная электронно-пучковая обработка в комбинации с магнетронным распылением на этапе формирования пленки электролита, может стать альтернативой процессу высокотемпературного отжига, традиционно используемого для улучшения структуры электролита и его газоплотности. Такая обработка позволяет получать плотные однородные покрытия с кубической структурой, более крупным зерном и меньшими микронапряжениями. Кроме того, такой подход позволяет получать газонепроницаемые слои электролита

существенно меньшей толщины, а значит, появляется возможность уменьшить потери и повысить эффективность ТОТЭ, работающего при пониженных температурах.

#### 4.4. Исследование электрохимических характеристик единичных ячеек ТОТЭ с $ZrO_2:Y_2O_3$ электролитом, сформированным методом комбинированного электронно-ионно-плазменного осаждения

##### 4.4.1. Исследование электрохимических характеристик топливных ячеек методом вольтамперометрии

Для изучения влияния импульсной электронно-пучковой обработки на эксплуатационные свойства ТОТЭ были исследованы электрохимические характеристики топливных ячеек методами вольтамперометрии и импедансной спектроскопии. Для этого были изготовлены единичные топливные ячейки с разными толщинами электролита, состоящие из исходного пористого NiO/YSZ анода, тонкого (0,3–2 мкм) YSZ подслоя, обработанного электронным пучком, основного слоя YSZ электролита толщиной 2,5–3 мкм и LSM катода, сформированного методом трафаретной печати. Формирование пленок электролита осуществлялось в режиме среднечастотного импульсного магнетронного распыления. На рисунке 4.13 приведены вольтамперные и мощностные характеристики топливной ячейки с электролитом при его суммарной толщине 4 мкм в диапазоне рабочих температур 550–800°C. Электролит состоял из обработанного электронным пучком подслоя толщиной 1,5 мкм и основного слоя толщиной 2,5 мкм.

При использовании в качестве окислителя воздуха (рисунок 4.13 (а)) напряжение разомкнутой цепи при температуре 800°C составляло 0,96 В и увеличивалось до 1,1 В при снижении рабочей температуры до 550°C, что близко к теоретическим значениям. Максимальная плотность мощности, полученная для данной ячейки при 800, 700 и 600°C, составила 620, 315 и 120 мВт/см<sup>2</sup>, соответственно. Замена воздуха на кислород привела к увеличению плотности мощности до 930, 430 и 150 мВт/см<sup>2</sup> при указанных выше температурах (рисунок 4.13 (б)).

Полученные значения плотности мощности на воздухе близки к тем, которые продемонстрировала топливная ячейка с YSZ электролитом, осажденным в униполярном импульсном режиме магнетронного распыления и отожженным при 1150°C (350 мВт/см<sup>2</sup> при 700°C, рисунок 3.22, Глава 3) и ТЯ с электролитом, осажденным при импульсном биполярном питании магнетрона (320 мВт/см<sup>2</sup> при 700°C, рис. 3.19, Глава 3), и в 3 раза превышает величину плотности мощности, полученную для ячейки с YSZ электролитом, осажденным в



униполярном импульсном режиме на исходный анод ( $110 \text{ мВт/см}^2$  при  $700^\circ\text{C}$ , рисунок 3.9, Глава 3). Различие в значениях максимальной плотности мощности увеличивается до четырех раз при уменьшении температуры ТОТЭ до  $600^\circ\text{C}$ . По-видимому, это обусловлено меньшим омическим сопротивлением электролита описанных топливных ячеек, в том числе и двухслойного, что говорит о перспективности ЭПО в комбинации с магнетронным распылением как метода изготовления среднетемпературных ТОТЭ.

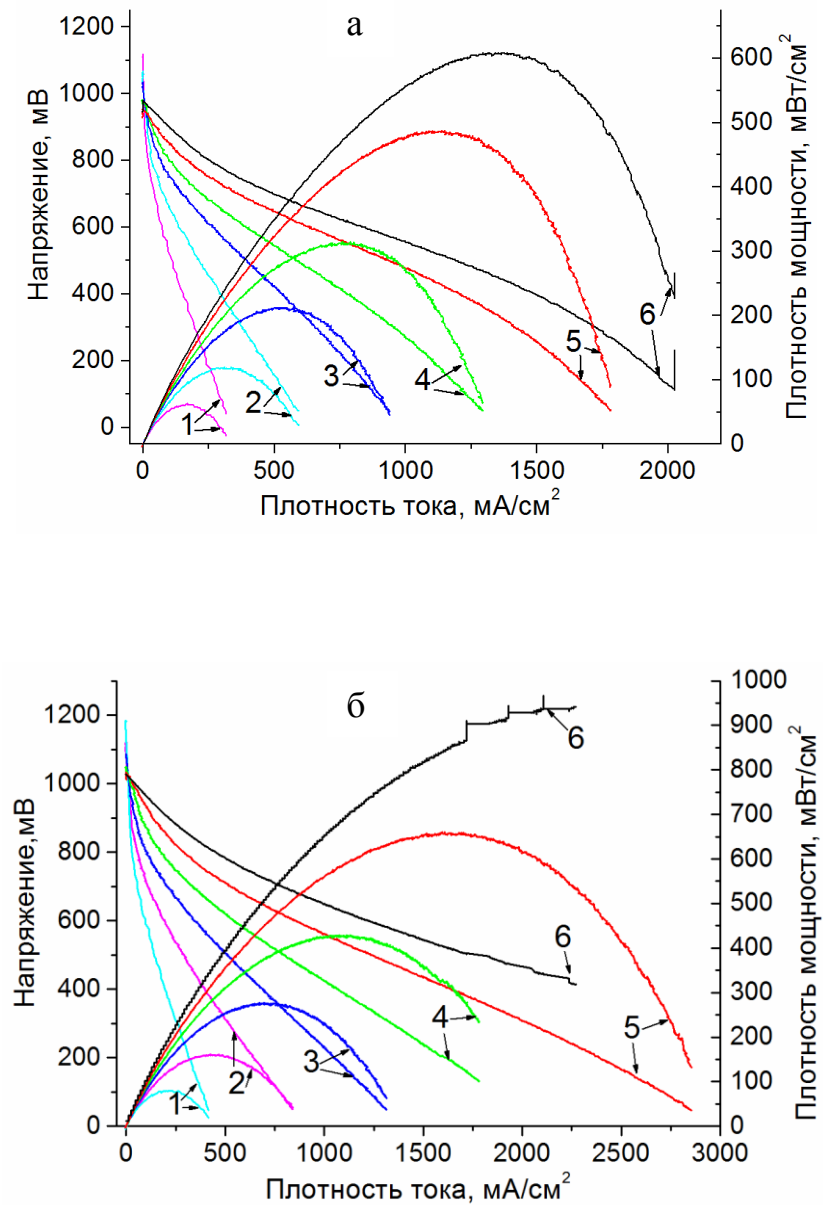


Рисунок 4.13 – Вольтамперные и мощностные характеристики топливной ячейки с YSZ подслоем толщиной 1,5 мкм после ЭПО и слоем основного YSZ электролита толщиной 2,5 мкм, измеренные при использовании в качестве окислителя воздуха (а) и кислорода (б): 1 -  $550^\circ\text{C}$ ; 2 -  $600^\circ\text{C}$ ; 3 -  $650^\circ\text{C}$ ; 4 -  $700^\circ\text{C}$ ; 5 -  $750^\circ\text{C}$ ; 6 -  $800^\circ\text{C}$ . Расход водорода 40 мл/мин, воздуха (кислорода) – 150 мл/мин.

Для топливных ячеек с осажденным в униполярном среднечастотном импульсном режиме магнетронного распыления YSZ электролитом (ТЯ 1), электролитом отожженным при 1150°C (ТЯ 2), а также полученным в комбинации с ЭПО (ТЯ 3), были вычислены значения эквивалентного удельного электрического сопротивления (ASR). Также для сравнения приведены значения ARS для ТЯ № БП2 с YSZ электролитом полученным в режиме импульсного биполярного распыления (без отжига, рис. 3.24 (а), Глава 3). Результаты приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6

**Описание структуры и характеристики топливных ячеек с тонкопленочным YSZ электролитом.**

№ образца	Структура топливной ячейки	Характеристики ТЯ, при 700°C	
		ASR, Ом·см <sup>2</sup>	P <sub>уд</sub> , мВт/см <sup>2</sup>
ТЯ 1	NiO/YSZ+YSZ (9 мкм)	1,15	110
ТЯ 2	[NiO/YSZ+YSZ (9 мкм)]+отжиг при 1150°C	0,37	350
ТЯ 3	[NiO/YSZ+YSZ(1,5 мкм)]+ЭПО+YSZ (2,5 мкм)	0,5	315
ТЯ № БП2	NiO/YSZ+YSZ (4,5 мкм)	0,56	320

ТЯ 2 с отожженным электролитом имела наименьшее значение ASR, которое при температуре 700°C составляло 0,37 Ом·см<sup>2</sup>. Применение ЭПО, по аналогии с высокотемпературным отжигом, привело к снижению общего удельного поверхностного сопротивления до 0,5 Ом·см<sup>2</sup>, при 700°C. Близкое значение общего удельного поверхностного сопротивления 0,56 Ом·см<sup>2</sup> имела ТЯ № БП2. Эквивалентное удельное электрическое сопротивление ТЯ 3 снижается с 1,25 до 0,5 Ом·см<sup>2</sup>, при повышении температуры от 600 до 700°C. При тех же условиях ASR ТЯ 1 уменьшается от 5,7 до 1,15 Ом·см<sup>2</sup>. Таким образом, ячейка, изготовленная с применением ЭПО на стадии формирования электролита, имеет существенно более низкое удельное сопротивление. Кроме того, разница между значениями ASR топливных ячеек ТЯ 1 и ТЯ 3 увеличивается с уменьшением температуры. Это значит, что импульсная электронно-пучковая обработка может быть использована для улучшения качества пленок электролита, напыляемого методом магнетронного распыления, в частности, для увеличения проводимости электролита, по аналогии с высокотемпературным отжигом.

Импульсная электронно-пучковая обработка позволяет улучшить не только структурные (уплотнение структуры, трансформация тетрагональной фазы в кубическую, укрупнение зерна), но и эксплуатационные характеристики слоя электролита и, как результат, повысить

эффективность топливного элемента в целом. Кроме этого, электронно-пучковая обработка может быть реализована в одном технологическом цикле с осаждением YSZ электролита, что упрощает процесс изготовления ТОТЭ.

Было изучено влияние толщины YSZ подслоя, обрабатываемого электронным пучком, на вольтамперные характеристики топливных ячеек. В Таблице 4.7 приведены характеристики топливных ячеек с разными толщинами YSZ подслоя от 0,35 до 2 мкм. Результаты экспериментов показали, что при одинаковой толщине основного слоя электролита (2,5 мкм), существует оптимальная толщина обрабатываемого электронным пучком YSZ подслоя, которая составляет 1,5–2 мкм. Снижение толщины подслоя приводит к уменьшению плотности мощности ячейки за счет снижения газоплотности электролита (при суммарной толщине около 3 мкм и менее). С другой стороны, увеличение YSZ подслоя до 2 мкм и более не приводит к дальнейшему существенному увеличению плотности мощности. Предположительно, это происходит потому, что воздействие ЭПО распространяется на глубину не более 2 мкм, и при большей толщине YSZ подслоя область, находящаяся ниже 2 мкм, как и сама граница раздела анод-электролит, не будет претерпевать структурно-фазовых превращений.

Таблица 4.7

**Характеристики топливных ячеек с тонкопленочным YSZ электролитом при температуре 650°C.**

№ топливной ячейки	Толщина электролита, мкм		НРЦ, В при 650°C	$P_{уд}$ , мВт/см при 650°C
	YSZ подслоя	основной слой YSZ		
1	0,35	2,5	0,92	130
2	1	2,5	1,02	105
3	1,5	2,5	1,03	180
4	2	2,5	1,02	215
5	-	9	0,86	56

На рисунке 4.14 приведены результаты измерения электрохимических характеристик ячейки ТОТЭ с YSZ электролитом, осажденным в импульсном биполярном режиме магнетронного распыления на анодную подложку, обработанную электронным пучком (изображение микроструктуры покрытия было приведено на рис. 4.11). При этом в качестве катода был использован LSCF/CGO.

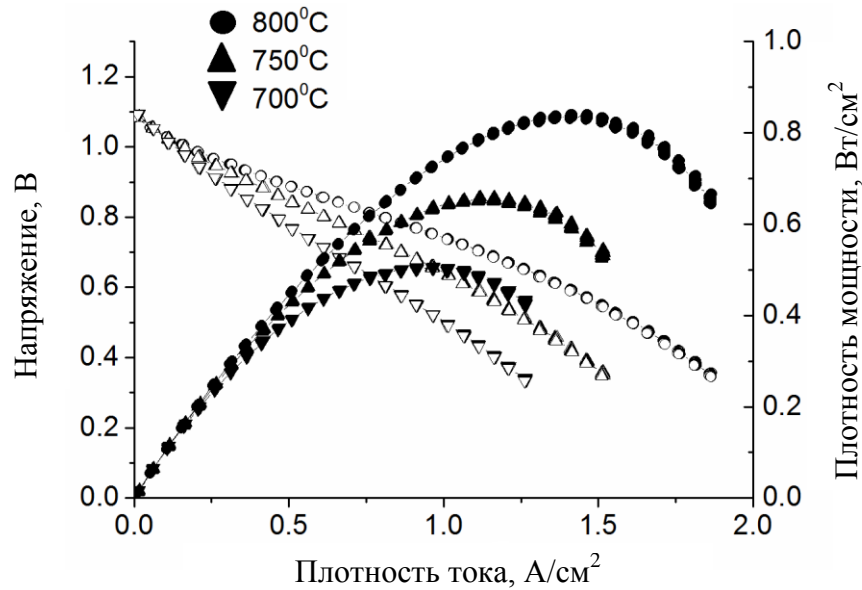


Рисунок 4.14 – Вольтамперные и мощностные характеристики единичной топливной ячейки с YSZ электролитом, осажденным в импульсном биполярном режиме магнетронного распыления в сочетании с ЭПО анодной подложки, и LSCF/CGO катодом.

Значения напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) составили 1,07–1,09 В в зависимости от температуры, максимальная плотность мощности ( $P_{уд}$ ) составила 840, 650 и 500 мВт/см<sup>2</sup>, при температурах 800, 750 и 700°C, соответственно. Предварительная ЭПО анодной подложки, благодаря модификации ее поверхности, позволила сформировать тонкий, но при этом плотный слой электролита толщиной всего 3 мкм. Полученные значения плотности мощности демонстрируют возможность снижения рабочих температур ТОТЭ до 700–750°C, при которых генерируемая плотность мощности имеет приемлемые значения. Таким пороговым значением считается уровень плотности мощности около 300 мВт/см<sup>2</sup> [211].

#### 4.4.2. Импедансная спектроскопия топливных ячеек с тонкопленочным ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> электролитом

Спектры импеданса топливных ячеек ТЯ 1 и ТЯ 3 (Таблица 4.6), измеренные при напряжении разомкнутой цепи при температуре 600, 650 и 700°C, показаны на рисунке 4.15. Они описываются двумя частично перекрывающимися дугами малого радиуса на высоких частотах и большого радиуса на низких частотах. Высокочастотная дуга выражена слабо, но с уменьшением температуры ее проявление становится более очевидным.

Согласно общей теории электрохимической импедансометрии точка пересечения высокочастотной области годографа с действительной осью импеданса соответствует омическому сопротивлению топливной ячейки ( $R_E$ ), которое включает в себя сопротивление

электролита, двух электродов, токовых коллекторов и соединяющих проводов. Точка пересечения низкочастотной области годографа с действительной осью импеданса определяет полное сопротивление топливной ячейки ( $R_E + R_p$ ), которое состоит из омического сопротивления ячейки, сопротивления, обусловленного концентрационной поляризацией (сопротивления массопереносу), поляризационного сопротивления, обусловленного переносом заряда ( $R_{ct}^{eff}$ ), и других типов поляризационного сопротивления, возникающих, например, из-за процесса адсорбции и т.д. Полное поляризационное сопротивление электродов ( $R_p$ ), таким образом, также может быть определено из спектров импеданса.

Для ТЯ 1 омическое сопротивление увеличивается с 0,25 до 1,8 Ом при снижении температуры от 800 до 600°C. У ТЯ 3 в том же температурном диапазоне  $R_E$  с уменьшением температуры увеличивается с 0,27 до 0,6 Ом, соответственно. Таким образом, при температуре 800°C омические сопротивления исследуемых образцов примерно одинаковы и составляют 0,25–0,27 Ом, но при уменьшении температуры образцы, обработанные электронным пучком, имеют существенно меньшее омическое сопротивление. При этом разница между  $R_E$  ТЯ 1 и ТЯ 3 при уменьшении температуры увеличивается. Поскольку полученные образцы отличаются лишь методом изготовления и толщиной электролита, а омическое сопротивление электродов, токовых коллекторов и соединительных проводов было у них одинаковым, то изменения значений  $R_E$  напрямую связаны с изменениями проводимости YSZ-электролита. Меньшее сопротивление электролита, подвергнутого электронно-пучковой обработке, по-видимому, связано с его более совершенной структурой, в частности с увеличенным содержанием кубической фазы (рисунок 4.11, б), что является следствием импульсного плавления и кристаллизации в процессе ЭПО.

Из рисунка 4.15 видно, что ТЯ 3 с двухслойным электролитом имеет не только меньшее омическое сопротивление, чем у ТЯ 1 с однослойным электролитом, но и вдвое меньшее поляризационное сопротивление  $R_p$ . Для ТЯ 3 поляризационное сопротивление в температурном диапазоне 600–700°C находится в диапазоне 4,5–17,5 Ом, в то время как у ТЯ 1 оно лежит в диапазоне 6–33 Ом. Это означает, что электронно-пучковая обработка оказывает влияние не только на свойства подслоя YSZ, но и воздействует на границу NiO/YSZ анод-YSZ подслоя, изменяя его микроструктуру и снижая поляризационное сопротивление на аноде. Такое воздействие, вероятно, приводит к увеличению трехфазной границы между анодом и электролитом и уменьшению поляризационного сопротивления, обусловленного переносом заряда.

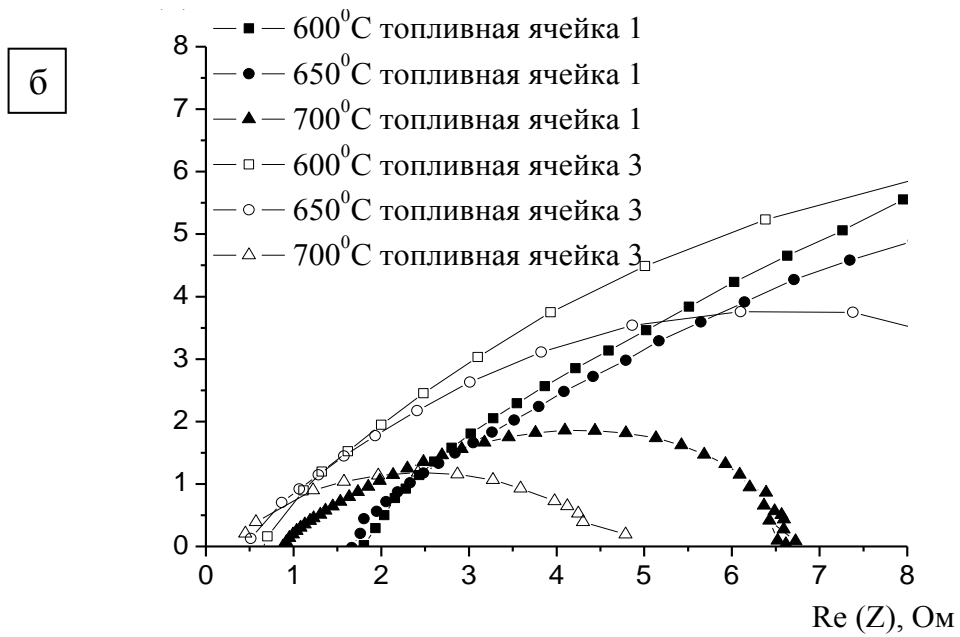
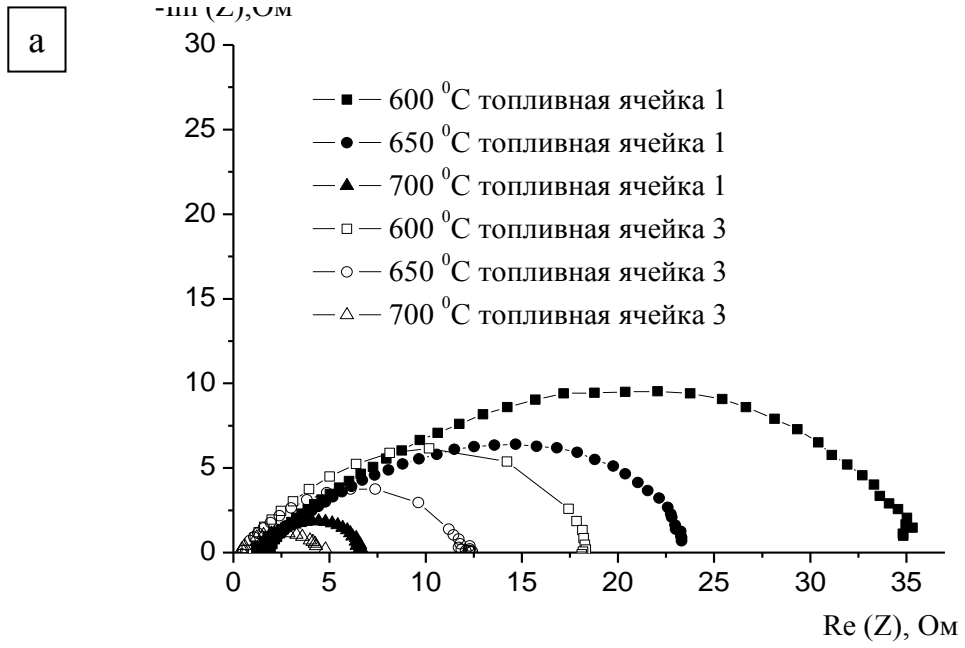


Рисунок 4.15 – Спектры импеданса ТЯ 1 и ТЯ 3 (Таблица 4.6), измеренные при температурах 600, 650 и 700<sup>0</sup>С (а) и увеличенная высокочастотная область спектров импеданса (б): расход водорода 40 мл/мин, расход воздуха 150 мл/мин.

На рисунке 4.16 показано влияние расходов газа на спектры импеданса ТЯ 3. Измерения проводились при напряжении разомкнутой цепи. Видно, что в высокочастотной области изменение расхода водорода и кислорода не оказывает влияние на вид спектров импеданса ячейки, а в низкочастотной области импеданс уменьшается с увеличением расхода газа.

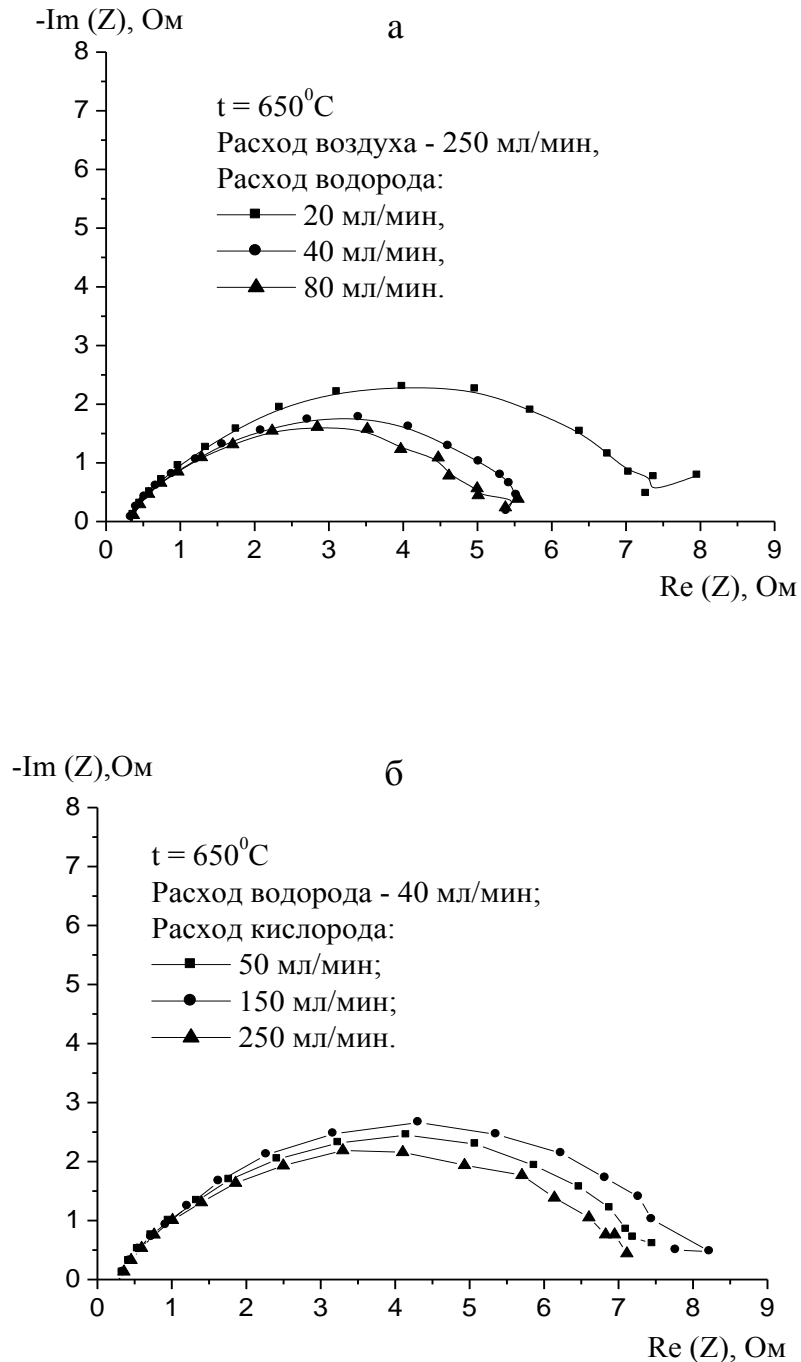


Рисунок 4.16 – Спектры импеданса ТЯ 3 при температуре  $650^{\circ}\text{C}$  и различных расходах водорода (а) и кислорода (б).

Как уже говорилось выше, импеданс ячеек с тонкопленочным YSZ электролитом в режиме холостого хода характеризуется дугами с большим радиусом на малых частотах и малым радиусом на больших частотах. При подключении электрической нагрузки спектры импеданса имеют аналогичный вид. Это указывает на то, что существует, по крайней мере, два различных процесса на электродах, соответствующие высоко- и низкочастотным дугам. Похожие спектры импеданса наблюдались в работе [212], где исследовались ТОТЭ с несущим анодом, YSZ электролитом и LSM-YSZ/LSM-двухслойным катодом.

Спектр импеданса ТЯ 3 моделировался с помощью эквивалентной схемы, изображенной на рисунке 4.17, где  $R_E$  – полное омическое сопротивление,  $(R_1, Q_1)$  и  $(R_2, Q_2)$  относятся к высоко- и низкочастотным дугам, соответственно. В эквивалентную схему входят две последовательно соединенные цепочки с параллельным соединением сопротивления и элемента постоянной фазы (CPE).

Элемент постоянной фазы часто используется в эквивалентных схемах для моделирования импеданса и выражается как

$$Q = A^{-1}(j\omega)^{-n}, \quad (4.21)$$

где  $A$  – псевдоемкость ( $\text{Ф}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{сек}^n$ ),  $\omega$  – угловая частота ( $\text{рад}\cdot\text{сек}^{-1}$ ),  $j = (-1)^{1/2}$  и  $n$  – показатель степени CPE. При  $n = 1$  элемент постоянной фазы представляет собой чистую емкость, при  $n = 0$  CPE является сопротивлением, а при  $n = 0,5$  CPE превращается в элемент Варбурга и используется для моделирования диффузии реагентов. Наличие элемента постоянной фазы в эквивалентной схеме может свидетельствовать о распределенной по поверхности реакционной способности, поверхностной неоднородности, шероховатости или фрактальной геометрии, пористости электродов, распределении тока и потенциала в соответствии с геометрией электродов [213].

В используемой нами для анализа импеданса программе Z-View элемент постоянной фазы задается двумя параметрами, называемыми CPE-T и CPE-P. Параметр CPE-T представляет собой псевдоемкость  $A$ , а CPE-P показатель степени  $n$  из уравнения (1), характеризующий геометрические свойства поверхности [214].

Значения сопротивлений  $R_E, R_1, R_2$  и элементов постоянной фазы  $Q_1, Q_2$  для ТЯ 3 были рассчитаны для спектров импеданса, измеренных в режиме холостого хода ячейки при различных температурах (Таблица 4.8).



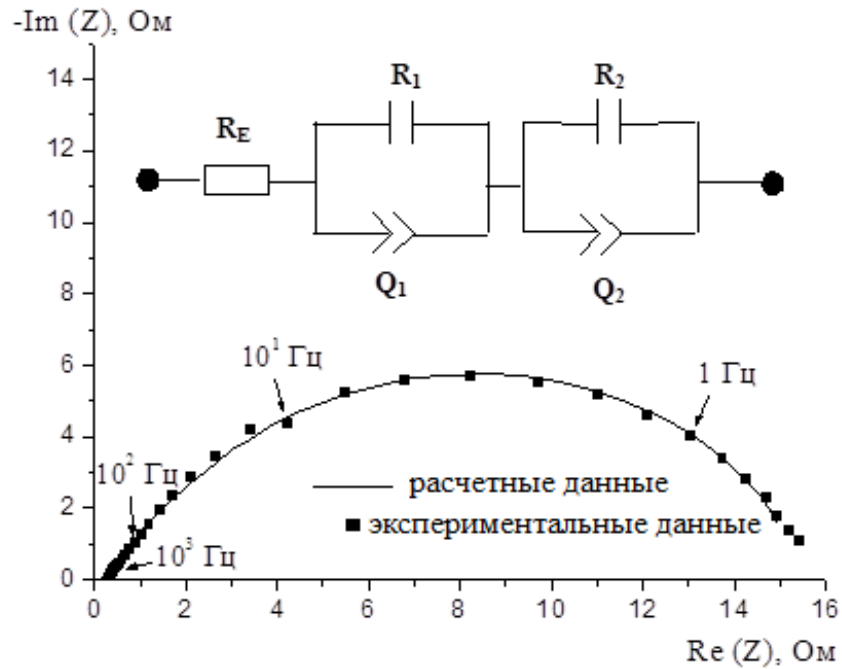


Рисунок 4.17 – Спектры импеданса ТЯ 3, расчетный и измеренный при температуре 650°C (расход водорода 40 мл мин<sup>-1</sup>, воздуха – 150 мл мин<sup>-1</sup>), а также эквивалентная схема топливной ячейки ( $R_E$ : омическое сопротивление,  $R_1$ : сопротивление высокочастотной дуги,  $Q_1$ : элемент постоянной фазы (CPE) высокочастотной дуги,  $R_2$ : сопротивление низкочастотной дуги,  $Q_2$ : элемент постоянной фазы (CPE) низкочастотной дуги). Диаметр топливной ячейки 20 мм, площадь катода 1 см<sup>2</sup>.

Таблица 4.8

**Параметры, рассчитанные с помощью программы Z-View 2.3f для спектров импеданса ТЯ 3, измеренных в режиме холостого хода при различных температурах.**

$t, ^\circ\text{C}$	$R_E, \text{Ом}$	Высокочастотная дуга			Низкочастотная дуга		
		$R_1, \text{Ом}$	$Q_1, \Phi \text{ сек}^n$	$R_1 Q_1$ ( $\tau_B, \text{мс}$ )	$R_2, \text{Ом}$	$Q_2, \Phi \text{ сек}^n$	$R_2 Q_2$ ( $\tau_H, \text{мс}$ )
650	0.30	1.6	$A = 0.14, n = 0.77$	224	13.6	$A = 0.1, n = 0.87$	1360
700	0.29	1.2	$A = 0.12, n = 0.69$	144	5.3	$A = 0.05, n = 0.79$	265
750	0.28	0.67	$A = 0.023, n = 0.69$	15.4	2.14	$A = 0.006, n = 0.75$	12.8
800	0.27	-	-	-	1.29	$A = 0.005, n = 0.75$	6.5

При температуре 800°C омическое сопротивление топливной ячейки с двухслойным электролитом было  $\sim 0,23 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ . Исходя из проводимости YSZ, равной  $\sim 0,04 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  при 800°C (омическое сопротивление YSZ электролита толщиной 10 мкм  $\sim 0,025 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ) [215], омическое сопротивление YSZ электролита толщиной 3–5 мкм должно быть  $\sim 0,008\text{--}0,012 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ . Значительное отличие, наблюдаемое на практике, возможно вызвано дополнительным контактным сопротивлением на границе LSM/YSZ, поскольку в нашем случае LSM катод не был спечен при обычно используемых на практике температурах (1100–1250°C), а также сопротивлением на границе электродов с токовыми коллекторами.

С увеличением рабочей температуры поляризационные сопротивления  $R_1$  и  $R_2$ , также как и постоянные времени  $R_1Q_1$  и  $R_2Q_2$ , соответствующие высоко- и низкочастотным дугам, значительно уменьшаются. Так например  $R_1$  и  $R_2$  при температуре 750°C равны 0,67 и 2,14 Ом, что в два и шесть раз меньше их соответствующих значений при 650°C. Постоянные времени  $R_1Q_1$  и  $R_2Q_2$  с увеличением температуры от 650 до 750°C также существенно уменьшаются, в пятнадцать и более чем в сто раз, соответственно. При 800°C дуга с малым радиусом, соответствующая высокочастотной области спектра вообще исчезает и импеданс моделируется с помощью одной цепочки параллельно соединенных сопротивления и элемента постоянной фазы.

Показатель степени  $n$  как в высокочастотной, так и в низкочастотной области импеданса, находился в пределах от 0,7 до 0,9 (Таблица 4.8). Эти значения близки к тем, которые были получены в работе [216], где исследовалась кинетика электрохимической реакции на границе LSM-YSZ. Величина показателя  $n$  для катодов, спеченных при разных температурах, изменялась от 0,5 до 0,8. Хотя остается невыясненной физической причина уменьшения  $n$  при увеличении температуры, в литературе [217] говорится об аналогичной зависимости.

Поскольку вклад анодной поляризации в суммарные потери в топливной ячейке много меньше катодной, то считается, что электродная поляризация в ТОТЭ, главным образом, катодная [216]. В работе [218] спектры импеданса, полученные для ТОТЭ с композитным LSM/YSZ катодом, также аппроксимировались двумя полуокружностями. Первая, относящаяся к высокочастотной области спектра, соответствовала процессу переноса ионов кислорода из электрода в электролит. Вторая, находящаяся в низкочастотной области, соответствовала диссоциативной адсорбции кислорода и/или поверхностной диффузии кислорода.

Уменьшение напряжения на топливной ячейке при включении нагрузки сопровождалось уменьшением поляризационных сопротивлений  $R_1$  и  $R_2$ , а также постоянных времени  $R_1Q_1$  и  $R_2Q_2$ . Это говорит о том, что процесс переноса ионов кислорода и поверхностная диссоциация с диффузией активизируются при включении электрической нагрузки [212].

Полученные результаты показывают, что предложенный метод формирования тонкопленочного электролита, сочетающий магнетронное распыление с импульсной электронно-пучковой обработкой, позволяет изготавливать ТОТЭ с достаточно высокими удельными характеристиками при умеренных ( $650^{\circ}\text{C}$ ) температурах, а дальнейшее улучшение характеристик ТОТЭ должно быть направлено на уменьшение поляризационного сопротивления электродов, в особенности катода.

#### Выводы по Главе 4

1. Проведены численные расчеты распределения температурного профиля нагрева поверхностного слоя металлокерамики NiO-YSZ, а также металлокерамики NiO-YSZ с напыленным на нее методом магнетронного распыления тонким (около 2 мкм) YSZ слоем в процессе воздействия низкоэнергетичного сильнофокусированного электронного пучка. Показано, что увеличение плотности энергии пучка приводит к росту температуры разогрева облучаемой поверхности с 1300 К при облучении образца с плотностью энергии электронного пучка  $0,8 \text{ Дж/см}^2$  до 3800 К, при облучении пучком электронов с плотностью энергии  $4,5 \text{ Дж/см}^2$ . Показано, что при увеличении плотности энергии пучка электронов с  $0,8$  до  $4,5 \text{ Дж/см}^2$  происходит увеличение глубины прогрева образца с поверхности облучения в глубину в среднем от 0,5 до 2–2,5 мкм. На основании полученных расчетных данных было сделано предположение, что обработку указанных материалов электронным пучком целесообразно проводить при значениях плотностей энергий не более  $2,5 \text{ Дж/см}^2$ , поскольку дальнейшее увеличение плотности энергии приводит к чрезмерному нагреву облучаемой поверхности, результатом чего может стать разрушение образца.

2. Изучено влияние импульсной электронно-пучковой обработки пористых NiO-YSZ анодных подложек ТОТЭ на их микроструктуру и свойства. Показано, что обработка поверхности NiO-YSZ анода ТОТЭ электронным пучком сопровождается оплавлением поверхностного слоя толщиной порядка 1,5–2 мкм. Результатом такой обработки является уменьшение пористости поверхностного слоя, о чем свидетельствуют результаты измерения газопроницаемости и анализ морфологии поверхности модифицированных образцов. Показано, что следствием увеличения числа импульсов обработки от 3 до 9, также как и увеличения плотности энергии электронного пучка от  $2,5$  до  $4,5 \text{ Дж/см}^2$ , является сглаживание поверхности, на которой может появляться сетка микротрещин и микрократеры. Предварительный нагрев облучаемого образца до  $700^{\circ}\text{C}$  позволяет частично решить проблему трещинообразования.

3. Определены оптимальные параметры импульсной электронно-пучковой обработки пористых NiO-YSZ анодов ТОТЭ, при которых число импульсов  $N = 1 \div 3$ , плотность энергии лежит в диапазоне  $E_s = 0.8\text{--}2.5$  Дж/см<sup>2</sup>, а обрабатываемые образцы предварительно нагреваются до температуры 700°C. Импульсная электронно-пучковая обработка пористого анода ТОТЭ при оптимальных параметрах позволяет снизить его газопроницаемость в 20 раз по сравнению с исходной, при сохранении развитой поверхности обрабатываемого образца.

4. Для улучшения структурных характеристик осаждаемого магнетронным распылением YSZ электролита и повышения эффективности ТОТЭ предпочтительнее осуществлять импульсную электронно-пучковую обработку анода с YSZ подслоем толщиной 1,5–2 мкм при плотности энергии электронного пучка  $E_s = 0.8 - 2.5$  Дж/см<sup>2</sup>, числе импульсов  $N = 1 \div 3$  и нагреве до 700°C.

5. Показано, что импульсная электронно-пучковая обработка тонкого YSZ подслоя, по аналогии с высокотемпературным отжигом, в результате структурно фазовых превращений приводит к трансформации тетрагональной фазы в кубическую, укрупнению зерна и подавлению столбчатой структуры обрабатываемого покрытия. Поэтому предложенный метод модификации поверхности материалов может заменить стадию высокотемпературного отжига электролита в процессе изготовления ячеек ТОТЭ.

6. Исследованы электрохимические характеристики единичных ячеек ТОТЭ с YSZ электролитом, сформированным методом магнетронного распыления в комбинации с импульсной электронно-пучковой обработкой. Значения максимальной плотности мощности составили 620 и 315 мВт/см<sup>2</sup> при 800 и 700°C, соответственно, для топливной ячейки с YSZ электролитом, осажденным в униполярном среднечастотном импульсном режиме распыления, и LSM катодом. При этом топливная ячейка аналогичного состава, но с электролитом, не прошедшим электронно-пучковую обработку, при температуре 800°C имеет плотность мощности в 2 раза меньшую (290 мВт/см<sup>2</sup>). При уменьшении температуры до 600°C различие в значениях плотности мощности указанных ячеек увеличивается до четырех раз. Для топливной ячейки с YSZ электролитом, осажденным в импульсном биполярном режиме магнетронного распыления совместно с ЭПО и использовании LSCF/CGO катода, максимальная плотность мощности составила 840 и 500 мВт/см<sup>2</sup> при 800 и 700°C, соответственно. Полученные значения плотности мощности демонстрируют возможность снижения рабочих температур ТОТЭ до 700–750°C.

7. Методом импедансной спектроскопии показано, что электронно-пучковая обработка системы «анод – YSZ подслоем» оказывает влияние не только на свойства YSZ электролита, но и вносит изменения в приграничную область между NiO/YSZ-анодом и YSZ электролитом, следствием чего является уменьшение поляризационного сопротивления на аноде.

8. Функциональные характеристики разработанных среднетемпературных ТОТЭ могут быть улучшены за счет снижения катодной поляризации, а также контактного сопротивления на границе катод/электролит и электрод/токовый коллектор.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

По результатам выполненной работы можно сделать следующие выводы:

1. Использование импульсного режима магнетронного распыления обеспечивает стабильную работу магнетрона без дугообразования на катоде и, как результат, отсутствие капельной фракции на поверхности осаждаемого покрытия. При этом формирование плотных и однородных  $ZrO_2:Y_2O_3$  покрытий с требуемой структурой и составом происходит при использовании асимметричного биполярного питания магнетрона.

2. При биполярном питании магнетрона нагрев подложки до температуры  $500^\circ C$ , как и прикладываемое к ней импульсное смещение (около  $-30$  В), приводят к существенному улучшению микроструктуры осаждаемого покрытия и улучшению адгезии между подложкой и пленкой. Такой режим осаждения приводит к формированию пленок электролита с кубической фазой YSZ, в которой столбчатые структурные элементы отсутствуют. Топливная ячейка с YSZ электролитом толщиной  $4,5$  мкм, напыленным при импульсном биполярном питании магнетрона, демонстрирует максимальную плотность мощности ( $610$  и  $320$  мВт/см<sup>2</sup>) в 2 и в 3 раза превышающую значения максимальной плотности мощности, полученной для топливной ячейки с YSZ электролитом осажденным в среднечастотном импульсном режиме ( $290$  и  $110$  мВт/см<sup>2</sup>) при рабочих температурах ТОТЭ  $800$  и  $700^\circ C$ , соответственно. Сочетание импульсного биполярного режима магнетронного осаждения  $ZrO_2:Y_2O_3$  покрытия с его последующим отжигом на воздухе при температуре  $1150^\circ C$  обеспечивает формирование газонепроницаемого слоя электролита толщиной  $2-5$  мкм. Максимальная плотность мощности ТЯ с  $ZrO_2:Y_2O_3$  электролитом, сформированным таким способом и при использовании LSCF/CGO катода, составила  $1070$  и  $640$  мВт/см<sup>2</sup> при  $800$  и  $700^\circ C$ , соответственно.

3. Микроструктура поверхности пористой подложки является одним из важнейших факторов, определяющих качество тонкопленочного электролита, формируемого методом магнетронного распыления. Для получения более плотных и однородных пленок электролита меньшей толщины необходимо использовать подложки с порами меньшего диаметра. Желательно использовать подложки с наноструктурированным поверхностным слоем.

4. Импульсная электронно-пучковая обработка является эффективным методом модификации поверхностного слоя пористого анода ТОТЭ, который позволяет управлять пористостью и размерами пор его поверхностного слоя и создавать переходный слой между пористым анодом и газонепроницаемым электролитом. Импульсная электронно-пучковая обработка пористого NiO-YSZ анода при оптимальных параметрах (плотность энергии  $0,8-2,5$  Дж/см<sup>2</sup>, число импульсов 3, длительность импульсов  $2-2,4$  мкс, средняя энергия ускоренных электронов  $12-13$  кэВ и предварительный нагрев образца до  $700^\circ C$ ) сопровождается

оплавлением поверхностного слоя толщиной порядка 1,5–2 мкм, в результате чего газопроницаемость исходной подложки уменьшается в 10–20 раз по сравнению с исходной.

5. Импульсная электронно-пучковая обработка пористого анода, с предварительно нанесенным на него  $ZrO_2:Y_2O_3$  подслоем толщиной 1,5–2 мкм, при оптимальных параметрах, по аналогии с отжигом, приводит к подавлению столбчатой структуры и формированию плотного и однородного покрытия с кубической фазой YSZ и, как результат, улучшению структуры напыляемого в дальнейшем тонкопленочного электролита и повышению эффективности ТОТЭ.

6. Разработанный комбинированный способ электронно-ионно-плазменного формирования тонкопленочного  $ZrO_2:Y_2O_3$  электролита, сочетающий в себе магнетронное распыление и импульсную электронно-пучковую обработку, приводит к увеличению эффективности ячеек ТОТЭ более чем в 2 раза по сравнению с топливными ячейками, изготовленными без использования ЭПО при прочих одинаковых условиях. Значения максимальной плотности мощности ячеек ТОТЭ с  $ZrO_2:Y_2O_3$  электролитом, осажденным в униполярном импульсном режиме магнетронного распыления и использовании LSM катода, а также в биполярном импульсном режиме и с LSCF/CGO катодом в комбинации с ЭПО, составили 620 и 840 мВт/см<sup>2</sup> при 800°C, соответственно.

7. Показана возможность масштабирования метода магнетронного осаждения  $ZrO_2:Y_2O_3$  покрытий на аноды размером 50×50 мм<sup>2</sup>. Полученные для данных ячеек значения максимальной удельной мощности (560 мВт/см<sup>2</sup> при 750°C) соответствуют мировому уровню.

Таким образом, комплекс проведенных в работе исследований и полученных результатов позволил разработать способы формирования газонепроницаемых тонких пленок  $ZrO_2:Y_2O_3$  электролита для среднетемпературного твердооксидного топливного элемента с несущим анодом планарной конструкции. Разработанный комбинированный способ формирования структуры «анод-электролит» за счет возможности без прерывания технологического процесса осуществлять обработку пленки электролита импульсным электронным пучком с целью улучшения его структуры и снятия внутренних напряжений позволяет упростить и сократить длительность процесса изготовления топливной ячейки. В том числе показана возможность применения разработанных методов для изготовления ячеек ТОТЭ большего размера, что необходимо для сборки батарей ТОТЭ мощностью 500–2000 Вт.

В заключении автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю, к.т.н., заведующему Лаборатории прикладной электроники (ЛПЭ) ИСЭ СО РАН Соловьеву А.А. за научное руководство диссертацией и поддержку работы, ведущему инженеру Лаборатории вакуумной электроники ИСЭ СО РАН Карлику К.В. за помощь в проведении экспериментов по импульсной электронно-пучковой обработке металлокерамических образцов, заведующему лабораторией теоретической физики, д.ф.-м.н.

Козыреву А.В. за помощь в проведении теоретических расчетов, сотрудникам ЛПЭ СО РАН  
Работкину С.В., Ионову И.В., Оскирко В.О. за помощь в проведении экспериментов.



**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

ТЭ – топливный элемент

ТОТЭ – твердооксидный топливный элемент

КТР – коэффициент термического расширения

ТЯ – топливная ячейка

YSZ – (yttria stabilized zirconia) диоксид циркония стабилизированный оксидом иттрия

ЭХГ – электрохимический генератор

ЭХУ – электрохимическое устройство

КПД – коэффициент полезного действия

SOFC – (solid oxide fuel cell) твердооксидный топливный элемент

IT – SOFC – (intermedium temperature solid oxide fuel cell) среднетемпературный твердооксидный топливный элемент

LT – SOFC – (low temperature solid oxide fuel cell) низкотемпературный твердооксидный топливный элемент

ЭДС – электродвижущая сила

НРЦ – напряжение разомкнутой цепи

CVD – (chemical vapor deposition) химическое газофазное осаждение

EVD – (electrochemical vapor deposition) электрохимическое газофазное осаждение

PVD – (physical vapor deposition) физическое газофазное осаждение

ВЧ – высокочастотное распыление

МОСVD – (metalorganic chemical vapor deposition) осаждение металлоорганических соединений из газовой фазы

DC – (direct current) режим на постоянном токе

HiPIMS – (high power impulse magnetron sputtering) импульсное сильноточное магнетронное распыление

DCMS – (direct current magnetron sputtering) импульсное униполярное магнетронное распыление

РК – рабочая камера

ЭП – электронная пушка

РРГ – регулятор расхода газа

ДС – двойной слой

НСЭП – низкоэнергетичный сильноточный электронный пучок

ОР – отрицательный разряд

АП – анодная плазма

МРС – магнетронная распылительная система

ИП – источник питания

ВФИ – выходной формирователь импульсов

ВАХ – вольтамперная характеристика

ОКР – область когерентного рассеяния

EB-PVD – (electron-beam physical vapor deposition) электронно-лучевое осаждение из паровой фазы

ASR – (area specific resistance) удельное электрическое сопротивление

ЭПО – электронно-пучковая обработка

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Кожевников, Д. А.** Формирование защитных покрытий на поверхности металлов в плазме сверхвысокочастотного разряда / Д. А. Кожевников, Ю. В. Галкин, К. А. Арапов, Е. В. Иванов // Теоретические и прикладные проблемы сервиса. – 2010. – № 4. – С. 1–23.
2. **Kleto, G. I.** Ion-plasma protective coatings of CdTe surface for X- and gamma-ray detectors / G. I. Kleto, A. I. Savchuk, P. M. Tkachuk and V. I. Tkachuk // Surface and Coatings Technology. – 2008. – Vol. 202 (11). – P. 2509–2512.
3. **Radjabov, T. D.** The investigation of two-layer protective-decorative coatings on oxide substrates / T. D. Radjabov, A. I. Kamardin, A. V. Sharudo // Vacuum. – 2004. – Vol. 75 (2). – P. 143–147.
4. **Дегтярев, М. А.** Исследование цветовых характеристик защитно-декоративных покрытий, нанесенных плазменным напылением на атмосфере / М. А. Дегтярев, П. Г. Лисицын // Дизайн. Материалы. Технология. – 2008. – № 3. – С. 49–51.
5. **Кузьмин, О. С.** Технология получения теплоотражающих (оксид-металл-оксид) покрытий методом магнетронного распыления / О. С. Кузьмин, Л. Г. Косицын, В. Н. Лихачев, А. Н. Подусенко, А. В. Покушалов // Физическая мезомеханика – 2004. – Т. 7 (S2). – С. 344–347.
6. **Семенов, А. П.** Трибологические свойства и вакуумные ионно-плазменные методы получения алмазных и алмазоподобных покрытий / А. П. Семенов // Трение и износ. – 2009. – Т. 30 (1). – С. 83–102.
7. **Каблов, Е. Н.** Наноструктурные ионно-плазменные защитные и упрочняющие покрытия для лопаток газотурбинных двигателей / Е. Н. Каблов, С. А. Мубояджян, А. Н. Луценко // Вопросы материаловедения. – 2008. – № 2. – С. 175–186.
8. **Каменева, А. Л.** Изучение процесса структурообразования ионно-плазменных пленок в зависимости от температурных условий формирования / А. Л. Каменева, Д. В. Каменева // Вестник Пермского государственного технического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2010. – Т. 12 (2). – С. 46–57.
9. **Ильичев, Л. Л.** Повышение износостойкости и коррозионной стойкости изделий из конструкционных и инструментальных сталей путем нанесения ионно-плазменных покрытий / Л. Л. Ильичев, В. И. Рудаков, Г. В. Клевцов, Н. А. Клевцова // Современные проблемы науки и образования. – 2006. – № 6. – С. 45–46.
10. **Липилин, А. С.** Догоним призрак [Электронный ресурс] / А. С. Липилин // Эксперт-Урал. Наука и технология. – 2009. – № 46 (400). – Режим доступа: <http://www.acexpert.ru/archive/46-400/dogonim-prizrak.html>

11. **De Souza, S. N.** Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low-temperature / S. N. De Souza, S. J. Visco, L. C. De Jonghe // *Solid State Ionics*. – 1997. – Vol. 98. – P. 57–61.
12. **Пивнюк, В. А.** Стратегия научно–технического и инновационно–технологического освоения и продвижения на рынок водородных технологий и топливных элементов / В. А. Пивнюк // *АЭЭ*. – 2007. – № 2 (46). – С. 29–50.
13. **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. – Vol. 21. – P.1861–1865.
14. **Yoo, Y.** Fabrication and characterization of thin film electrolytes deposited by RF magnetron sputtering for low temperature solid oxide fuel cells / Y. Yoo // *Journal of Power Sources*. – 2006. – Vol. 160 (1). – P. 202–206.
15. **Hobein, B.** DC Sputtering of yttria-stabilised zirconia films for solid oxide fuel cell applications / B. Hobein, F. Tietz, D. Stover, M. Cekada, P. Panjan // *J. of the European Ceramic Soc.* – 2001. – Vol. 21. – P. 1843–1846.
16. **Garcia-Barriocanal, J.** Colossal ionic conductivity at interfaces of epitaxial  $ZrO_2:Y_2O_3/SrTiO_3$  heterostructures / J. Garcia-Barriocanal, A. Rivera-Calzada, M. Varela et. al. // *Science*. – 2008. – Vol. 321. – P. 676–680.
17. **Агалаков, С. П.** Металлографические исследования пленок твердого электролита состава  $ZrO_2 Y_2O_3$ , напыленных на плотную подложку из поликора / С. П. Агалаков, Н. К. Архипов, А. Д. Неуймин, С. А. Матвеев, В. В. Попов // Тезисы докладов III Всероссийского семинара с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», – г. Екатеринбург. 31 января – 3 февраля. – 2006.– С. 135–137.
18. **Yanhai, D.** Fabrication and properties of anode-supported tubular solid oxide fuel cells / D. Yanhai, N. M. Sammes // *J. of Power Sources*. – 2004. – Vol. 136. – P. 66–71.
19. **Lowrie, F. L.** Room and high temperature failure mechanisms in solid oxide fuel cell electrolytes / F. L. Lowrie, R. D. Rawlings // *J. of the European Ceramic Soc.* – 2000. – Vol. 20. – P. 751–760.
20. **Dokiya, M.** SOFC system and technology / M. Dokiya // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 152–153. – P. 383–392.
21. **Неуймин, А. Д.** Модифицирование поверхностной пористой структуры подложек (электродов) для напыления твердого электролита состава  $ZrO_2 Y_2O_3$  методом вакуумного напыления / А. Д. Неуймин, С. П. Агалаков, Н. М. Богданович, А. Г. Гаврилов, В. П. Агалаков // Тезисы докладов III Всероссийского семинара с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», – г. Екатеринбург. 31 января – 3 февраля. – 2006. – С. 138–140.

22. **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, et al. // *J. Electrochem. Soc.* – 2004. – Vol. 151 (8). – P. 1230–1235.
23. **Rotureau, D.** Development of a planar SOFC device using screen-printing technology / D. Rotureau, J.- P. Viricelle, C. Pijolat, N. Caillol, M. Pijolat // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2005. – Vol. 25 (12). – P. 2633–2636.
24. **Sarkar, P.** Anode-Supported Tubular Micro-Solid Oxide Fuel Cell / P. Sarkar, L. Yamarte, H. S. Rho, L. Johanson // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* – 2007. – Vol. 4 (2). – P. 103–108.
25. **Zhang, Y.** Dip-coating thin yttria-stabilized zirconia films for solid oxide fuel cell applications / Y. Zhang, J. Gao, D. Peng, M. Guangyao, X. Liu // *Ceramics International.* – 2004. – Vol. 30 (6). – P. 1049–1053.
26. **Rifau, A.** Performance Study On An Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell (IT-SOFT) Fabricated By Dry Pressing Method / A. Rifau, Z. Zainal, D. Mutharasu, A. Fauzi, Y. et al. // *American Journal of Applied Sciences.* – 2006. – Vol. 3. – Is. 9. – P. 2020–2024.
27. **Wanzenberg, E.** Influence of electrode contacts on conductivity measurements of thin YSZ electrolyte films and the impact on solid oxide fuel cells / E. Wanzenberg, F. Tietz, D. Kek, P. Panjan, D. Stöver // *Solid State Ionics.* – 2003. – Vol. 164. – P. 121–129.
28. **Vervoort, A. G. J.** Surface modification of a fuel cell material by ion implantation / A. G. J. Vervoort, P. J. Scanlon, et al. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.* – 2002. – Vol. 190. – P. 813–816.
29. **Wanzenberg, E.** Influence of pre- and post-heat treatment of anode substrates on the properties of DC-sputtered YSZ electrolyte films / E. Wanzenberg, F. Tietz, P. Panjan, D. Stöver // *Solid State Ionics.* – 2003. – Vol. 159. – P. 1–8.
30. **Скорчеллетти, В. В.** Теоретическая электрохимия / В. В. Скорчеллетти. – 4-е изд., испр. и доп. – Л.: Химия, 1974. – 567 с.
31. **Лопатин, Б. А.** Теоретические основы электрохимических методов анализа: учебное пособие / Б. А. Лопатин. – М.: Высшая школа, 1975. – 295 с.
32. **Кузьмин, О.С.** Использование топливных элементов для энергоснабжения зданий / О.С. Кузьмин, Н. В. Шилкин // «АВОК». – 2004. – №2. – С. 52–62.
33. **Коровин, Н. В.** Топливные элементы / Н. В. Коровин // *Соровский образовательный журнал.* – 1998. – № 10. – С. 55–59.
34. **Коровин, Н. В.** Топливные элементы и электрохимические энергоустановки: состояние развития и проблемы / Н. В. Коровин // *Альтернативная энергетика и экология.* – 2004. – № 10 (18). – С. 8–14.

35. **Richter, J.** Materials design for perovskite SOFC cathodes / J. Richter, P. Holtappels, T. Graule, T. Nakamura, L. J. Gauckler // *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*. – 2009. – Vol. 140 (9). – P. 985–999.
36. **Борисов, В. Н.** Перспективы применения энергоустановок на топливных элементах в энергоснабжении / статья из книги В.П. Брусенцов (ред.). Твердооксидные топливные элементы: Сборник научно-технических статей. Снежинск: Издательство РФЯЦ – ВНИИТФ, 2003. – 376 с.
37. URL: [https://www.iam.kit.edu/wet/english/3014\\_3406.php](https://www.iam.kit.edu/wet/english/3014_3406.php)
38. **Haile, S. M.** Fuel cell materials and components / S.M. Haile // *Acta Materialia*. – 2003. – Vol. 51. – P. 5981–6000.
39. **Sun, C.** Recent anode advances in solid oxide fuel cells / C. Sun, U. Stimming // *Journal of Power Sources*. – 2007. – Vol. 171. – P. 247–260.
40. **Zhu, W. Z.** Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells / W.Z. Zhu, S.C. Deevi // *Materials Science and Engineering*. – 2003. – A 348. – P. 227–243.
41. **Истомин, С. Я.** Катодные материалы на основе перовскитоподобных оксидов переходных металлов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов / С.Я. Истомин, Е.В. Антипов // *Успехи химии*. – 2013. – Ч. 82 (7). – С. 686–700.
42. **McIntosh, S.** Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells / S. McIntosh and R. J. Gorte // *Chemical Reviews*. – 2004. – Vol. 104 (10). – P. 4845–4865.
43. **Suzuki, M.** Development of SOFC Residential Cogeneration System at Osaka Gas and Kyocera / M. Suzuki, T. Sogi, K. Higaki, T. Ono, N. Takahashi, K. Shimazu, T. Shigehisa // *SOFC X, ECS Trans*. – 2007. – Vol. 7(1). P. 27–30.
44. **Gonzalez Cuenca, M. M.** Novel anode materials for solid oxide fuel cells: dissertation [Электронный ресурс] / M. M. Gonzalez Cuenca // Режим доступа: <https://ris.utwente.nl/ws/portalfiles/portal/6073402>
45. **Badwal, S. P. S.** Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review / S. P. S. Badwal and K. Foger // *Ceramics International*. – 1996. – Vol. 22. – P. 257–265.
46. **Fergus, J. W.** Electrolytes for solid oxide fuel cells / J.W. Fergus // *Journal of Power Sources*. – 2006. – Vol. 162. – P. 30–40.
47. **Рутман, Д. С.** Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония / Д. С. Рутман, Ю. С. Торопов, С. Ю. Плинер и др. – М.: Металлургия, 1985. – 137 с.
48. **Badwal, S. P. S.** Oxygen-ion conducting electrolyte materials for solid oxide fuel cells / S. P. S. Badwal, F. T. Ciacchi // *Ionics*. – 2000. – Vol. 6 (1). – P. 1–21.
49. **Badwal, S. P. S.** Stability of solid oxide fuel cell components // *Solid State Ionics*. – 2001. – Vol. 143. – P. 39–46.

50. **Ciacchi, F.T.** The system  $Y_2O_3$ - $Sc_2O_3$ - $ZrO_2$ : Phase characterisation by XRD, TEM and optical microscopy / F.T. Ciacchi, S.P.S. Badwal, J. Drennan // *Journal of European Ceramic Society*. – 1991. – Vol. 7. – P. 185–195.
51. **Badwal, S. P. S.** An investigation of conductivity, microstructure and stability of electrolyte compositions in the system 9 mol%  $(Sc_2O_3-Y_2O_3)-ZrO_2(Al_2O_3)$  / S.P.S Badwal, F.T Ciacchi, S Rajendran, J Drennan // *Solid State Ionics*. – 1998. – Vol. 109. – P. 167–186.
52. **Kharton, V. V.** Oxygen transport in  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$  -based composite membranes / V. V. Kharton, A. V. Kovalevsky, A. P. Viskup, A. L. Shaula, F. M. Figueiredo, E. N. Naumovich, F. M. B. Marques // *Solid State Ionics*. – 2003. – Vol. 160. –P. 247–258.
53. **Tsoga, A.** Performance of a double-layer CGO/YSZ electrolyte for solid oxide fuel cells / A. Tsoga, A. Gupta, A. Naoumidis, D. Skarmoutsos and P. Nikolopoulos // *Ionics*. – 1998. –Vol. 4. – P. 234–240.
54. **Sammes, N. M.** The chemical reaction between ceria and fully stabilised zirconia / N. M. Sammes, G. A Tompsett, Zhihong Cai // *Solid State Ionics*. – 1999. – Vol. 121. – P. 121–125.
55. **Ishihara, T.** Recent progress in  $LaGaO_3$  based solid electrolyte for intermediate temperature SOFCs / T. Ishihara, J. Tabuchi, S. Ishikawa, J. Yan, M. Enoki, H. Matsumoto // *Solid State Ionics*. – 2006. – Vol. 177. – P. 1949–1953.
56. **Huang, B.** Characteristics and performance of lanthanum gallate electrolyte-supported SOFC under ethanol steam and hydrogen / B. Huang, X.-J. Zhu, W.-Q. Hu, Q.-C. Yu, H.-Y. Tu // *Journal of Power Sources*. – 2009. – Vol. 186 (1). – P. 29–36.
57. **Biswal, R. C.** Novel way of phase stability of LSGM and its conductivity enhancement / R.C. Biswal, K. Biswas // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – Vol. 40. – P. 509–518.
58. **Singhal, S. C.** Advances in solid oxide fuel cell technology / S. C. Singhal // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 135. – P. 305–313.
59. **Goodenough, J.B.** Alternative anode materials for solid oxide fuel cells / J. B. Goodenough, Y.- H. Huang // *Journal of Power Sources*. – 2007. – Vol. 173. – P.1–10.
60. **Koide, H.** Properties of Ni/YSZ cermet as anode for SOFC / H. Koide, Y. Someya, T. Yoshida, T. Maruyama // *Solid State Ionics*. – 2001. – Vol. 132. – P. 253–260.
61. **Sun, C.** Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review / C. Sun, R. Hui, J. Roller // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2010. – Vol. 14. – P. 1125–1144.
62. **Ralph, J. M.** Materials for lower temperature solid oxide fuel cell / J.M. Ralph, A. C. Schoeler, M. Krumpelt // *J. of Material Science*. – 2001. – V. 36. – P. 1161–1172.
63. **Tsipis, E. V.** Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. III. Recent trends and selected methodological aspects / E.V. Tsipis, V.V. Kharton // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2011. – Vol. 15. – P. 1007–1040.

64. **Ni, D. W.** Densification of  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  barrier layer by in-situ solid state reaction / D. W. Ni, V. Esposito // *Journal of Power Sources*. – 2014. – Vol. 266. – P. 393–400.
65. **Sønderby, S.** Magnetron sputtered gadolinia-doped ceria diffusion barriers for metal-supported solid oxide fuel cells / S. Sønderby, T. Klemensø, B. H. Christensen, K. P. Almqvist, J. Lu, L. P. Nielsen, P. Eklund. // *J. of Power Sources*. – 2014. – Vol. 267. – P. 452–458.
66. **Jordan, N.**  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  protecting layers manufactured by physical vapor deposition for IT-SOFC / N. Jordan, W. Assenmacher, S. Uhlenbruck, V. A. C. Haanappel, H. P. Buchkremer, D. Stöver, W. Mader // *Solid State Ionics*. 2008. – V. 179. – P. 919–923.
67. **Shen, Y.** Preparation of Nanocomposite GDC/LSCF Cathode Material for IT-SOFC by Induction Plasma Spraying / Y. Shen. // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2011. – Vol. 20 (1-2). – P. 145–153.
68. **Rembelski, D.** Characterization and Comparison of Different Cathode Materials for SC-SOFC: LSM, BSCF, SSC and LSCF / D. Rembelski, J.P. Viricelle, L. Combemale, M. Rieu. // *Fuel Cells*. 2012. – Vol. 12 (2). – P. 256–264.
69. **Dollen, P. V.** A study of screen printed yttria-stabilized zirconia layers for solid oxide fuel cells / P. Von Dollen, S. Barnett // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2005. – Vol. 88 (12). – P. 3361–3368.
70. **Wincewicz, K. C.** Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives / K. C. Wincewicz, Cooper, J. S. // *Journal of Power Sources*. – 2005. – Vol. 140. – P. 280–296.
71. **Xia, C. R.** Low-temperature SOFCs based on  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$  fabricated by dry pressing / C.R. Xia, M.L.Liu // *Solid State Ionics*. – 2001. – Vol. 144. – P. 249–255.
72. **Kek, D.** Electrical and microstructural investigations of cermet anode/YSZ thin film systems / D. Kek, P. Panjan, E. Wanzenberg, J. Jannik // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2001. – Vol. 21. – P. 1861–1865.
73. **Garcia-Barriocanal, J.** Colossal Ionic Conductivity at Interfaces of Epitaxial  $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3\text{/SrTiO}_3$  Heterostructures / J. Garcia-Barriocanal, A. Rivera Calzada, M. Varela et.al. // *Science*. – 2008. – Vol. 321. – P. 676–680.
74. **Souza, S. D.** Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low-temperature / S. D. Souza, S. J. Visco, L. C. De Jonghe // *Solid State Ionics*. – 1997. – Vol. 98. – P. 57–61.
75. **Schiller, G.** Development of Nanostructured Solid Oxide Fuel Cell Electrodes / G. Schiller, A. Ansar, D. Soysal // *World Journal of Engineering*. – 2010. – Vol. 7 (4). – P. 220–229.
76. **Chen, J.** The role of electrode microstructure on activation and concentration polarization in solid oxide fuel cells / J. Chen, J.W., Kim, C.W., Tanner, A.V. Virkar // *Solid State Ionics* 2000. – Vol. 131. – P. 189–198.



77. **Tsipis, E. V.** Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cell: brief review / E. V. Tsipis, V. V. Kharton // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2008. – Vol. 12. – P. 1367–1391.
78. **Tuller, H. L.** Ionic conduction in nanocrystalline materials / H. L. Tuller // *Solid State Ionics*. – 2000. – Vol. 131 (1–2). – P. 143–157.
79. **Maier, J.** Nano-sized mixed conductors (Aspects of nano-ionics. Part III) / J. Maier // *Solid State Ionics*. – 2002. – Vol. 148. – P. 367–374.
80. URL: <https://www.netl.doe.gov/File%20Library/research/coal/energy%20systems/fuel%20cells/FCHandbook7.pdf>
81. **Weber, A.** Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications / A. Weber, E. Ivers-Tiffée // *Journal of Power Sources*. – 2004. – Vol. 127 (1–2). – P. 273–283.
82. **Chen, Y. Y.** Processing and characterization of ultra-thin yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolytic films for SOFC / Y. Y. Chen, W. C. J. Wie // *Solid State Ionics*. – 2006. – Vol. 177. – P. 351–357.
83. **Minh, N. Q.** Solid oxide fuel cell technology - features and applications / N. Q. Minh // *Solid State Ionics*. – 2004. – Vol. 174. – P. 271–277.
84. **Matula, G.** Microstructure, mechanical and electrical properties of Ni-YSZ anode supported solid oxide fuel cells / G. Matula, T. Jardiel, R. Jimenez, B. Levenfeld, A. Várez // *Archives of Materials Science and Engineering*. – 2008. – Vol. 32 (1). – P. 21–25.
85. **Jiang, Y.** A High Performance, Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell Operating on Direct Alcohol / Y. Jiang, A. V. Virkar // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2001. Vol. 148 (7). – P. A706–A709.
86. **Leng, Y. J.** Performance evaluation of anode-supported solid oxide fuel cells with thin film YSZ electrolyte / Y. J. Leng, S. H. Chan, K. A. Khor, S. P. Jiang // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2004. – Vol. 29 (10). – P. 1025–1033.
87. **Sadykov, V. F.** Design of medium – temperature solid oxide fuel cells on porous supports of deformation strengthened Ni – Al alloy / V. F. Sadykov, V. V. Usoltsev, Yu. E. Fedorova, V. F. Sobyenin, P. V. Kalinin, F. V. Arzhannikov et.al. // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2011. – Vol. 47 (4). – P. 488–493.
88. **Fernández-González, R.** A novel microstructured metal-supported solid oxide fuel cell / R. Fernández-González, E. Hernández, S. Savvin, P. Núñez et.al. // *Journal of Power Sources*. – 2014. – Vol. 272. – P. 233–238.
89. **Singhal, S. C.** Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military application / S. C. Singhal // *Solid State Ionics*. – 2002. – Vol. 152–153. – P. 405–410.

90. **Ramanarayanan, T. A.** High Temperature Ion Conducting Ceramics / T. A. Ramanarayanan, S. C. Singhal, and E. D. Wachsman // *The Electrochemical Society Interface*. –2001. – Vol. 10 (2). – P. 22–27.

91. **Esfakur Rahman, A. H. M. E.** Fabrication of seven cells in single tubular solid oxide fuel cell using multi-pass extrusion process / A. H. M. Esfakur Rahman, Minsung Kim, Jong-Hee Kim, Byong Taek Lee // *Ceramics International*. 2010. – Vol. 36 (5). – P. 1577–1580.

92. **Доросев, С. М.** Источник тока на основе энергетической установки с электрохимическим генератором на твердооксидных топливных элементах для электроснабжения объектов магистральных газопроводов [Электронный ресурс] / С. М. Доросев // Третья всероссийская конференция «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». – Режим доступа: [http://www.issp.ac.ru/ebooks/conf/FuelCell\\_2015.pdf](http://www.issp.ac.ru/ebooks/conf/FuelCell_2015.pdf)

93. **Липилин, А. С.** ТОТЭ и энергосистемы на их основе: состояние и перспективы / А.С. Липилин // *Электрохимическая энергетика*. – 2007. – Т. 7 (№2). – С. 61–72.

94. **Hassmann, K.** SOFC Power Plants, the Siemens-Westinghouse Approach / K. Hassmann // *Fuel Cells*. –2001. – Vol. 1 (1). – P. 78–84.

95. **Panthi, D.** Micro-tubular solid oxide fuel cell based on a porous yttria-stabilized zirconia support [Электронный ресурс] / D. Panthi and A. Tsutsumi // *Scientific Reports* 4, 2014. – Режим доступа: <https://www.nature.com/articles/srep05754>

96. URL: <http://www.elcogen.com/products/>

97. **Храмушин, Н. И.** Расчетная оценка характеристик комбинированной энергоустановки, включающей ветрогенератор, электролизер, ресивер водорода и батарею топливных элементов / Н.И. Храмушин, В.А. Ружников // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2006. – № 1(33). – P. 25–28.

98. **Changrong, X.** Soft Chemical Route and New Solid Oxide Fuel Cells / X. Changrong, G. Yunfeng, P. Dingkun and M. Guangyao // *Ionics*. – 1998. – Vol. 4. – P. 463–471.

99. **Ruiz-Morales, J. C.** Performance of a novel type of electrolyte-supported solid oxide fuel cell with honeycomb structure / J. C. Ruiz-Morales, D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, J. Canales-Vázquez, J. J. Roa, M. Segarra, S. N. Savvin, P. Núñez // *Journal of Power Sources*. –2010. – Vol. 195 (2). – P. 516–521.

100. **Tietz, F.** Components manufacturing for solid oxide fuel cells / F. Tietz, H. P. Buchkremer, D. Stover. // *Solid State Ionics*. – 2002. – Vol. 152–153. – P. 373–381.

101. **Du, Y.** Fabrication and properties of anode-supported tubular solid oxide fuel cells Y. Du, N. M. Sammer // *Journal of Power Sources*. – 2004. – Vol. 136. – P. 66–71.

102. **Yoon, S. P.** Performance of anode-supported solid oxide fuel cell with  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  cathode modified by sol-gel coating technique / S. P. Yoon, J. Han, S. W. Nam, T. H. Lim, I. H. Oh, S. A. Hong, Y. S. Yoo, H. C. Lim // *Journal of Power Sources*. – 2002. – Vol. 106. – P. 160–166.
103. **Kim, S. D.** Fabrication and characterization of anode-supported electrolyte thin films for intermediate temperature solid oxide fuel cell / Sun Dong Kim, Sang Hoon Hyun, Jooho Moon, Jong-Hee Kim, Rak Hyun Song // *Journal of Power Sources*. – 2004. – Vol. 139 (1-2). – P. 67–72.
104. **Li, C. J.** Effect of densification processes on the properties of plasma-sprayed YSZ electrolyte coatings for solid oxide fuel cells / Chang-Jiu Li, Xian-Jin Ning, Cheng-Xin Li // *Surface and Coating Technology*. – 2005. – Vol. 190 (1). – P. 60–64.
105. **Lang, M.** Electrochemical characterization of vacuum plasma sprayed thin-film solid oxide fuel cells (SOFC) for reduced operating temperatures / M. Lang, T. Franco, G. Schiller, N. Wagner // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2002. – Vol. 32 (8). – P. 871–874.
106. **Ruddell, D. E.** The effect of deposition parameters on the properties of yttria-stabilized zirconia thin films / D. E. Ruddell, B. R. Stoner, J. Y. Thompson // *Thin Solid Films*. – 2003. – Vol. 445. – P. 14–19.
107. **Gaudon, M.** YSZ electrolyte of anode-supported SOFCs prepared from submicron YSZ powders M. Gaudon, N. H. Menzler // *Journal of Materials Science*. – 2005. – Vol. 40. – P. 3735–3743.
108. **Will, J.** Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells / J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L. J. Gauckler // *Solid State Ionics*. – 2000. – Vol. 131. – P. 79–96.
109. **Myung, J.** Development of solid oxide fuel cells (SOFCs) by tape-casting and single-step co-firing of monolithic laminates / J. Myung, H. J. Ko, C.H. Im, J. Moon, S. H. Hyun // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – Vol. 39 (5). – P. 2313–2319.
110. **Zhang, Y.** Fabrication and performance test of solid oxide fuel cells with screen-printed yttria-stabilized zirconia electrolyte membranes / Y. Zhang, Z. Lü, X. Huang, M. An, B. Wei, W. Su // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2011. – Vol. 15 (11–12). – P. 2661–2665.
111. **Weiwei, S.** NiO+YSZ anode substrate for screen-printing fabrication of YSZ electrolyte film in solid oxide fuel cell / S. Weiwei, H. Xiqiang, L.Zhe, Z. Lijun, W. Bo, L. Shuyan, C.Kongfa, A. Na, S. Wenhui // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2009. – Vol. 70 (1). – P. 164–168.
112. **Schafbauer, W.** Tape Casting of Anode Supports for Solid Oxide Fuel Cells at Forschungszentrum Julich / W. Schafbauer, N. H. Menzler, H. P. Buchkremer // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* – 2014. – Vol. 11 (1). – P. 125–135.
113. **Groza, J. R.** Nanoparticle materials densification / J. R. Groza and R. J. Dowding // *NanoStruct. Mater.* – 1996. – Vol. 7 (7). – P. 749–768.

114. **Spirin, A.** Fabrication of Components for Solid Oxide Fuel Cells by Tape Casting and Magnetic Pulsed Compaction / A. Spirin, V. Ivanov, A. Lipilin, S. Parandin, V. Khrustov, A. Nikonov, Al. Rempel, S. Ivin // *Advances in Science and Technology*. – 2006. – Vol. 45. – P. 899–904.
115. **Grosjean, A.** Reactivity and diffusion between  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  and  $\text{ZrO}_2$  at interfaces in SOFC cores by TEM analyses on FIB samples / Arnaud Grosjean, Olivier Sanséau, Velimir Radmilovic, Alain Thorel // *Solid State Ionics*. – 2006. – Vol. 177. – P. 1977–1980.
116. **Heirothm S.** Microstructure and electrical conductivity of YSZ thin films prepared by pulsed laser deposition / S. Heiroth · Th. Lippert · A.Wokaun · M. Dobeli // *Applied Physics A*. – 2008. – Vol. 93. – P. 639–643.
117. **Ansart, F.** Advances in YSZ Coatings Prepared by Sol-gel Route. Applications to Fuel Cells or Thermal Barrier Coatings / F. Ansart, J. P. Bonino, P. Lenormand, Ch. Robert, C. Viazzi // *Key Engineering Materials*. – 2006. – Vol. 317–318. – P. 529–532.
118. **Inaba, M.** Growth rate of yttria-stabilized zirconia thin films formed by electrochemical vapour-deposition using NiO as an oxygen source II. Effect of the porosity of NiO substrate / M. Inaba, A. Mineshige, T. Maeda, S. Nakanishi, T. Ioroi, T. Takahashi, A. Tasaka, K. Kikuchi, Z. Ogumi // *Solid State Ionics*. – 1997. – Vol. 104. – P. 303–310.
119. **Jang, W. S.** Preparation of YSZ/YDC and YSZ/GDC composite electrolytes by the tape casting and sol-gel dip-drawing coating method for low-temperature SOFC / W. S. Jang, S/ H/ Hyun, S. G. Kim // *Journal of Materials Science*. – 2002. Vol. 37 (12). – P. 2535–2541.
120. **Argirusis, C.** Electrophoretic Deposition of Thin SOFC-Electrolyte Films on Porous  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$  Cathodes / C. Argirusis, T. Damjanović, G. Borchardt // *Materials Science Forum*. – 2004. – Vol. 453–454. – P. 335–342.
121. **Lin, Y. S.** Microporous and Dense Ceramic Membranes Prepared by CVD and EVD / Y.S. Lin, J. Meijerink, H.W. Brinkman, K.J. de Vries, A. J. Burggraaf // *Key Engineering Materials*. – 1991. – Vol. 61–62. – P. 465–468.
122. **Pal, U.** Electrochemical Vapor Deposition of Yttria Stabilized Zirconia / U. Pal, S.C. Singhal // *J. Electrochem. Soc.* – 1990. – Vol. 137. – P. 2937–2941.
123. **Dubourdieu, C.** Solid Single-Source Metal Organic Chemical Vapor Deposition of Yttria-Stabilized Zirconia / C. Dubourdieu, S. B. Kang, Y.Q. Li et al. // *Thin Solid Films*. – 1999. – Vol. 339 (1–2). – P. 165–173.
124. **Akiyama, Ya.** Macro and Micro-Scale Simulation of Growth Rate and Composition in MOCVD of Yttria-Stabilized Zirconia / Ya. Akiyama, N. Imaishi, Y.-S. Shin, S.-C. Jung // *Journal of Crystal Growth*. – 2002. – Vol. 241 (3). – P. 352–362.
125. **Cao, C. B.** Research on YSZ Thin Films Prepared by Plasma-CVD Process / C. B. Cao, J. T. Wang, W. J. Yu et al. // *Thin Solid Films*. – 1994. – Vol. 249 (2). – P. 163–167.

126. **Гельфонд, Н. В.** Осаждение из газовой фазы тонких пленок электролитов на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия / Н. В. Гельфонд, О. Ф. Бобренок, М. Р. Предтеченский, Н. Б. Морозова, К. В. Жерикова, И. К. Игуменов // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45 (6). – С. 718–725.
127. **Бобренок, О. Ф.** Твердооксидные топливные элементы с пленочными электролитами, полученными осаждением из газовой фазы / О. Ф. Бобренок, М. Р. Предтеченский // Электрохимия. – 2010. – Т. 46 (7). – С. 849–856.
128. **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. – Vol. 133 (3–4). – P. 287–294.
129. **La O, G. J.** Microstructural Features of RF-sputtered SOFC Anode and Electrolyte Materials / G. J. La O, J. Hertz, H. Tuller, Y. Shao-Horn // Journal of Electroceramics. – 2004. – Vol. 13 (1–3). – P. 691–695.
130. **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. – Vol. 205. – P. 157–163.
131. **Kelly, P. J.** Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications / P. J. Kelly, R. D. Arnell // Vacuum. – 2000. – Vol. 56. – P. 159–172.
132. **Reed, A. N.** Pressure effects on HiPIMS deposition of hafnium films / A. N. Reed, M. A. Lange, C. Muratore, J. E. Bultman, J. G. Jones, A. A. Voevodin // Surface & Coatings Technology. – 2012. – Vol. 206. – P. 3795–3802.
133. **Musil, J.** Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends / J. Musil, P. Baroch, J. Vlcek, K. H. Nam, J. G. Han // Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 475. – P. 208–218.
134. **Wu, W.** Gadolinia-doped ceria barrier layer produced by sputtering and annealing for anode-supported solid oxide fuel cells / W. Wu, Z. Liu, Z. Zhao, X. Zhang, D. Ou, B. Tu, D. Cui, M. Cheng // Chinese Journal of Catalysis. – 2014. – Vol. 35. – P. 1376–1384.
135. **Sonderby, S.** Reactive magnetron sputtering of uniform yttria-stabilized zirconia coatings in an industrial setup / S. Sonderby, A. J. Nielsen, B. H. Christensen, K. P. Almtoft, J. Lu, J. Jensen, L. P. Nielsen, P. Eklund. // Surface & Coatings Technology. – 2012. – Vol. 206. – P. 4126–4131.
136. **Coddet, P.** Planar Solid Oxide Fuel Cell: Electrolyte Deposited by Reactive Magnetron Sputtering and Cell Test / P. Coddet, M.- C. Pera, and A. Billard // Fuel Cell. – 2011. – Vol. 11 (2). – P. 158–164.
137. **Sønderby, S.** Deposition of yttria-stabilized zirconia thin films by high power impulse magnetron sputtering and pulsed magnetron sputtering / S. Sønderby, A. Aijaz, U. Helmersson, K. Sarakinos, P. Eklund // Surface and Coatings Technology. – 2014. – Vol. 240. – P. 1–6.

138. **Sønderby, S.** Industrial-scale high power impulse magnetron sputtering of yttria-stabilized zirconia on porous NiO/YSZ fuel cell anodes / S. Sønderby, B. H. Christensen, K. P. Almqvist, L. P. Nielsen, P. Eklund. // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – Vol. 281. – P. 150–156.

139. **Helmerson, U.** Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications / U. Helmerson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A. P. Eghasarian, J. T. Gudmundsson // *Thin Solid Films*. – 2006. – Vol. 513 (1–2). – P. 1–24.

140. **Sarakinos, K.** High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art / K. Sarakinos, J. Alami, S. Konstantinidis. // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – Vol. 204. – P. 1661–1684.

141. **Vervoort, A. G. J.** Surface modification of a fuel cell material by ion implantation / A. G. J. Vervoort, P. J. Scanlon, M. Ridder, H. H. Brongersma, R. G. Welzenis // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. – 2002. – Vol. 190. – P. 813–816.

142. **Ротштейн, В. П.** Поверхностная модификация титанового сплава низкоэнергетическим сильнофокусированным электронным пучком при повышенных начальных температурах / В. П. Ротштейн, Р. Гюнцель, А. Б. Марков и др. // *Физика и химия обработки материалов*. – 2006. – №1. – С. 62–72.

143. **Rotshtein, V. P.** Microstructure of the near-surface layers of austenitic stainless steels irradiated with a low-energy, high-current electron beam / V. P. Rotshtein, Yu. F. Ivanov, D. I. Proskurovsky, et. al. // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – Vol. 180–181. – P. 382–386.

144. **Xua, Y.** Surface microstructure and mechanical property of WC-6% Co hard alloy irradiated by high current pulsed electron beam / Y. Xua, Y. Zhanga, S.Z. Haoa, O. Perroud, M.C. Li, H.H. Wang, T. Grosdidierc, C. Dong // *Applied Surface Science*. – 2013. – Vol. 279. – P. 137–141.

145. **Grigoryev, S.V.** Surface Treatment of WC-Co dies with Low Energy High Current Electron Beam Irradiation Preparation [Электронный ресурс] / S.V. Grigoryev, N.N. Koval, K.V. Shalnov, K. Uemura // *7th Int.l Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows, Tomsk Russia*. – 2004. – P. 43–46. – Режим доступа: [http://www.hcei.tsc.ru/conf/2010/cat/proc\\_2006/cmm/Paper-067.pdf](http://www.hcei.tsc.ru/conf/2010/cat/proc_2006/cmm/Paper-067.pdf)

146. **Бурдовицин, В.А.** Модификация поверхности керамики импульсным электронным пучком, генерируемым форвакуумным плазменным источником / В. А. Бурдовицин, Е. М. Окс, Е. В. Скробов, Ю. Г. Юшков // *Перспективные материалы*. – 2011. – № 6. – С. 77–82.

147. URL: <http://apelvac.com/catalog/44/index.html>

148. URL: <http://apelvac.com/catalog/54/index.html>

149. **Stoermer, A. O.** Spray pyrolysis of electrolyte interlayers for vacuum plasma-sprayed SOFC / A. O. Stoermer, J. L. M. Rupp, L. J. Gauckler // *Solid state ionics*. – 2006. – Vol. 177 (19–25). – P. 2075–2079.

150. **Li, Ch.-J.** Effect of densification processes on the properties of plasma-sprayed YSZ electrolyte coatings for solid oxide fuel cells / Ch.-J. Li, X.-J. Ning, Ch.-X. Li // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol.190 (1). – P. 60–64.

151. **Ширинкина, А. В.** Формирование бездефектной пленки электролита твердооксидного топливного элемента методом реактивного магнетронного распыления ZrY мишени / А. В. Ширинкина, С. В. Работкин, А. А. Соловьев, Н. С. Сочугов, К. В. Оскомов // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2005. – № 9. – С. 46–53.

152. **Shirinkina, A. V.** Formation of a defect-free electrolyte film of solid oxide fuel cell by the method of reactive magnetron sputtering of a ZrY target / A. V. Shirinkina, S. V. Rabotkin, A. A. Soloviev, N. S. Sochugov, K. V. Oskomov, V. M. Zaslavskiy and N. F. Kovsharov // *Изв. вузов. Физика*. – 2006. – № 8, Приложение. – С. 478–481.

153. **Соловьев, А. А.** Среднетемпературные твердооксидные топливные элементы с тонкопленочным  $ZrO_2:Y_2O_3$  электролитом / А. А. Соловьев, Н. С. Сочугов, А. В. Шипилова, К. Б. Ефимова, А. Е. Тумашевская // *Электрохимия*. – 2011. – Т. 47 (4). – С. 524–533.

154. **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 and V. P. Rotshtain // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – Vol. 36 (9). – P. 5550–5556.

155. **Sochugov, N. S.** The effect of pulsed electron beam pretreatment of magnetron sputtered  $ZrO_2:Y_2O_3$  films on the performance of IT-SOFC / N. S. Sochugov, A. A. Soloviev, A.V. Shipilova, S.V. Rabotkin, V. P. Rotshtein, I. T. Sigfusson // *Solid State Ionics*. – 2013. – Vol. 231. – P. 11–17.

156. **Соловьев, А. А.** Магнетронное формирование Ni-YSZ анодов твердооксидных топливных элементов / А. А. Соловьев, Н. С. Сочугов, И. В. Ионов, А. В. Шипилова, А. Н. Ковальчук // *Электрохимия*. – 2014. – Т. 50 (7). – С. 724–732.

157. **Solovyev, A. A.** Application of PVD methods to solid oxide fuel cells / A. A. Solovyev, N. S. Sochugov, S.V. Rabotkin, A.V. Shipilova, I.V. Ionov, A. N. Kovalchuk, A.O. Borduleva // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 310. – P. 272–277.

158. **Ионов, И. В.** Формирование NiO/YSZ функциональных анодных слоев твердооксидных топливных элементов методом магнетронного распыления / И. В. Ионов, А. А. Соловьев, А. М. Лебединский, А. В. Шипилова, Е. А. Смолянский, А. Н. Ковальчук, А. Л. Лаук // *Электрохимия*. – 2017. – Т. 53 (6). – С. 751–760.

159. **Solovyev, A. A.** Bias-assisted magnetron sputtering of yttria-stabilised zirconia thin films / A. A. Solovyev, S.V. Rabotkin, I.V. Ionov, A.V. Shipilova, A. N. Kovalchuk and A. O. Borduleva // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2014. – Vol. 552 (012010). – P. 1–6.
160. **Solovyev, A. A.** Solid oxide fuel cell with Ni–Al support / A. A. Solovyev, S.V. Rabotkin, A.V. Shipilova, A. I. Kirdyashkin, I.V. Ionov, A. N. Kovalchuk, A. S. Maznoy, V. D. Kitler, A. O. Borduleva // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – Vol. 40. – P. 14077–14084.
161. **Solovyev, A. A.** Magnetron-Sputtered YSZ and CGO Electrolytes for SOFC / A. A. Solovyev, A.V. Shipilova, I.V. Ionov, A. N. Kovalchuk, S. V. Rabotkin, V. O. Oskirko // *Journal of Electronic Materials*. – 2016. – Vol. 45 (8). – P. 3921–3928.
162. **Соловьев, А. А.** Сравнение характеристик твердооксидных топливных элементов с пленочными твердыми электролитами YSZ и CGO, формируемыми методом магнетронного распыления / А. А. Соловьев, А. В. Шипилова, А. Н. Ковальчук, И. В. Ионов, С. В. Работкин // *Электрохимия*. – 2016. – Т. 52 (7). – С. 741–748.
163. **Solovyev, A. A.** Scale-up of Solid Oxide Fuel Cells with Magnetron Sputtered Electrolyte / A. A. Solovyev, A. M. Lebedynskiy, A. V. Shipilova, I. V. Ionov, E. A. Smolyanskiy, A. L. Lauk, G. E. Remnev, A. S. Maslov // *Fuel Cells*. – 2017. – Vol. 17(3). – P. 378–382.
164. **Берлин, Е. В.** Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии / Е. В. Берлин, Л. А. Сейдман. – Москва: Техносфера. – 2010. – 528 с.
165. **Koski, K.** Surface defects and arc generation in reactive magnetron sputtering of aluminium oxide thin films / K. Koski, J. Hoelsae, P. Juliet // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – Vol. 115. – P. 163–171.
166. **Barna, P. B.** Fundamental Structure Forming Phenomena of Polycrystalline Films and The Structure Zone Models / P. B. Barna, M. Adamik // *Thin Solid Films*. – 1998. – Vol. 317. – P. 27–33.
167. **Дунюшкина, Л. А.** Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов: монография / Л.А. Дунюшкина. – Екатеринбург: УРО РАН. – 2015. – 126 с.
168. **Mounier, E.** Effect of energetic particles on the residual stresses in nonhydrogenated amorphous carbon films deposited on grounded substrates by dc magnetron sputtering / Mounier E., Pauleau Y. // *J. Vac. Sci. Technol. – A*. – 1996. – Vol. 14 (4). – P. 2535–2543.
169. **Thornton, J. A.** Coating Deposition by Sputtering, in *Deposition technologies for films and coatings. Development and applications* / J. A. Thornton, edited by R.F. Bunchah. – Noyes Publications: New Jersey. – 1982.
170. **Томаль, В. С.** Исследование процессов формирования структуры вакуумных конденсаторов в среде технологического газа / В. С. Томаль, Н. К. Касинский, И. А. Иванов, И. В. Мисник // *Контенант*. – 2013. – Т. 12 (4). – С. 16–21.



171. **Kelly, P. J.** Reactive pulsed magnetron sputtering process for alumina films / P. J. Kelly, P. S. Henderson, and R. D. Arnell G. A. Roche and D. Carter // *Journal of Vacuum Science & Technology.* – 2000. – Vol. A 18 (6). – P. 2890–2896.
172. **Takamura, K.** Influence of oxygen flow ratio on the oxidation of Ti target and the formation process of TiO<sub>2</sub> films by reactive sputtering / K. Takamura, Y. Abe, K. Sasaki // *Vacuum.* – 2004. – Vol. 74 (3–4). – P. 397–401.
173. **Depla, D.** Discharge voltage measurements during reactive sputtering of oxides / D. Depla, J. Hae-mers, R. De Gryse // *Thin Solid Films.* – Lausanne: Elsevier Science SA. – 2006. – Vol. 515(2). – P. 468–471.
174. **Isenberg, A. O.** Cost Reduction in Fabrication Processes for SOFC Cell Components / A.O. Isenberg // *European Fuel Cell Forum 2, Lucern, Switzerland.* – 2000. – P. 745.
175. **Pederson, L. R.** Application of vacuum deposition methods to solid oxide fuel cells / L.R. Pederson, P. Singh, X.-D. Zhou // *Vacuum.* – 2006. – Vol. 80. – P. 1066–1083.
176. **Shaula, A. L.** Sputtered YSZ based protective thin films for SOFCs / A. L. Shaula, J. C. Oliveira, V. A. Kolotygin, V. V. Kharton, A. A. Cavaleiro // *Surf. Eng.* – 2010. – V. 26 (8). – P. 584–589.
177. **Sochugov, N. S.** A power supply for magnetron sputtering systems / N. S. Sochugov, V. O. Oskirko, R. E. Spirin // *Instrum. Exp. Tech.* – 2013. – V. 56 (2). – P. 178–184.
178. **Sarakinos, K.** Process stabilization and enhancement of deposition rate during reactive high power pulsed magnetron sputtering of zirconium oxide / K. Sarakinos, J. Alami, C. Klever, M. Wuttig // *Surface and Coating Technology.* – 2008. – Vol. 202 (20). – P. 5033–5035.
179. **Nyderle, R.** Reactive pulsed magnetron sputtering of SiO<sub>2</sub> - influence of process parameters on layer properties / R. Nyderle, V. Kirchhoff, R. Vanecek, H. Sahn // *Society of Vacuum Coaters. 47th Annual Technical Conference. Dallas, Texas USA.* – 2004.
180. **Sellers, J.** Asymmetric bipolar pulsed DC: the enabling technology for reactive PVD / J. Sellers // *Surface and Coating Technology.* – 1998. – Vol. 98. – P. 1245–1250.
181. **Chapman, B. N.** *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching* // B. N. Chapman. – New York: John Wiley and Sons, 1980. – 432 p.
182. **Sillassen, M. B.** Synthesis and ionic conductivity properties of stabilized ZrO<sub>2</sub> thin films / M. B. Sillassen // *PhD Dissertation. University of Aarhus. Denmark.* – 2010.
183. **Park, J. S.** Oxygen diffusion across the grain boundary in bicrystal yttria stabilized zirconia / J. S. Park, Y. B. Kim, J. An, F. B. Prinz // *Solid State Communications.* – 2012. – Vol. 152 (24). – P. 2169–2171.

184. **Qiu, L.**  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (Ln=Pr, Nd, Gd;  $x=0.2, 0.3$ ) for the electrodes of solid oxide fuel cells / L. Qiu, T. Ichikawa, A. Hirano, N. Imanishi, Y. Takeda // *Solid State Ionics*. – 2003. – Vol. 158 (1–2). – P. 55–65.
185. **Marinha, D.** Performance of (La,Sr)(Co,Fe) $\text{O}_{3-x}$  double-layer cathode films for intermediate temperature solid oxide fuel cell // D. Marinha, J. Hayd, L. Dessemond, E. Ivers-Tiffée, E. Djurado // *Journal of Power Sources*. – 2011. – Vol. 196. – P. 5084–5090.
186. **Cassidy, A. M.** The reduction of nickel-zirconia cermet anodes and the effects on supported thin electrolytes / A. M. Cassidy, G. Lindsay, K. Kendall // *Journal of Power Sources*. – 1996. – Vol. 61. – P. 189–192.
187. **Чернов, И. П.** Свойства  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  покрытий, полученных методом плазменно-ассистированного дугового напыления на циркониевом сплаве / И. П. Чернов, Е. В. Березнеева, Н. С. Пушилина, В. Н. Кудияров, Н. Н. Коваль, О. В. Крысина, В. В. Шугуров, С. В. Иванова, А. Н. Николаева // *Журнал технической физики*. – 2015. – Т. 85. – Вып. 2. – С. 102–106.
188. **Jia, Li.** Preparation of YSZ film by EPD and its application in SOFCs / Li Jia, Zhe Lü, Xiqiang Huang, Zhiguo Liu, Kongfa Chen, Xueqing Sha, Guoqing Li, Wenhui Su. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – Vol. 424 (1–2). – P. 299–303.
189. **Coddet, P.** Planar SolidOxide Fuel Cell: Electrolyte Deposited by Reactive Magnetron Sputtering and Cell Test / P. Coddet, M.-C. Pera, A.Billard // *Fuel cells*. – 2011. – Vol. 11 (2). – P. 158–164.
190. **Wang, H.** Preparation of YSZ films by magnetron sputtering for anode-supported SOFC / H. Wang, W. Ji, L. Zhang, Y. Gong, B. Xie, Y. Jiang, Y. Song // *Solid State Ionics*. – 2011. – Vol. 192 (1). – P. 413–418.
191. **Jung, H. Y.** Characterization of Thin-Film YSZ Deposited via EB-PVD Technique in Anode-supported SOFCs / H. Y. Jung, K.-S. Hong, H. Kim, J.-K. Park, J.-W. Son, J. Kim, H.-W. Lee, and J.-H. Lee // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2006. – Vol. 153 (6). P. A961–A966.
192. **Srivastova, P. K.** Electrode supported solid oxide fuel cells: Electrolyte films prepared by DC magnetron sputtering / P. K. Srivastova, T. Quach, Y. Y. Duan, R. Donelson, S. P. Jiang, F. T. Ciacchi, S. P. Badwal // *Solid State Ionics*. – 1997. – Vol. 99. – P. 311–319.
193. **Hidalgo, H.** Optimization of DC Reactive Magnetron Sputtering Deposition Process for Efficient YSZ Electrolyte Thin Film SOFC / H. Hidalgo, A.-L. Thomann, T. Lecas, J. Vulliet, K.Wittmann-Teneze, D. Damiani, E. Millon, P. Brault // *Fuel cells*. – 2013. – Vol. 13 (2). – P. 279–288.
194. **Guo, Y.** Significant impact of the current collection material and method on the performance of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  electrodes in solid oxide fuel cells / Y. Guo, Y. Zhou, D. Chen, H. Shi, R. Ran, Z. Shao // *Journal of Power Sources*. – 2011. – Vol. 196. – P. 5511–5519.

195. **Jung, H.Y.** Fabrication and performance evaluation of 3-cell SOFC stack based on planar 10 cm×10 cm anode-supported cells / H. Y. Jung, S.-H. Choi, H. Kim, J.-W. Son, J. Kim, H.-W. Lee, J.-H. Lee // *Journal of Power Sources*. – 2006. – Vol. 159. – P. 478–483.
196. **Соловьев, А. А.** Импульсная электронно-пучковая модификация поверхности пористых анодов твердооксидных топливных элементов / А. А. Соловьев, Н. С. Сочугов, А. В. Шипилова, В. П. Ротштейн, Н. Ф. Ковшаров // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2009. – № 9 (77). – С. 27–32.
197. **Соловьев, А. А.** Модификация поверхности пористых анодов твердооксидного топливного элемента электронно-лучевым методом / А. А. Соловьев, Н. С. Сочугов, А. В. Ширинкина // *Известия Вузов. Физика*. – 2009. – № 11/2. – С. 206–211.
198. **Соловьев, А. А.** Формирование тонкопленочного  $ZrO_2\text{-}Y_2O_3$  электролита твердооксидного топливного элемента методами импульсной электронно-пучковой обработки и магнетронного распыления / А. А. Соловьев, Н. С. Сочугов, А. В. Ширинкина, В. П. Ротштейн, К. Б. Ефимова, А. Е. Тумашевская // *Тонкие химические технологии*. – 2010. – Т. 5 (1). – С. 51–56.
199. **Ozur, G. E.** A wide-aperture, low-energy, and high-current electron beam source with a plasma anode based on a reflective discharge / G. E. Ozur, D. I. Proskurovsky, and K. V. Karlik // *Instruments and Experimental Techniques*. – 2005. – Vol. 48 (6). – P. 753–760.
200. **Полянин А. Д.** Справочник по линейным уравнениям математической физики / А. Д. Полянин. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001, – 576 с.
201. **Tabata, T.** A generalized empirical equation for the transmission coefficient of electrons / T. Tabata and R. Ito // *Nuclear instruments and methods*. – 1975. – Vol. 127. – P. 429–434.
202. **Бабичев А. П.** Физические величины / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др.; под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991, – 1232 с.
203. URL: <http://thermalinfo.ru/svoystva-materialov/oksidy/svoystva-oksidov-metallov>
204. **Pan W.** Low thermal conductivity oxides / W. Pan, S. R. Phillpot, C. Wan, A. Chernatynskiy and Z. Qu // *Materials Research Society*. – 2012. – Vol. 37. – P. 917–922.
205. **Барабаненков Ю. Н.** Распространение фононов в нанокристаллических керамиках  $ZrO_2\text{:}Y_2O_3$  / Барабаненков Ю. Н., Иванов В. В., Иванов С. Н., Саламатов Е. И., Таранов А. В., Хазанов Е. Н., Хасанов О. Л. // *ЖЭТФ*. – 2006. – Т. 129. – Вып. 1. – С. 131–138.
206. **Солоненко О. П.** Численный анализ влияния режимов импульсного электронно-пучкового облучения на процесс термообработки металлокерамических плазменных покрытий / О. П. Солоненко, А. А. Головин, В. Е. Овчаренко // *Известия Томского политехнического университета: Математика и механика. Физика*. – 2009. – Т. 314. – № 2. – С. 90–96.

207. URL: <https://studfiles.net/preview/1644878/page:14/>
208. **Kawashima T.** Thermal properties of porous Ni/YSZ particulate composites at high temperatures // T. Kawashima and M. Hishinuma // *Materials Transactions, JIM.* – 1996. – Vol. 37(9). – P. 1518–1524.
209. **Якименко, Л. М.** Электролиз воды / Л. М. Якименко и др. – Москва: Изд. Химия, 1970. – 264 с.
210. **Heiroth, S.** Crystallization and grain growth characteristics of yttria-stabilized zirconia thin films grown by pulsed laser deposition / S. Heiroth, R. Frison, J. L. M. Rupp, T. Lippert, E. J. B. Meier, E. M. Gubler, M. Dobeli, K. Conder, A. Wokaun, and L. J. Gauckler // *Solid State Ionics.* – 2011. – Vol. 191. – P. 12–23.
211. **Sithole, M. N.** Synthesis and characterization of  $\text{Ce}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite material: Potential cathode material for low temperature SOFCs / M. N. Sithole, B. Omondi, P. G. Ndungu // *Journal of rare earths.* – 2017. – Vol. 35 (4). – P. 389–397.
212. **Leng, Y. J.** Performance evaluation of anode-supported solid oxide fuel cells with thin film YSZ electrolyte / Y. J. Leng, S. H. Chan, K. A. Khor, S. P. Jiang // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2004. – Vol. 29. – P. 1025–1033.
213. **Jorcin, J. B.** CPE Analysis by Local Electrochemical Impedance Spectroscopy / J. B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet // *Electrochim. Acta.* – 2006. – Vol. 51. – P. 1473–1479.
214. **Lopez, D.A.** The influence of steel microstructure on CO<sub>2</sub> corrosion. EIS studies on the inhibition efficiency of benzimidazole / D. A. Lopez, S. N. Simison, S. R. De Sanchez // *Electrochim. Acta.* – 2003. – Vol. 48. – P. 845–854.
215. **De Souza, S.** Reduced-Temperature Solid Oxide Fuel Cell Based on YSZ Thin-Film Electrolyte / S. De Souza, S. J. Visco, L. C. De Jonghe // *J. Electrochem. Soc.* – 1997. – Vol. 144 (3). – P. 35–37.
216. **Heuveln, F.** Characterisation of Porous Cathodes for Application in Solid Oxide Fuel Cells / F. Heuveln // Thesis: University of Twente. – 1997. – 189 p.
217. **Macdonald, J. R.** Note on the Parameterization of the Constant-Phase Admittance Element / J. R. Macdonald // *Solid State Ionics.* – 1984. – Vol. 13. – P. 147–149.
218. **Kim, J. D.** Characterization of LSM–YSZ composite electrode by ac impedance spectroscopy / J. D. Kim, G. D. Kim, J. W. Moon, Y. I. Park, W. H. Lee, K. Kobayashi, M. Nagai, C. E. Kim // *Solid State Ionics.* – 2001. – Vol. 143. – P. 379–389.