

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

На правах рукописи

СОЛОВЬЕВ АНДРЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СЛОЕВ ТВЕРДООКСИДНЫХ  
ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО  
РАСПЫЛЕНИЯ**

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Научный консультант:  
доктор физико-математических наук, профессор  
Кривобоков Валерий Павлович

Томск - 2025

## Оглавление

Введение.....	5
Глава 1 Способы повышения эффективности твердооксидных топливных элементов и снижения их рабочей температуры.....	14
1.1 Классификация топливных элементов.....	14
1.2 Виды твердооксидных топливных элементов и пути повышения их эффективности.....	16
1.2.1 Принцип работы твердооксидных топливных элементов.....	16
1.2.2 Классификация твердооксидных топливных элементов.....	18
1.2.3 Пути повышения эффективности и снижения рабочей температуры твердооксидных топливных элементов.....	21
1.3 Методы нанесения тонкопленочных слоев твердооксидных топливных элементов.....	30
1.3.1 Методы физического газофазного осаждения.....	31
1.3.2 Магнетронное распыление, как способ изготовления слоев твердооксидных топливных элементов.....	34
1.3.3 Методы нанесения тонкопленочных слоев ТОТЭ, основанные на химических процессах.....	41
1.4 Выводы по главе 1.....	45
Глава 2 Методика проведения экспериментов.....	48
2.1 Изготовление экспериментальных образцов.....	48
2.1.1 Образцы и их подготовка к экспериментам.....	48
2.1.2 Нанесение слоев ТОТЭ методом магнетронного распыления.....	50
2.1.2.1 Осаждение слоев ТОТЭ на образцы диаметром 20 мм и 50×50 мм <sup>2</sup> .....	51
2.1.2.2 Осаждение слоев электролита ТОТЭ на аноды размером 100×100 мм <sup>2</sup> .....	58
2.1.3 Нанесение электродов ТОТЭ методом трафаретной печати и окрашивания.....	60
2.2 Исследование электрохимических характеристик ТОТЭ диаметром 20 мм.....	61
2.3 Исследование электрохимических характеристик единичных топливных элементов большого размера и батарей ТОТЭ.....	63
2.4 Рентгенофазовый анализ.....	67
2.5 Исследование микроструктуры и химического состава оксидных слоев методом микроскопии, энергодисперсионного анализа и Рамановской спектроскопии.....	69
2.6 Исследование остаточных напряжений в пленках YSZ и GDC электролита.....	70
Выводы по главе 2.....	72
Глава 3 Формирование анодного функционального слоя для твердооксидных топливных элементов электролит-поддерживающей и анод-поддерживающей конструкции.....	73
3.1 Формирование NiO/YSZ анодного функционального слоя для ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции.....	73

3.2 Формирование NiO/YSZ анодного функционального слоя для ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции.....	82
3.3 Формирование NiO/GDC анодного функционального слоя для ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции.....	96
Выводы по главе 3.....	101
Глава 4 Формирование тонкопленочного электролита твердооксидных топливных элементов.....	104
4.1 Формирование тонкопленочных YSZ и GDC электролитов комбинацией методов реактивного среднечастотного магнетронного распыления и электронно-пучковой обработки.....	104
4.2 Формирование тонкопленочного GDC электролита методом реактивного сильноточного магнетронного распыления.....	110
4.3 Формирование тонкопленочных YSZ и GDC электролитов методом реактивного среднечастотного магнетронного распыления с последующим высокотемпературным отжигом.....	121
4.4 Формирование тонкопленочных двухслойных YSZ GDC электролитов методом реактивного магнетронного распыления.....	126
4.5 Формирование тонкопленочных трехслойных GDC YSZ GDC электролитов методом реактивного магнетронного распыления.....	129
4.6 Формирование методом магнетронного распыления двухслойных YSZ GDC электролитов на анодах размером 50×50 мм <sup>2</sup> .....	137
4.7 Влияние режимов осаждения и термического отжига на остаточные напряжения в YSZ электролите, формируемом методом магнетронного распыления.....	146
4.8 Исследование остаточных напряжений в пленках GDC, полученных методом магнетронного распыления.....	158
Выводы по главе 4.....	167
Глава 5 Формирование катодных слоев среднетемпературных твердооксидных топливных элементов.....	172
5.1 Магнетронное осаждение тонких катодных слоев La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Co <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,8</sub> O <sub>3</sub> .....	172
5.2 Магнетронное осаждение тонких катодных слоев La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub> .....	180
5.3 Влияние тонких функциональных слоев NiO/YSZ и La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> CoO <sub>3</sub> на характеристики среднетемпературных ТОТЭ с YSZ GDC электролитом.....	189
5.4 Формирование La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> CoO <sub>3</sub>  Ce <sub>0,9</sub> Gd <sub>0,1</sub> O <sub>2</sub>  La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> CoO <sub>3</sub> катодных слоев методом магнетронного распыления.....	194
5.5 Формирование композитных La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> CoO <sub>3</sub> /Ce <sub>0,9</sub> Gd <sub>0,1</sub> O <sub>2</sub> катодных слоев методом магнетронного распыления.....	198
Выводы по главе 5.....	208

Глава 6 Масштабирование метода магнетронного осаждения электролита, изготовление и испытание батарей твердооксидных топливных элементов анод-поддерживающей конструкции .....	211
6.1 Батарея из топливных элементов размером $100 \times 50$ мм <sup>2</sup> .....	211
6.2 Батареи из топливных элементов размером $100 \times 100$ мм <sup>2</sup> .....	218
6.3 Вакуумная напылительная установка для нанесения YSZ GDC электролита на аноды размером $100 \times 100$ мм <sup>2</sup> .....	230
Выводы по главе 6 .....	235
Основные выводы .....	237
Заключение .....	242
Список сокращений и условных обозначений .....	244
Список литературы .....	246
Приложение А. Акт об использовании результатов диссертационного исследования в ООО «Бирюч» .....	281
Приложение Б. Акт об использовании результатов диссертационного исследования в Институте физики твердого тела РАН .....	282
Приложение В. Патенты на результаты интеллектуальной деятельности .....	284

## Введение

### Актуальность темы исследования

В настоящее время большое внимание уделяется разработке экологически чистых источников электроэнергии с высокими значениями коэффициента полезного действия (КПД). К таким источникам относятся энергоустановки на основе топливных элементов, т.е. электрохимических устройств, напрямую преобразующих химическую энергию водородсодержащего топлива в электрическую. Это обуславливает высокий КПД данных устройств и низкие показатели выбросов вредных веществ в атмосферу.

Одним из видов топливных элементов являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Они работают при высоких температурах (400–900 °С), что, с одной стороны, является их недостатком, но с другой стороны, дает массу преимуществ перед другими видами топливных элементов. Высокая рабочая температура обеспечивает высокие скорости протекания электродных реакций, что позволяет реализовывать высокие значения удельной мощности и энергетической эффективности (электрический КПД - 50 и более %). Кроме того, при высокой температуре отпадает необходимость использования чистого водорода в качестве топлива. В качестве последнего могут быть использованы любые газообразные и жидкие углеводороды, преобразованные в синтез-газ. Энергоустановки на основе топливных элементов не имеют в своем составе движущихся элементов, что делает их практически бесшумными и избавляет от преждевременного износа деталей и необходимости их замены. Высокопотенциальная тепловая энергия, попутно получаемая при работе ТОТЭ, может быть использована для подогрева воды в системах отопления и горячего водоснабжения. Использование ТОТЭ хорошо вписывается в концепцию распределенной энергетики, когда генерация и потребление электроэнергии локализованы в одном и том же месте.

Несмотря на то, что разработки твердооксидных топливных элементов начались в СССР еще в 1950-60-х гг. прошлого века, в настоящее время данные устройства еще не получили широкого распространения. Этому мешает относительно высокая стоимость и ограниченный ресурс работы ТОТЭ. Во многом это связано с необходимостью использовать дорогостоящие жаростойкие материалы (специальные стали и керамику), выбор которых и долговечность ограничены вследствие высокой рабочей температуры. Поэтому актуальными являются разработки, направленные на снижение рабочей температуры ТОТЭ с высокой (800–900 °С) до средней (600–800 °С) или даже низкой (400–600 °С). Снизить рабочую температуру ТОТЭ можно уменьшая толщину электролита, т.е. переходя от электролит-поддерживающей конструкции топливного элемента к анод-поддерживающей конструкции с тонкопленочным электролитом. Это позволяет снизить омические потери в топливном элементе и, тем самым, получить большую

плотность мощности при более низких температурах. В связи с этим разработана новых методов формирования электролита и электродов ТОТЭ в виде тонкопленочных слоев является актуальной задачей современного материаловедения.

### **Степень разработанности темы**

Свойства ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции, изготовленных с помощью классических порошковых технологий (шликерное литье и трафаретная печать с последующим высокотемпературным спеканием), исследованы достаточно подробно зарубежными и российскими специалистами, среди которых, следует выделить группы ученых из Института высокотемпературной электрохимии [1, 2, 3] и Института электрофизики Уральского отделения Российской академии наук [4] (ИВТЭ УрО РАН и ИЭФ УрО РАН), Института физики твердого тела РАН (ИФТТ РАН) [5, 6]. Разработки ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции в России начались относительно недавно. К ним относятся работы по нанесению тонкопленочного электролита ТОТЭ методом электрофоретического осаждения в ИЭФ УрО РАН [7, 8], методом аэрозольного осаждения в ИФТТ РАН [9], методом окунания в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН.

В 2004 году Сочуговым Н.С. в Институте сильноточной электроники СО РАН (ИСЭ СО РАН) впервые в России было предложено использовать метод магнетронного распыления для формирования тонких пленок электролита из стабилизированного иттрием диоксида циркония (YSZ) на несущих анодах ТОТЭ [10]. Группой Сочугова Н.С., в которую входил автор данной диссертации, была доказана возможность формирования газонепроницаемых пленок YSZ толщиной около 5 мкм на пористых анодах ТОТЭ. В кандидатской диссертации Шипиловой А.В. [11], выполненной в ИСЭ СО РАН, были рассмотрены вопросы влияния параметров магнетронного осаждения на характеристики YSZ электролита, представлены результаты испытаний малоразмерных ТОТЭ (диаметром 20 мм). Однако исследования тонкопленочного электролита из других материалов с анионной проводимостью, многослойных электролитов, электродов ТОТЭ, полученных методом магнетронного распыления, не проводились. Также на момент начала работы не была показана возможность масштабирования метода магнетронного распыления на топливные элементы большой площади ( $100 \times 100$  мм<sup>2</sup>), возможность изготовления батарей ТОТЭ с тонкопленочным электролитом.

### **Цель работы**

Установление взаимосвязи состава, структуры и свойств оксидных слоев, формируемых методом магнетронного распыления в качестве функциональных слоев твердооксидных топливных элементов, с электрохимическими характеристиками топливных элементов, а также разработка научных основ технологии формирования тонкопленочного электролита

среднетемпературных ТОТЭ методом реактивного магнетронного распыления на анодных пластинах большой площади ( $100 \times 100 \text{ мм}^2$ ).

Для достижения и выполнения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- Исследование микроструктуры, фазового состава, электрохимических характеристик анодных слоев состава  $\text{NiO}/\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiO}/\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_2$ , формируемых методом реактивного магнетронного распыления.
- Установление закономерностей изменения структурных и физико-механических свойств (газонепроницаемость, остаточные механические напряжения, омическое сопротивление) тонкопленочных электролитов на основе оксидов циркония и церия от параметров их магнетронного осаждения и архитектуры слоев.
- Определение химического и фазового состава, микроструктуры и электрохимических характеристик катодных функциональных слоев состава  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  и  $(\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40})_{0,95}\text{CoO}_{3-x}$ , формируемых методом реактивного магнетронного распыления.
- Измерение электрохимических характеристик многослойной тонкопленочной структуры «анод-электролит-катод», формируемой на несущем аноде ТОТЭ методом магнетронного распыления.
- Разработка научных основ технологии нанесения тонкопленочного электролита на аноды большой площади, измерение электрохимических характеристик топливных элементов анод-поддерживающей конструкции большой площади.
- Исследование электрохимических характеристик батарей ТОТЭ, изготовленных на основе топливных элементов анод-поддерживающей конструкции большой площади.

#### **Объекты исследования**

Тонкие оксидные слои  $\text{NiO}/\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $\text{NiO}/\text{YSZ}$ ),  $\text{NiO}/\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_2$  ( $\text{NiO}/\text{GDC}$ ),  $\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_2$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSFC),  $(\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40})_{0,95}\text{CoO}_{3-x}$  (LSC),  $(\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40})_{0,95}\text{CoO}_{3-x}/\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_2$  и их комбинации в многослойных структурах, формируемые методом магнетронного распыления в качестве электродов и электролита ТОТЭ.

#### **Предмет исследования**

Процессы формирования структурных, физико-механических и электрохимических свойств тонких оксидных слоев с электронной и кислород-ионной проводимостью при их синтезе в вакууме методом физического газофазного осаждения (магнетронного распыления) с последующим отжигом в воздушной атмосфере.

#### **Научная новизна**

1. Установлено, что формирование методом реактивного магнетронного распыления с последующим восстановлением в водороде нанопористых композитных слоев из оксида никеля

и материала электролита ( $\text{NiO}/\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiO}/\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_2$ ) толщиной несколько микрометров между микропористым анодом и электролитом твердооксидных топливных элементов снижает поляризационные потери на аноде и, тем самым, увеличивает максимальную мощность топливных элементов.

2. Установлено, что отжиг в воздушной атмосфере при температуре 1200 °С позволяет улучшить стойкость никельсодержащих анодных слоев, осажденных методом магнетронного распыления, к редокс-циклированию и устранить массивную агломерацию гранул никеля, которая наблюдается в процессе восстановления этих слоев в водороде при рабочих температурах ТОТЭ.

3. Показано, что процесс реактивного магнетронного распыления может быть стабилизирован во времени на основе параметров магнетронного разряда (напряжения или тока), которые зависят от состояния поверхности мишени (площади, покрытой оксидной пленкой). При использовании сильноточного импульсного магнетронного распыления процесс осаждения может быть стабилизирован путем поддержания постоянным пикового значения разрядного тока за счет изменения частоты следования импульсов.

4. Установлено, что при реактивном импульсном магнетронном распылении увеличение пиковой плотности мощности разряда улучшает структуру тонкопленочного электролита из оксида церия допированного гадолинием. В результате этого значения напряжения разомкнутой цепи и плотности мощности ТОТЭ с однослойным GDC электролитом, нанесенным в сильноточном режиме распыления, превышают данные параметры у ТОТЭ с электролитом, нанесенным в среднечастотном режиме распыления, т.е. с меньшей плотностью мощности разряда.

5. Продемонстрировано, что использование двухслойных (YSZ|GDC) и трехслойных (GDC|YSZ|GDC) тонкопленочных электролитов более эффективно для увеличения мощности твердооксидных топливных элементов по сравнению с использованием однослойных электролитов.

6. Обнаружено, что при реактивном магнетронном распылении расход кислорода и, следовательно, кислородная стехиометрии тонкопленочных слоев YSZ и GDC электролита, а также последующий высокотемпературный отжиг в воздушной атмосфере влияют на плотность (количество и размер пор) электролита и уровень остаточных напряжений в нем.

7. Установлено, что нанесение тонкого (толщиной сотни нанометров) интерфейсного слоя LSCF или LSC между электролитом и пористым катодом позволяет существенно (на 30–125%) увеличить плотность мощности твердооксидных топливных элементов за счет увеличения эффективной площади межфазного контакта между электролитом и катодом.

8. Показано, что формирование трехслойного LSC|GDC|LSC или композитного LSC/GDC тонкопленочных катодных слоев на границе раздела «катод/электролит» повышает плотность мощности среднетемпературных ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции на 30–110% за счет уменьшения эквивалентного удельного сопротивления и катодного поляризационного сопротивления.

#### **Теоретическая значимость работы**

Получены новые научные знания о процессах формирования однофазных и композитных оксидных слоев электролита и электродов твердооксидных топливных элементов методом магнетронного распыления и влиянии режимов процесса распыления (реактивный или в инертной атмосфере, импульсный сильноточный или среднечастотный), а также последующего отжига на структурные, физико-механические и электрохимические свойства этих слоев и топливных элементов, включающих в себя эти слои.

#### **Практическая значимость работы**

Определены режимы получения тонких оксидных слоев электролита и электродов твердооксидных топливных элементов методом магнетронного распыления, проведено масштабирование метода магнетронного нанесения электролита на аноды большой площади, созданы прототипы батарей из топливных элементов анод-поддерживающей конструкции. Разработанные методы нанесения слоев электролита и электродов могут быть также использованы для изготовления ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции (например, формирование барьерных слоев на электролите или интерфейсных электродных слоев), для изготовления ТОТЭ металл-поддерживающей конструкции (формирование электролита и электродов), для изготовления ТОТЭ на несущей керамической основе (формирование многослойной структуры «анод-электролит-катод»). Кроме этого, результаты работы могут быть использованы для изготовления топливных элементов не только планарной, но и трубчатой конструкции.

Основные технические решения, полученные в ходе выполнения работы, защищены патентами РФ:

1. Способ изготовления твердооксидных топливных элементов (патент на изобретение РФ 2401483).
2. Способ изготовления ячейки твердооксидного топливного элемента на несущей металлической основе (патент на изобретение РФ 2571824).
3. Мембранно - электродный блок ТОТЭ для оптических исследований с тонкопленочным электролитом (патент на полезную модель РФ 189528).

Результаты диссертационного исследования были внедрены в ООО «Бирюч» (Белгородская обл.), в Институте физики твердого тела РАН (г. Черноголовка, Московская обл.).

### **Методология диссертационного исследования**

В основу работы принят тот факт, что тонкие слои электролита ТОТЭ (толщиной менее 10 мкм) обладают меньшим омическим сопротивлением, чем более толстые аналоги (толщиной более 100 мкм), а тонкие слои электродов с наноразмерными порами и гранулами обладают большей каталитической активностью чем аналоги с микроразмерной пористостью и размером гранул. Предполагалось, что замена традиционных порошковых методов изготовления ТОТЭ (трафаретная печать, метод окунания и т.п.) на вакуумный метод физического газофазного осаждения, такой как магнетронное распыление, позволит повысить эффективность топливных элементов (плотность мощности) и снизить их рабочую температуру. При этом учитывалось, что метод магнетронного распыления является широко используемым в промышленности методом формирования пленок металлов и их соединений и потенциально может быть применен для изготовления ТОТЭ не только для научных исследований, но и в промышленных масштабах.

Большинство данных в работе получено эмпирически и в ходе физического эксперимента с применением неразрушающих и разрушающих сертифицированных методов контроля. Изучение структуры и состава объектов исследования проводилось методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Электрохимические характеристики топливных элементов определялись методом импедансной спектроскопии и путем измерения вольтамперных характеристик.

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

1. Формирование методом реактивного магнетронного осаждения анодных функциональных слоев NiO/YSZ или NiO/GDC с нанопористой структурой и толщиной несколько микрометров между микропористым анодом и электролитом ТОТЭ анод- или электролит-поддерживающей конструкции увеличивает плотность мощности топливных элементов на 15–100 % в зависимости от их конфигурации за счет расширения трехфазной границы газ-анод-электролит и снижения активационных потерь на аноде.

2. Отжиг в воздушной атмосфере при температуре 1200 °С анодных функциональных слоев NiO/YSZ и NiO/GDC, получаемых методом магнетронного распыления, устраняет агломерацию наноразмерных гранул никеля и сегрегацию их на поверхности анодного слоя, тем самым повышая гомогенность его структуры за счет упрочнения керамического каркаса вследствие спекания. Данный процесс позволяет достичь контролируемого формирования трехфазных границ при последующем восстановлении анода, что критически важно для повышения электрохимической эффективности и долговечности твердооксидных топливных элементов.

3. Отжиг в воздушной атмосфере при температуре 1200 °С тонких слоев YSZ и GDC электролита, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления на аноды ТОТЭ, обеспечивает комплексное улучшение функциональных характеристик за счет структурной

оптимизации электролитного слоя (повышения плотности, увеличения степени кристалличности), стабилизации химического состава, релаксации остаточных напряжений, что в итоге снижает омическое сопротивление электролита и в 2 раза повышает плотность мощности ТОТЭ с тонкопленочным электролитом.

4. Нанесение методом реактивного магнетронного распыления барьерного слоя GDC толщиной 1–2 мкм на тонкопленочный YSZ электролит топливных элементов анод-поддерживающей конструкции с LSC и LSFC катодами позволяет повысить плотность мощности ТОТЭ на 10–65% в диапазоне рабочих температур 600–800 °С за счет уменьшения межфазного сопротивления на границе «катод/электролит».

5. Формирование методом магнетронного распыления блокирующего электронную проводимость слоя YSZ толщиной около 1 мкм в структуре электролита из оксида церия допированного гадолинием (GDC|YSZ|GDC) обеспечивает повышение напряжения разомкнутой цепи до 1,06–1,08 В и увеличение плотности мощности ТОТЭ на 12–95% в диапазоне рабочих температур 600–800 °С по сравнению с однослойным YSZ электролитом за счет сочетания высокой ионной проводимости GDC и электрон-блокирующих свойств YSZ.

6. Формирование методом магнетронного распыления тонких (толщиной до 1 мкм) катодных функциональных слоев LSCF, LSC, LSC/GDC или LSC|GDC|LSC на границе между электролитом (YSZ|GDC) и катодом (LSCF или LSC) повышает плотность мощности ТОТЭ анод-и электролит-поддерживающей конструкции на 30–125% в диапазоне рабочих температур 600–800 °С в зависимости от конструкции топливного элемента и рабочей температуры за счет увеличения эффективной площади межфазного контакта между электролитом и катодом и уменьшения катодного поляризационного сопротивления.

7. Метод реактивного дуального среднечастотного магнетронного распыления может быть использован для нанесения тонкопленочного (толщиной 5–6 мкм) газонепроницаемого YSZ|GDC электролита ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции размером 100×100 мм<sup>2</sup> с плотностью мощности не менее 300 мВт/см<sup>2</sup> при температуре 750 °С.

#### **Личный вклад автора**

Результаты, приведенные в работе, получены лично автором или при его непосредственном участии в сотрудничестве с коллективом Лаборатории прикладной электроники Института сильноточной электроники СО РАН. Автор лично сформулировал цели и задачи работы, планировал и проводил эксперименты, обрабатывал экспериментальные данные, проводил анализ полученных данных и делал выводы, активно принимал участие в написании публикаций. Достоверность полученных результатов обеспечивалась за счет использования современных методов исследований на сертифицированном оборудовании; выступлений на международных

научных конференциях; публикаций научных статей в рецензируемых журналах, включая высокорейтинговые журналы с высоким квартилем.

### **Апробация результатов работы**

Основные результаты экспериментальных исследований, представленных в данной работе, были опубликованы в российских и международных научных высокорейтинговых журналах, а также доложены и обсуждены на следующих научных конференциях: Международный научно-технический семинар «Водородная энергетика как альтернативный источник энергии» (Москва, 2009 г.); Пятая российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики» (Санкт-Петербург, 2009 г.); Всероссийская конференция с международным участием «Твердооксидные топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2010 г., 2013 г., 2015 г., 2016 г., 2017 г., 2019 г., 2020 г., 2021 г., 2022 г., 2023 г., 2024 г., Суздаль, 2018 г.); Международная конференция по модификации материалов пучками частиц и плазменными потоками (Томск, 2010 г., 2012 г., 2014 г., 2016 г., 2018 г.); 7-й Международный форум по стратегическим технологиям IFOST2012 (Томск, 2012 г.); 18-я Международная конференция по модификации поверхности материалов ионными пучками (Кушадасы, Турция, 2013 г.); 2-й Международный конгресс по энергоэффективности и материалам, связанным с энергетикой (ENEFM2014) (Олюдениз, Турция, 2014 г.); Третья Европейская конференция по системам возобновляемой энергетике (Кемер, Турция, 2015 г.); Международная конференция в области нанотехнологий и наноматериалов "NANOWORKSHOP" (Томск, 2016 г.); 6-я Международная конференция по топливным элементам и водородным технологиям (Путраджайя, Малайзия, 2017 г.); 9-й Международный симпозиум по передовой науке о плазме и ее применению для нитридов и наноматериалов (ISPlasma2017) и 10-я Международная конференция по плазмонанотехнологиям и науке (IC-PLANT2017) (Аичи, Япония, 2017 г.); 17-й Международный симпозиум по твердооксидным топливным элементам (SOFC-XVII, Онлайн-конференция); Всемирная онлайн-конференция по устойчивым технологиям (WOSCT 2021); Первый Всероссийский семинар «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (пос. Эльбрус, 2022 г.).

### **Публикации**

По теме диссертационной работы опубликовано 43 работы, из них 7 рецензируемых публикаций в российских изданиях, рекомендованных ВАК, 18 публикации в изданиях, индексируемых базами данных Scopus или Web of Science (в том числе 11 статей первого и второго квартилей, определяемых по SJR Scopus); 15 публикаций в сборниках трудов конференций и других изданиях; 2 патента на изобретение; 1 патент на полезную модель.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация изложена на 286 страницах машинописного текста и состоит из введения, шести глав, основных выводов, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка используемой литературы, приложений. Содержит 159 рисунков, 28 таблиц. Список литературы состоит из 388 наименований.

## Глава 1 Способы повышения эффективности твердооксидных топливных элементов и снижения их рабочей температуры

### 1.1 Классификация топливных элементов

Классификация топливных элементов (ТЭ) преимущественно основана на виде используемого электролита. Вид электролита определяет тип электрохимических реакций, протекающих в ТЭ, требуемые катализаторы, рабочую температуру и давление процесса, вид топлива и требования к нему. В настоящее время разрабатывается несколько типов топливных элементов, каждый из них имеет свои достоинства, недостатки и потенциальные сферы применения. Основные типы топливных элементов: твердополимерный, щелочной, твердооксидный, фосфорнокислый, расплав - карбонатный, метанольный [12].

Твердополимерные топливные элементы (ТПТЭ), также известные как топливные элементы с протонообменной мембраной, разрабатываются в основном для транспортных применений, а также для стационарных и портативных [13]. Их отличительными особенностями являются низкие рабочие температуры (от 50 °С до 100 °С) и специальная мембрана из полимерного электролита, проводящего протоны. ТПТЭ способны обеспечивать высокую плотность энергии (до 39,7 кВт/кг) по сравнению с 2,5 кВт/кг для твердооксидных топливных элементов. Однако существует несколько ограничений, препятствующих более широкому распространению данной технологии. Это относительно высокая стоимость материалов для изготовления мембран и катализатора на основе Pt. Кроме того, в качестве топлива можно использовать только чистый водород.

В щелочных топливных элементах (ЩТЭ) электролит представляет собой пористую матрицу, насыщенную водным раствором щелочи, обычно КОН [14]. ЩТЭ являются самыми дешевыми из топливных элементов в производстве. Катализаторы, необходимые для электродов, изготавливаются из относительно недорогих химических веществ. Рабочая температура – от 60 °С до 240 °С. Щелочные элементы значительно (примерно на порядок) уступают элементам с протонообменной мембраной по удельной мощности, вследствие чего их габариты (при сравнимых характеристиках) значительно больше. Основной недостаток щелочных элементов заключается в необходимости использования чистых кислорода и водорода, поскольку содержание в топливе или окислителе примесей углекислого газа (CO<sub>2</sub>) приводит к карбонизации щелочи.

Твердооксидные топливные элементы имеют широкий диапазон применений: от портативных источников тока (5–1000 Вт) до стационарных энергоустановок (1–1000 кВт) [12].

Их привлекательность обусловлена высокой эффективностью прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую. ТОТЭ имеют высокий КПД, достигающий 50–60 %, а с учетом использования высокопотенциальной тепловой энергии - 70–90 %. Основным компонентом ТОТЭ является твердый электролит, который проводит ток благодаря переносу ионов кислорода. Основными материалами электролита являются оксиды с кислородно-ионной проводимостью ( $ZrO_2:Y_2O_3$ ,  $CeO_2:Gd_2O_3$  и др.) с рабочей температурой в интервале 600–1000 °C [15]. На основе таких элементов созданы опытные установки мощностью до 250 кВт [16]. К достоинствам ТОТЭ можно отнести использование катализаторов, не содержащих Pt, меньшую чувствительность к каталитическим ядам, электроокисление CO, относительно низкие электродные поляризации и соответственно высокие плотности тока, отсутствие жидких компонентов, миграции электролита, проблем затопления и смачивания электродов, толерантность к перегрузкам и недогрузкам. В ТОТЭ наряду с электроэнергией генерируется высокопотенциальная теплота, которую можно использовать в газовой турбине.

В фосфорнокислых топливных элементах электролит (ФКТЭ) представляет собой пористую матрицу, насыщенную 85–95 об. % раствором фосфорной кислоты [17]. Рабочая температура находится в диапазоне 150–210°C. Электроды изготовлены из бумаги, покрытой мелкодисперсным Pt катализатором. Рабочие температуры ФКТЭ позволяют осуществлять комбинированное производство тепла и электроэнергии. Это потенциально позволяет повысить КПД до 70%. ФКТЭ толерантны к  $CO_2$ , что расширяет выбор топлива, которое они могут использовать. При более низких температурах фосфорная кислота является плохим ионным проводником, и отравление Pt электрокатализатора в аноде оксидом углерода становится ощутимым. Однако они гораздо менее чувствительны к CO, чем ТПТЭ и ЩТЭ. К недостаткам можно отнести довольно низкую удельную мощность и химически агрессивный электролит.

Расплав-карбонатные топливные элементы (РКТЭ) работают при температурах 600 °C и выше [17]. Это высокотемпературные топливные элементы, в которых используется электролит, состоящий из смеси расплавленных карбонатных солей, взвешенных в пористой, химически инертной керамической матрице на основе бета-оксида алюминия. Вследствие высоких рабочих температур в качестве катализаторов на аноде и катоде могут использоваться менее драгоценные металлы. РКТЭ могут достигать КПД около 60%, что значительно выше, чем 37–42 % у ФКТЭ. С учетом отходящего тепла общий КПД может достигать 85 %. В отличие от ЩТЭ, ФКТЭ и ТПТЭ, расплав-карбонатные топливные элементы не требуют внешнего риформинга для преобразования более энергоемкого топлива в водород. Из-за высоких температур, это топливо преобразуется в водород внутри самого топливного элемента с помощью внутреннего риформинга. РКТЭ не подвержены отравлению монооксидом углерода или двуокисью углерода. Основным недостатком современных РКТЭ является долговечность. Высокие температуры и

используемый агрессивный электролит ускоряют разрушение компонентов и коррозию, сокращая срок службы.

Метанольные топливные элементы (МТЭ) - являются разновидностью топливного элемента с протонообменной мембраной, в котором топливо, метанол, предварительно не разлагается с выделением водорода, а напрямую используется в топливном элементе [17]. Поскольку метанол поступает напрямую, каталитический риформинг (разложение метанола) не нужен. Хранить метанол гораздо проще, чем водород, поскольку при атмосферном давлении и температуре ниже 64 °С метанол является жидкостью. Энергетическая ёмкость у метанола выше, чем у водорода. Однако метанол ядовит, что делает его применение опасным. Широкое применение МТЭ также ограничивает использование в качестве катализаторов драгоценных металлов.

По мнению специалистов, наиболее перспективными являются ТПТЭ и ТОТЭ. Твердополимерные топливные элементы хорошо подходят для транспортных применений, работают при низких температурах, обладают быстрым запуском, но требуют особо чистый водород и Pt катализаторы. Твердооксидные топливные элементы используют любое газообразное топливо и наиболее пригодны для сравнительно крупных установок. Их КПД при использовании в установках комбинированного цикла достигает 70–90 % [18]. Поэтому в качестве основного объекта исследований данной работы выбраны ТОТЭ, имеющие хорошие перспективы для широкого внедрения на практике.

## **1.2 Виды твердооксидных топливных элементов и пути повышения их эффективности**

### **1.2.1 Принцип работы твердооксидных топливных элементов**

Твердооксидный топливный элемент представляет собой многослойную структуру, основными составляющими которой являются пористые керамические электроды – анод и катод, обладающие электронной или смешанной электронно-ионной проводимостью, и разделяющий их твердый газонепроницаемый электролит (с протонной или кислородно-ионной проводимостью). На рисунке 1.1 приведена схема ТОТЭ, поясняющая его конструкцию и принцип действия.

После нагрева до температуры около 800 °С и подачи топлива на анод и окислителя на катод в топливном элементе начинают протекать электрохимические реакции. На аноде идет процесс окисления водорода (реакция 1 на рисунке 1.1), сопровождающийся выделением электронов во внешнюю цепь. В это же время на катоде идет процесс восстановления кислорода, молекулы которого каталитически разлагаются на атомы с образованием ионов  $O^{2-}$  (реакция 2), которые

затем встраиваются в кристаллическую решетку электролита. Катодная реакция состоит из нескольких отдельных этапов, таких как диффузия, адсорбция, диссоциация, ионизация и, наконец, встраивание иона кислорода в решетку электролита. Движение отрицательно заряженных ионов кислорода через электролит против электрического поля объясняется уменьшением концентрации кислорода вблизи границы «анод/электролит», что приводит к возникновению градиента концентрации кислорода. 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 электрического потенциала и при замыкании внешней электрической цепи будет протекать ток. Суммарной является реакция горения водорода в кислороде (3), в результате которой выделяется тепло и во внешней цепи протекает постоянный электрический ток [19].

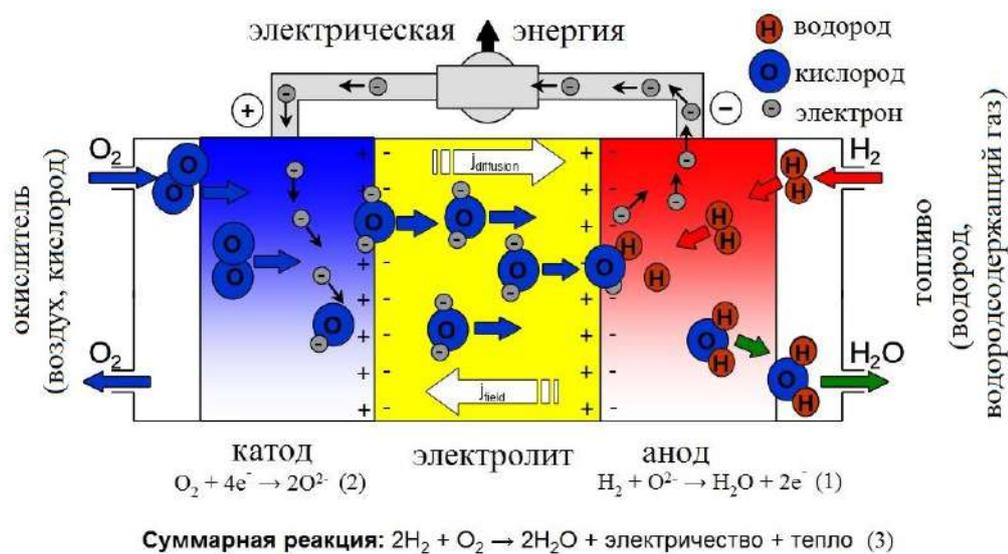


Рисунок 1.1 – Схематическое изображение структуры и принципа работы ТОТЭ [11]

Следует отметить, что все электрохимические реакции в ТОТЭ идут на трехфазной границе в точках соприкосновения электрода, электролита и газа (рисунок 1.2). Чем больше площадь этой границы, тем эффективнее идут реакции. Поэтому для повышения эффективности ТОТЭ необходимо формировать структуру «электрод/электролит» с развитой трехфазной границей за счет уменьшения размера гранул материала электрода [20].

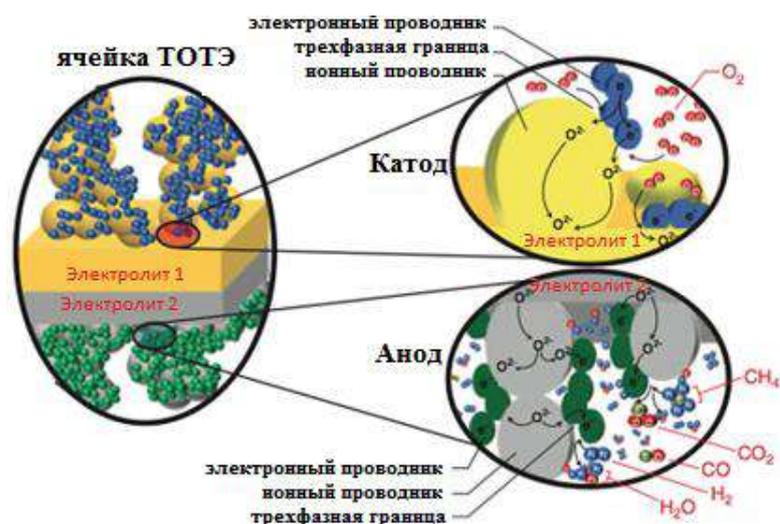


Рисунок 1.2 – Схема ТОТЭ, демонстрирующая трехфазные границы в композитных электродах, изготовленных из материалов с электронной и ионной проводимостью [21]

### 1.2.2 Классификация твердооксидных топливных элементов

ТОТЭ различаются по конструкции, несущему слою, обеспечивающему топливному элементу механическую прочность, и по рабочей температуре.

Две наиболее коммерциализированные конструкции ТОТЭ: трубчатая и планарная (рисунок 1.3) [22,23].

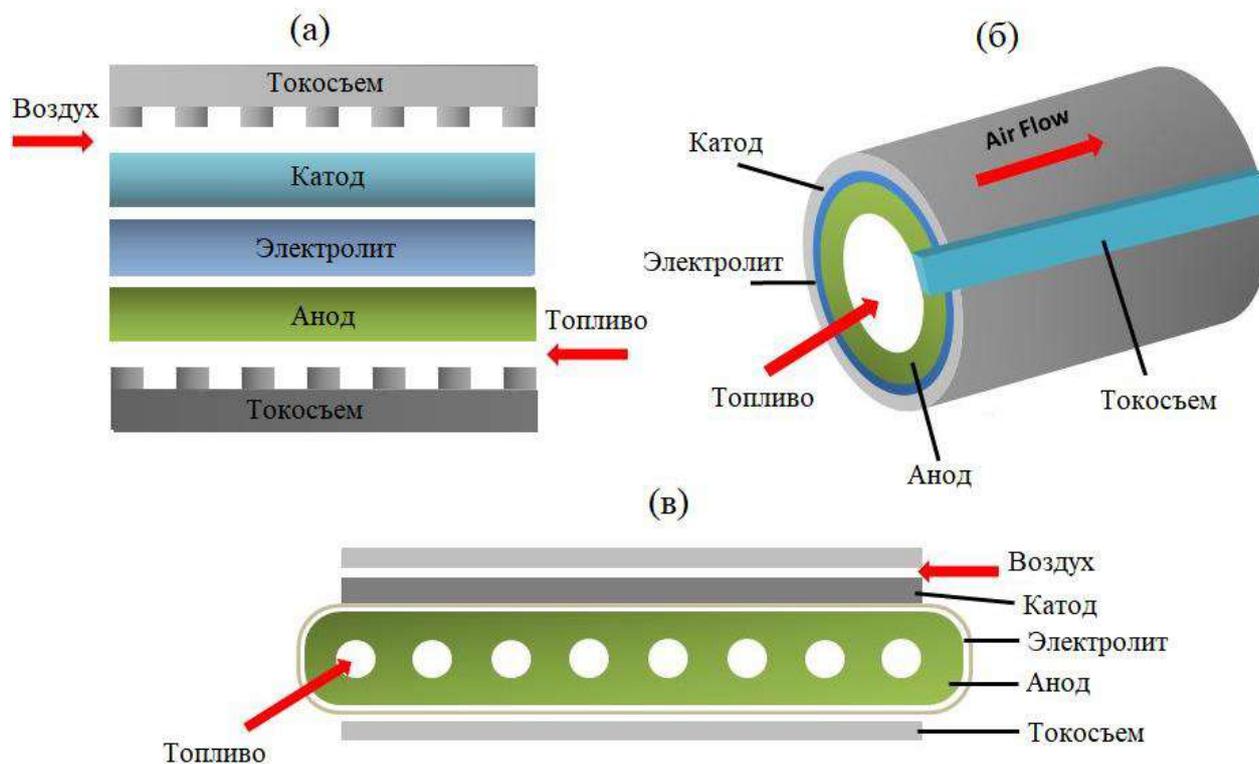


Рисунок 1.3 – Конструкции ТОТЭ: планарная (а), трубчатая (б), плоско-трубчатая (в)

Трубчатая конструкция, состоит из топливного элемента, изготовленного в виде трубки. Трубчатые элементы отличаются более высокой механической и термической стабильностью и более простыми требованиями к газовому уплотнению, но имеют более низкую плотность мощности по сравнению с планарными. Планарная конструкция, состоит из компонентов, изготовленных в виде плоских слоев. Планарная конструкция является предпочтительной из-за экономичности, простоты конструкции, высокой плотности мощности и легкости изготовления. Однако в случае планарных элементов труднее добиться хорошей герметизации. Кроме того, существует еще одна конструкция, известная как плоско-трубчатая. Она сочетает в себе все преимущества плоской и трубчатой конструкций и минимизирует ограничения, связанные с этими двумя конструкциями.

По типу несущей основы, принимающей на себя основные механические нагрузки, ТОТЭ разделяют на самонесущие (анод-поддерживающая и электролит-поддерживающая конструкции) и конфигурации с внешней опорой, где в качестве опоры используется внешняя подложка (например, пористая металлическая или керамическая пластины) (рисунок 1.4). В самонесущей конструкции в качестве несущей основы выбирается достаточно толстый (толщиной сотни мкм) слой электрода или электролита, который одновременно должен обеспечивать и электрофизические функции соответствующего элемента. Как правило, он изготавливается спеканием порошков соответствующих соединений. Остальные слои должны иметь минимально возможную толщину (приблизительно 10–30 мкм).

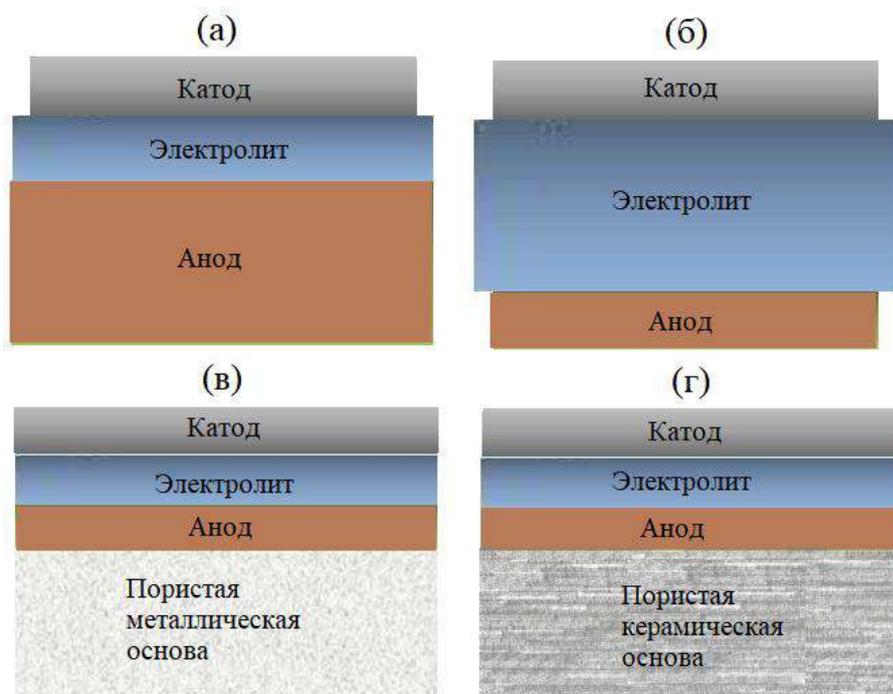


Рисунок 1.4 – Различные конфигурации ТОТЭ: анод-поддерживающая (а), электролит-поддерживающая (б), с несущей металлической основой (в), с несущей керамической основой (г)

Преимущества и недостатки ТОТЭ с различным типом несущей основы представлены в таблице 1.1.

В подавляющем большинстве первые ТОТЭ имели электролит-поддерживающую конструкцию, где толщина электролита составляла около 0,2 мм [24,25]. Однако проводимость электролитов имеет экспоненциальную зависимость от температуры [26] и для достижения высокой плотности мощности требуются рабочие температуры выше 800 °С. Необходимость снижения рабочей температуры ТОТЭ для увеличения ресурса его работы и снижения стоимости привела к необходимости уменьшить толщину электролита и передать функцию механической поддержки аноду. Поэтому наиболее распространенной в настоящее время является анод-поддерживающая конструкция ТОТЭ [27], которая позволяет достичь высокой плотности мощности при температурах ниже 800 °С. Кроме того, такая конструкция дешевле, поскольку стоимость NiO ниже, чем стоимость материалов электролита и катода [28]. Однако существенным недостатком такой конструкции является возможность повторного окисления анода, которое сопровождается изменением объема никеля на 41 % [29], что может привести к механическим напряжениям и разрушению топливного элемента.

Таблица 1.1 – Особенности ТОТЭ с различным типом несущей основы [30]

Тип ТОТЭ	Достоинства	Недостатки
Анод-поддерживающая конструкция	Высокопроводящий анод. Более низкая рабочая температура благодаря использованию тонкого электролита.	Возможное повторное окисление анода. Ограничение массопереноса из-за толстого анода.
Электролит-поддерживающая конструкция	Относительно прочная структура. Менее подвержены разрушению из-за повторного окисления анода и восстановления катода.	Более высокое сопротивление из-за низкой электропроводности электролита. Более высокие рабочие температуры, необходимые для минимизации омических потерь электролита.
С несущей металлической основой	Более низкая рабочая температура благодаря тонким слоям электролита и электродов. Возможность сварки металлической основы с интерконнектором. Более быстрый старт.	Окисление интерконнекторов. Ограничения в проектировании каналов протока газов из-за требований к механической прочности основы.
С несущей керамической основой	Более низкая рабочая температура благодаря тонким слоям электролита и электродов. Возможность использования менее дорогой керамики или Si в качестве основы.	Повышенная сложность из-за добавления новых материалов. Возможность формирования не сплошных слоев на пористой подложке.

Конструкция с несущей керамической (инертной) основой, в литературе она иногда называется микро-ТОТЭ [31], позволяет формировать тонкие слои электролита и электродов, что способствует снижению рабочей температуры и увеличению плотности мощности. С другой стороны, введение дополнительного материала в состав ТОТЭ увеличивает сложность его конструкции и технологии изготовления. Нарушение целостности тонких функциональных слоев, что весьма вероятно при их формировании на пористой подложке, может привести к выходу топливного элемента из строя.

Конструкция с несущей металлической основой вызывает интерес не только из-за низких рабочих температур и потенциально высокой удельной мощности, достигаемой за счет тонких функциональных слоев, но и высокой прочности и электронной проводимости опорного компонента. Однако разработка технологии изготовления таких ТЭ является непростой задачей. Для формирования керамических материалов требуется высокая температура спекания, в то время как металлическая подложка не должна перегреваться или окисляться. Другой серьезной проблемой этой конструкции являются коррозия металлической основы в условиях работы ТОТЭ. Достижения в разработке ТОТЭ с несущей металлической основой представлены в работе [32].

В зависимости от рабочей температуры ТОТЭ обычно делятся на высоко-, средне- и низкотемпературные [33]. Большинство исследователей определяют 800 °С как границу между высокими и средними температурами. При этом граница между низкими и средними температурами варьируется от 650 °С до 600 °С. ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции относятся к высокотемпературным. К среднетемпературным обычно относятся ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции и конструкции с несущей металлической основой. ТОТЭ с несущей керамической основой обычно являются низкотемпературными.

подавляющее большинство исследований проводится в настоящее время для среднетемпературных ТОТЭ, имеющих анод-поддерживающую конструкцию, которая позволяет получить наибольшую мощность [34, 35]. Поэтому данная работа преимущественно направлена на изучение и разработку именно среднетемпературных ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции.

### **1.2.3 Пути повышения эффективности и снижения рабочей температуры твердооксидных топливных элементов**

Современные высокотемпературные ТОТЭ, созданные с использованием электролита из стабилизированного оксидом иттрия (8 мол. %) диоксида циркония (YSZ),  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSM) катода и никель/YSZ (Ni/YSZ) керметных анодов, эффективно функционируют только при

высоких рабочих температурах ( $> 800$  °C). Это обусловлено низкой ионной проводимостью YSZ электролита и плохой каталитической активностью LSM катода при пониженных температурах. Такие высокотемпературные системы в основном подходят для крупномасштабных стационарных применений и повышение эффективности этих систем может быть достигнуто за счет их интеграции с газовыми турбинами. Однако высокая рабочая температура накладывает серьезные ограничения на компоненты топливных элементов, тем самым препятствуя разработке и широкомасштабному внедрению этих устройств. Высокая рабочая температура требует, чтобы компоненты батареи ТЭ были преимущественно керамическими, а компоненты вспомогательного оборудования (теплообменники и т.п.) выполнены из высокотемпературных металлических сплавов. Кроме того, высокая рабочая температура приводит к таким проблемам как короткий срок службы топливного элемента из-за термической деградации/коррозии материалов, побочных реакций, происходящих на границе раздела «электрод/электролит», микроструктурных изменений в электродах; медленным циклам запуска и остановки; проблемам, связанным с герметиками; опасениям по поводу эксплуатационной безопасности; более высокой стоимости систем [36] и т.д. Эти системные проблемы существенно ограничивают применение ТОТЭ и обуславливают необходимость перехода к более низким рабочим температурам.

Снижение рабочей температуры уменьшает скорость коррозии компонентов батареи ТЭ, сокращает время запуска, делает более прочной конструкцию за счет использования компрессионных уплотнений, удешевляет производство, особенно в отношении интерконнекторов и вспомогательного оборудования. Снижение рабочей температуры ТОТЭ открывает более широкий спектр потенциальных применений, включая те, которые ранее были уделом низкотемпературных топливных элементов (таких как ТПТЭ). Таким образом, снижение рабочей температуры ТОТЭ стало одной из основных целей исследований в этой области.

Однако, снижение рабочей температуры влечет за собой и негативные последствия. Во-первых, очень низкая рабочая температура ( $< 650$  °C) исключает возможность прямого использования углеводородов и требует дополнительных внешних процессов для преобразования углеводородов в  $H_2$ , что приводит к общему снижению эффективности системы. Кроме того, термически активированные поляризационные потери в топливном элементе увеличиваются с понижением температуры, что приводит к значительной разнице между достигнутым и теоретическим КПД. Поэтому существует тенденция к эксплуатации ТОТЭ в промежуточном температурном диапазоне ( $700$ – $750$  °C), где существует возможность прямого использования углеводородов и использования материалов (электролита и электродов) с улучшенной проводимостью и каталитической активностью [37].

С понижением температуры электролит становится одним из основных источников потерь в ТОТЭ из-за увеличения удельного сопротивления. Установлено, что мощность ТОТЭ

снижается примерно на 12 % при снижении рабочей температуры на 10 % из-за уменьшения ионной проводимости электролита [38]. На рисунке 1.5 показано изменение проводимости типичных электролитов, проводящих ионы  $O^{2-}$  в зависимости от температуры. Для того чтобы конкурировать с твердополимерными топливными элементами, желаемая плотность мощности ТОТЭ должна составлять более  $1 \text{ Вт/см}^2$ ; требуемое эквивалентное удельное сопротивление (area specific resistance, ASR) электролита должно быть  $\ll 0,1 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  [39]. ASR электролитов может быть рассчитано по формуле  $ASR_{эл} = d/\sigma$ , где  $d$  - толщина, а  $\sigma$  - ионная проводимость электролита. YSZ электролит толщиной 10 мкм (типичная толщина электролита в ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции) достигает требуемого значения  $ASR_{эл}$  ( $\sim 0,1 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ) только при температуре выше  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ . При более низких температурах значение  $ASR_{эл}$  достигает за пределами высоких значений.

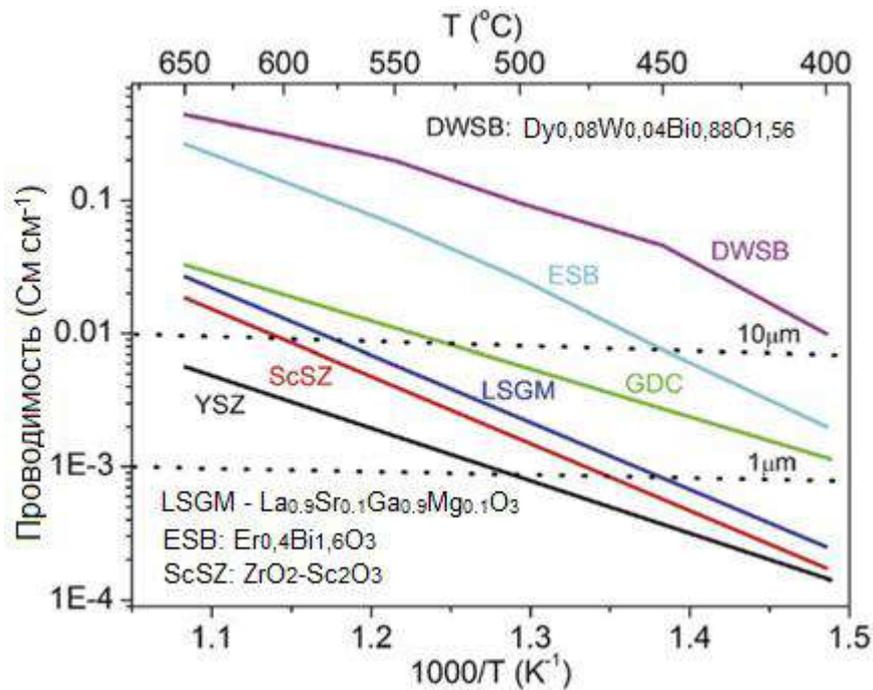


Рисунок 1.5 – Проводимость типичных материалов электролита в зависимости от температуры [36]

Основная стратегия, принятая для снижения рабочей температуры ТОТЭ сфокусирована на электролите, так как он вносит доминирующий вклад в сопротивление. Существует два основных способа снижения сопротивления электролита. Первый заключается в уменьшении толщины традиционно используемого электролита, такого как YSZ, до практически достижимой толщины ( $< 5 \text{ мкм}$ ). В анод-поддерживающей конфигурации ТЭ этого достигают путем использования тонкопленочных методов нанесения электролита, таких как распыление, импульсное лазерное осаждение и т.д. [40, 41]. Например, при уменьшении толщины электролита YSZ до  $\sim 1 \text{ мкм}$ , желаемое значение ASR электролита  $0,1 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  может быть достигнуто при  $\sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$ . С помощью

тонкопленочных технологий были изготовлены топливные элементы с толщиной электролита  $\sim 100$  нм и платиной в качестве электродов (микро-ТОТЭ) [42]. Была получена хорошая производительность (плотность мощности  $317 \text{ мВт/см}^2$ ) при температуре  $400^\circ\text{C}$ . Однако такие ТОТЭ плохо масштабируемы и мало пригодны для массового производства.

Второй способ снижения сопротивления электролита заключается в использовании вместо обычного YSZ материалов с более высокой ионной проводимостью, таких как оксид циркония, стабилизированный скандием (ScSZ), соединения на основе галлата лантана, допированные оксиды церия и т.д. Электролит толщиной  $10 \text{ мкм}$  на основе оксида церия, допированного гадолинием ( $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-x}$ , GDC), позволяет получить желаемое значение  $\text{ASR}_{\text{эл}}$  при температуре  $525^\circ\text{C}$ , а легированный  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  достигает этого значения при еще более низкой температуре (рисунок 1.5). Однако альтернативные материалы электролита имеют свои недостатки.

Использование допированного оксида церия в качестве электролита ТОТЭ сопряжено с проблемой появления электронной составляющей проводимости при низких парциальных давлениях кислорода. Появление электронной составляющей приводит к понижению электрического потенциала и существенной потере эффективности работы топливного элемента. Поэтому электролиты на основе  $\text{CeO}_2$  применяются либо в низкотемпературных ТОТЭ, либо в качестве барьерного слоя на YSZ электролите в среднетемпературных ТОТЭ для предотвращения образования непроводящих фаз, в частности  $\text{SrZrO}_3$ , ухудшающих электропроводность границы электролит/катод [43]. Большим достоинством электролита на основе допированного оксида церия является его хорошая химическая и механическая совместимость с материалами катода на основе кобальтитов лантана-стронция, например,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) [44].

Несмотря на то, что электролиты на основе галлата лантана имеют много положительных свойств, по-прежнему остается нерешенным ряд проблем, связанных с улетучиванием (испарением) оксида галлия, формированием нежелательных фаз при совместном спекании с электродными материалами, долговременной стабильностью при работе на некоторых видах топлива и высокой скоростью ползучести по сравнению с YSZ [45,46]. Серьезным препятствием широкого внедрения электролитов на основе галлатов лантана остается достаточно высокая цена оксида галлия.

Для системы  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  была получена высокая проводимость ( $0.3 \text{ См/см}$ , при  $1000^\circ\text{C}$ ), что в два раза больше, чем у 8YSZ. Возможной причиной такой высокой проводимости является близость по значениям ионного радиуса допанта  $\text{Sc}^{3+}$  с замещаемым ионом  $\text{Zr}^{4+}$ . Однако несмотря на наличие таких хороших электрических свойств, ScSZ не привлек большого внимания

разработчиков ТОТЭ, вследствие недостаточной доступности, высокой стоимости и эффекта старения (ухудшения электрической проводимости при долговременной эксплуатации) [47].

Основной трудностью, препятствующей широкому применению оксида висмута в топливных элементах, является его неустойчивость к действию восстановительной атмосферы при низком парциальном давлении кислорода [48].

Другим важным фактором, способствующим повышению сопротивления ТЭ при снижении температуры является поляризация электродов, особенно со стороны катода, поскольку кинетика, связанная с реакцией восстановления кислорода (ORR) и переносом заряда, значительно замедляется при низких температурах. При формировании катодов большое значение придается их наноструктурированию, поскольку увеличение площади их поверхности улучшает кинетику реакции восстановления кислорода. Наноструктурированные композитные катоды (например, LSM/YSZ) повышают производительность ТОТЭ [49]. Разработка альтернативных катодных составов, эффективно работающих даже при более низких температурах, является еще одним способом снижения рабочей температуры ТОТЭ.

Несмотря на наноструктурирование, каталитическая активность обычного LSM катода (с чисто электронной проводимостью), в котором электрохимическая реакция в основном происходит на границе раздела «электролит/катод», как известно, резко снижается с понижением температуры. В настоящее время перовскиты со смешанной ионно-электронной проводимостью являются наиболее перспективными кандидатами для катодов среднетемпературных ТОТЭ благодаря высокой электронной и ионной проводимости, а также высокой каталитической активности для реакции восстановления кислорода [50]. Среди катодов со смешанной ионно-электронной проводимостью семейство  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  широко используется в среднетемпературных ТОТЭ, поскольку они демонстрируют высокую электрическую (100–1000 См/см) и ионную проводимость (0,001–0,1 См/см) даже при низких температурах. Эти материалы также демонстрируют более высокие скорости поверхностного обмена и диффузии. При использовании таких материалов в качестве катодов, электрохимически активная область увеличивается, потому что вся поверхность катода может служить в качестве активных центров для реакции восстановления кислорода поскольку анионы кислорода могут транспортироваться через объем материала [51]. Реакция восстановления кислорода может происходить на границе двух фаз, где встречаются газ и смешанный проводник.

Отличия в механизме проводимости в катодах с чисто электронной проводимостью и со смешанным типом проводимости показаны на рисунке 1.6. В чисто электронном проводнике адсорбция, диссоциация и диффузия кислорода между газовой фазой, электродом и электролитом происходит на трехфазной границе, а в катоде со смешанным типом проводимости

– на двухфазной границе. При этом катод не обязательно должен быть пористым и может быть плотным [52].

Одним из способов повышения эффективности ТОТЭ является стратегия использования многослойного, как правило двух- или трехслойного, электролита [36]. В многослойных системах используется два или более слоев электролита для преодоления недостатков, связанных с тем или иным электролитом. Данная стратегия позволяет преодолеть отдельные недостатки конкретного материала и привести к увеличению мощности или улучшению стабильности работы в течение длительного периода времени. В обзорной работе [36], например, рассматриваются четыре конфигурации двухслойных электролитов: на основе  $ZrO_2|CeO_2$ ,  $CeO_2|Bi_2O_3$ ,  $LSGM|CeO_2$  и  $BaCeO_3|CeO_2$ . Далее рассмотрим подробнее первую систему, поскольку электролиты на основе оксидов циркония и церия чаще упоминаются в литературе и используются на практике.

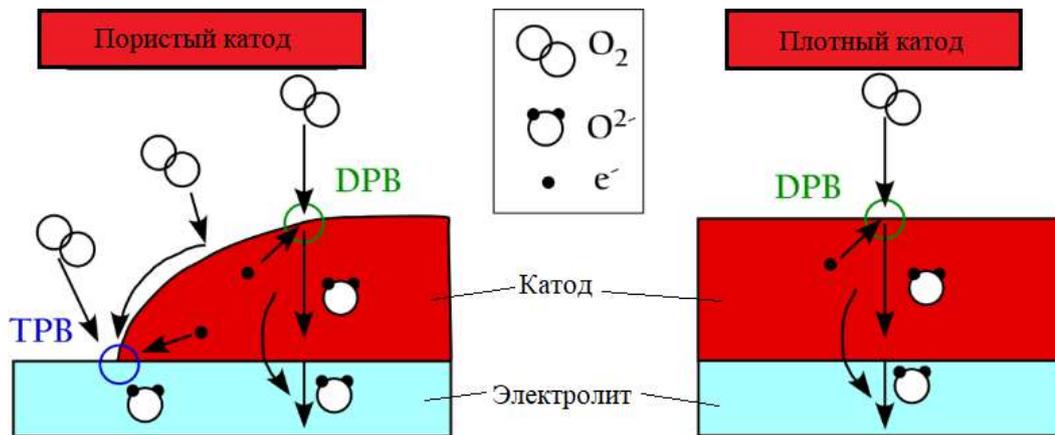


Рисунок 1.6 – Схематическое изображение механизмов проводимости в катоде с чисто электронной проводимостью (слева) и со смешанной ионно-электронной проводимостью (справа). ТРВ – трехфазная граница, ДПВ – двухфазная граница [53]

Система  $ZrO_2|CeO_2$  интересна использованием как преимуществ  $CeO_2$  (высокой кислородно-ионной проводимости и низкой реакционной способности с электродами (такими как LSCF)), так и преимуществ  $ZrO_2$  (отличной стабильности и низкой электронной проводимости). В системе анод/ $ZrO_2|CeO_2$ /катод устраняется недостаток  $CeO_2$  (появление электронной проводимости в восстановительной атмосфере) поскольку слой  $ZrO_2$  не допускает прямого контакта  $CeO_2$  с водородом. Также устраняется недостаток  $ZrO_2$  (нежелательные реакции с катодом) поскольку  $CeO_2$  блокирует контакт  $ZrO_2$  с материалом катода.

Существует три причины для использования стратегии многослойного электролита. Первая заключается в лучшей производительности катода в сочетании с электролитом на основе  $CeO_2$  по сравнению с электролитом на основе  $ZrO_2$ . Вторая заключается в возможности использовать

высокоэффективные катоды со смешанной ионно-электронной проводимостью на основе Co, такие как LSCF, совместно с электролитами на основе ZrO<sub>2</sub>. Для предотвращения реакции между ними тонкий слой электролита на основе CeO<sub>2</sub> используется поверх относительно более толстого слоя электролита на основе ZrO<sub>2</sub>. Третьей причиной является минимизация утечки тока через слой электролита на основе CeO<sub>2</sub>. Для этого тонкий слой YSZ наносится на анод перед осаждением относительно толстого слоя GDC.

Независимо от мотивации использования дополнительного слоя электролита в результате его использования характеристики ТЭ улучшаются. Однако при использовании системы ZrO<sub>2</sub>|CeO<sub>2</sub> необходимо учитывать следующие факторы:

1) Высокотемпературное совместное спекание (> 1300 °C) слоев ZrO<sub>2</sub> и CeO<sub>2</sub> приводит к образованию плохопроводящих вторичных фаз на границе раздела слоев электролита. Существуют работы по изготовлению плотных двухслойных структур GDC|YSZ путем совместного спекания при температуре менее 1300 °C. В этих работах процесс спекания был ускорен за счет добавления Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Была отмечена повышенная проводимость электролита со спекающей добавкой по сравнению с обычными спеченными системами [54].

2) Удельное сопротивление YSZ значительно выше, чем у допированного CeO<sub>2</sub> при любой температуре.

3) Разница в поведении слоев CeO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> электролита в процессе окислительно-восстановительных реакций может стать критической при высоких температурах.

Рассмотрим подробнее примеры использования стратегии многослойного электролита для улучшения характеристик ТОТЭ.

*Повышение эффективности катода за счет использования слоя электролита на основе CeO<sub>2</sub>*

Мотивацией формирования слоя из допированного оксида церия на YSZ электролите является модификация интерфейса «катод/электролит», снижение энергии активации реакции восстановления кислорода и тем самым повышение эффективности катода.

Парк и др. [55], например, использовали нанесенный методом распыления слой GDC различной толщины (50, 100 и 150 нм) в качестве прослойки между YSZ электролитом и Pt катодом. Улучшенные характеристики наблюдались в ТЭ с более толстой прослойкой, в то время как для более тонкого слоя GDC характеристики были хуже вследствие не сплошного покрытия нижележащего слоя YSZ. Фан и др. [56] исследовали влияние толщины слоя оксида церия, легированного иттрием (YDC), изготовленного методом атомно-слоевого осаждения, на работу микро-ТОТЭ с электролитом YSZ толщиной 200 мкм и Pt катодом. Со слоем YDC плотность мощности увеличилась в 2,5–3,7 раза при рабочей температуре от 300 °C до 450 °C. При температуре 500 °C плотности мощности равнялась 1,04 Вт/см<sup>2</sup>. Увеличение мощности в этой

системе объясняется снижением на 0,1 эВ энергии активации процессов на границе «катод/электролит» и увеличением в 4 раза плотности тока обмена.

Таким образом, исследования показывают, что такие катодные материалы как LSM, Pt или LSCF демонстрируют лучшие результаты в контакте с электролитом на основе  $\text{CeO}_2$  по сравнению с электролитом на основе  $\text{ZrO}_2$ . По этой причине слой  $\text{CeO}_2$  в ТЭ с двухслойным электролитом  $\text{ZrO}_2|\text{CeO}_2$  лучше располагать со стороны катода.

*ТОТЭ с электролитом на основе  $\text{CeO}_2$  в качестве прослойки для предотвращения реакции между электролитами на основе  $\text{ZrO}_2$  и кобальтсодержащими катодами*

В этом случае слои на основе  $\text{ZrO}_2$  служат основным компонентом электролита, а тонкий слой на основе  $\text{CeO}_2$  используется для решения проблемы совместного использования высокоэффективного катода со смешанным типом проводимости с электролитом на основе  $\text{ZrO}_2$ . Толщина слоев  $\text{CeO}_2$  обычно меньше, чем слоя  $\text{ZrO}_2$ . Помимо устранения реакция катода с  $\text{ZrO}_2$  электролитом дополнительным преимуществом являются улучшенные характеристики катода в контакте со слоем  $\text{CeO}_2$  о которых говорилось выше.

Изготовление двухслойных электролитов может происходить тремя способами. Первый - традиционный метод, когда два слоя электролита формируются, например, литьем на ленту или методом окунания и совместно спекаются с анодом при высокой температуре. Или верхний слой на основе  $\text{CeO}_2$  спекается при относительно более низкой температуре на предварительно спеченном при высокой температуре полуэлементе (анод со слоем  $\text{ZrO}_2$  электролита). Второй способ основан на сочетании традиционных и тонкопленочных методов, когда совместное спекание анода со слоем электролита на основе  $\text{ZrO}_2$  осуществляется традиционным методом при высокой температуре, а затем тонкий слой на основе  $\text{CeO}_2$  осаждается поверх него низкотемпературным тонкопленочным методом. Третий способ – тонкопленочный, в котором слои на основе  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{CeO}_2$  осаждаются на предварительно спеченную анодную подложку с помощью какого-либо низкотемпературного тонкопленочного метода.

*ТОТЭ с электролитом на основе  $\text{ZrO}_2$  в качестве прослойки для предотвращения восстановления слоя на основе  $\text{CeO}_2$  в восстановительной атмосфере и снижения напряжения разомкнутой цепи*

В этих ТОТЭ слои на основе  $\text{CeO}_2$  являются основным компонентом электролита, а тонкий слой на основе  $\text{ZrO}_2$ , который формируется между слоем  $\text{CeO}_2$  и анодом, предотвращает восстановление  $\text{CeO}_2$ , уменьшает его нежелательную электронную проводимость и снижает потерю производительности. Утечка электронного тока через электролит может быть минимизирована даже путем нанесения слоя  $\text{ZrO}_2$  поверх слоя  $\text{CeO}_2$  (между катодом и электролитом на основе  $\text{CeO}_2$ ) при использовании совместимых с  $\text{ZrO}_2$  катодов, таких как

LSM/YSZ или Pt. Однако характеристики ТЭ будут относительно низкими из-за использования низкоэффективных катодов.

В литературе встречается два подхода по изготовлению двухслойных электролитов данной конфигурации. Первый основан на традиционном высокотемпературном совместном спекании анода с тонким слоем  $ZrO_2$  и толстым слоем  $CeO_2$ . Второй включает в себя последовательное осаждение слоев на основе  $ZrO_2$  и  $CeO_2$  тонкопленочными методами.

Существует множество теоретических исследований, в которых изучались двухслойные электролиты  $CeO_2|ZrO_2$  с целью определения оптимального соотношения толщины слоев. Эти исследования показали, что слоя  $ZrO_2$  толщиной в несколько микрон достаточно для предотвращения восстановления  $CeO_2$  и связанного с этим снижения напряжения разомкнутой цепи (НРЦ). Различие расширения кристаллических решеток  $CeO_2$  и  $ZrO_2$  вследствие окислительно-восстановительных реакций должно быть легко переносимо для ТЭ, работающих при относительно низкой температуре ( $\sim 800$  °C), но может стать критичным при температуре  $\sim 1000$  °C [57].

Анализ экспериментальных результатов использования двухслойных электролитов  $CeO_2|ZrO_2$ , представленных в литературе, позволяет сделать следующие выводы.

1) Большинство исследований связано с осаждением тонкого слоя на основе  $ZrO_2$  на относительно толстую подложку из допированного  $CeO_2$  (0,2–0,4 мм). Эти слои были получены с помощью тонкопленочных методов, которые не требуют высокотемпературной обработки.

2) Двухслойные электролиты продемонстрировали улучшение НРЦ по сравнению с однослойным электролитом на основе  $CeO_2$ , что свидетельствует об эффективности подавления электронной проводимости, возникающей в электролите на основе  $CeO_2$ .

3) Слой  $ZrO_2$  должен быть достаточно толстым и сплошным, чтобы предотвратить восстановление  $CeO_2$  и достаточно тонким, чтобы минимизировать омическое сопротивление электролита.

4) Характеристики ТОТЭ с однослойным электролитом на основе  $CeO_2$  (относительно толстым) при низких температурах ( $< 600$  °C) будут выше, чем у ТОТЭ с двухслойным электролитом, из-за более низкого тока утечки при низких температурах.

5) Лучше изготавливать двухслойные электролиты  $CeO_2|ZrO_2$  низкотемпературными химическими или физическими методами осаждения из газовой фазы. Потому что при использовании традиционных методов, включающих в себя высокотемпературное спекание, между слоями на основе  $ZrO_2$  и  $CeO_2$  образуются плохо проводящие фазы.

Таким образом, анализ путей повышения эффективности ТОТЭ и снижения их рабочей температуры показал, что одним из наиболее перспективных способов решения этой задачи является формирование электролита в виде тонкой пленки низкотемпературными химическими

или физическими методами осаждения из газовой фазы. Далее рассмотрим какие из этих методов применяются для формирования слоев ТОТЭ и сравним их с порошковыми методами.

### 1.3 Методы нанесения тонкопленочных слоев твердооксидных топливных элементов

Методы нанесения тонкопленочных слоев ТОТЭ можно разделить на три группы: методы, основанные на физических процессах (физическое газофазное осаждение, PVD), химических процессах (химическое газофазное осаждение (CVD) и химическое осаждение из растворов (CSD)), и технологии на основе керамических порошков. Данная классификация методов приведена в обзорной статье Л. Дунюшкиной [58], где подробно рассмотрены примеры использования данных методов для изготовления ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции и с несущей металлической основой.

PVD методы включают в себя испарение или распыление твердой мишени в вакууме и осаждение частиц на поверхность подложки [59,60]. Для обеспечения переноса пленкообразующих частиц на подложку без потери энергии при столкновении с атомами газа необходимы условия относительно высокого вакуума. Было показано, что несколько методов PVD, таких как испарение электронным пучком [61, 62, 63, 64], импульсное лазерное испарение [65], распыление ионным пучком [66], магнетронное распыление [67, 68, 69] применимы для осаждения пленок из твердых оксидных электролитов.

Методы CVD основаны на осаждении газообразных прекурсоров на поверхность подложки с последующим химическим взаимодействием для получения пленки заданного состава [70]. Газовая фаза может генерироваться путем распыления (Aerosol Assisted CVD, Spray Pyrolysis) [71, 72] или инъекции жидких растворов (Direct Liquid Injection) [73]. Разновидностью CVD является атомно-слоевое осаждение (ALD). Это метод, основанный на чередовании двух или более последовательных поверхностных реакций газообразных прекурсоров; каждая поверхностная реакция завершается образованием одного атомного слоя, связанного с нижележащим слоем химическими связями [74, 75].

Методы PVD и CVD позволяют получать слои толщиной от нескольких нанометров до единиц микрометров.

Методы химического осаждения растворов основаны на осаждении жидких растворов, содержащих пленкообразующие катионы, на поверхность подложки с последующим проведением химических реакций для получения необходимой пленки [76, 77, 78, 79]. Пленкообразующий раствор осаждается на поверхность подложки методом многоступенчатого центрифугирования (spin-coating), окунания (dip-coating) или распыления (spraying); затем осажденный слой подвергается сушке и отжигу. Толщина пленок, полученных методом CSD,

зависит от характеристик раствора (концентрации, вязкости, смачивающей способности), состояния поверхности подложки (шероховатости, пористости) и параметров процесса осаждения, однако после одного этапа осаждения она обычно достигает десятков нанометров [79]. Для достижения достаточной газонепроницаемости электролита обычно требуется несколько этапов осаждения раствора.

Методы на основе керамических порошков используются для изготовления слоев толщиной от нескольких микрометров. Большинство методов основано на литье шликера, или суспензии, содержащей тонкодисперсный оксидный порошок, растворитель, связующее, диспергатор, пластификатор и другие компоненты. Обычно используются такие методы литья, как литье на ленту (tape-casting) [80, 81, 82, 83] и трафаретная печать [84, 85, 86]. Электрофоретическое осаждение, при котором мелкие керамические частицы, взвешенные в жидкой среде, мигрируют к электроду, образуя покрытие под действием приложенного электрического поля, также можно отнести к технологиям на основе керамических порошков [87, 88, 89, 90, 91]. Состав суспензии и параметры обработки должны быть тщательно проработаны для каждого состава и технологии литья получаемого керамического слоя. К порошковым также можно отнести метод термического напыления (thermal spraying) [92].

### 1.3.1 Методы физического газофазного осаждения

#### *Методы испарения*

Среди методов PVD импульсное лазерное испарение (PLD) получило значительное распространение для изготовления многокомпонентных керамических пленок, потому что качество, стехиометрию, физические свойства и морфологию пленок можно достаточно хорошо контролировать. В процессе PLD мощный импульсный лазерный луч фокусируется внутри вакуумной камеры на мишени из материала, который должен быть нанесен на подложку. При достаточно высокой плотности энергии, каждый лазерный импульс испаряет небольшое количество материала, создавая плазменную струю. При высокой интенсивности лазерного излучения, испаренный материал может быть даже ионизирован. Испаренный материал наносится в виде тонких пленок на подложку (например, электролит на Ni/YSZ анод). Лазеры в процессе PLD используются в основном эксимерные (например, KrF, ArF) и твердотельные (например, Nd-YAG). Метод может использоваться для нанесения очень широкого спектра материалов, включая металлы, полупроводники и оксиды. Стехиометрия нанесенного слоя, как правило, очень близка к стехиометрии мишени за счет быстрого испарения. Возможность проводить процесс в химически активных газах, таких как кислород, позволяет улучшить стехиометрию оксидных пленок и получать пленки сложных оксидов [93, 94]. Метод лазерного

испарения, например, успешно применяется для формирования электролитов на основе  $\text{LaGaO}_3$  [95] и  $\text{Ni/YSZ}$  функциональных слоев анода [96]. Однако еще существуют ряд проблем, которые необходимо решить для производства тонкопленочных компонентов ТОТЭ с помощью PLD. К ним относится высокая стоимость оборудования, низкая скорость осаждения и трудность масштабирования процесса для крупномасштабного производства [97, 98, 99, 100, 101]. Для испарения используются только те материалы, которые могут поглощать лазерное излучение.

Электронно-пучковое осаждение также является способом изготовления тонкопленочных электролитов для ТОТЭ. В нем используется высокоэнергетический электронный пучок для нагрева материала мишени, его плавления и осаждения испаренного материала на поверхность подложки в атомарной форме в условиях высокого вакуума. Магнитное поле используется для транспортировки электронного пучка от его источника к тиглю, а дополнительное электрическое поле позволяет сканировать пучок по поверхности тигля. Практически все материалы могут быть испарены электронно-пучковым методом. Однако стехиометрия слоев многофазного материала может отличаться от состава мишени из-за различных парциальных давлений составляющих мишень элементов. В отличие от процессов PLD и распыления, имеющих относительно низкие скорости осаждения, электронно-пучковый метод обеспечивает высокую скорость осаждения от 0,1 мкм/мин до 100 мкм/мин при относительно низкой температуре подложки и очень высоком коэффициенте использования материала [102]. Более высокая скорость осаждения делает его более подходящим для промышленного применения, но этим методом сложно изготовить тонкопленочные электролиты, которые являются достаточно плотными, чтобы избежать прямой реакции топлива с воздухом.

На рисунке 1.7 показана схема процессов PLD, магнетронного распыления и электронно-пучкового осаждения.

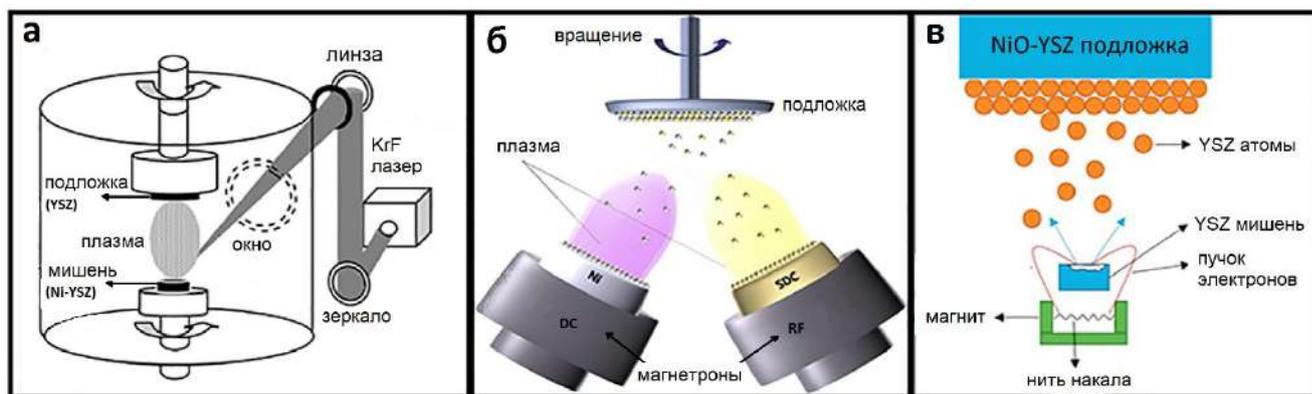


Рисунок 1.7 – Схема процессов PLD (а), магнетронного распыления (б) и электронно-пучкового осаждения (в) [103]

Вышеперечисленные методы испарения объединяет то, что материал обычно испаряется из небольшого пятна на мишени. Это пятно сканируют по поверхности испаряемой мишени или выбирают расстояние между мишенью и образцом настолько большим, чтобы равномерно покрывать всю поверхность образцов. Испаренный материал в основном распространяется в пределах прямой видимости. Это означает, что частицы в газовой фазе не рассеиваются друг на друге, а двигаются к образцу по баллистическим траекториям. Таким образом, трудно нанести покрытия на крутые края или канавки на поверхности образцов.

#### *Методы распыления*

Распыление – это процесс передачи импульса, в котором быстрая частица, например ион аргона  $\text{Ar}^+$ , выбивает атом с поверхности мишени. Когда поверхностный атом распыляемого материала получает достаточный для разрыва связи с ближайшими атомами импульс энергии, направленный от поверхности, он покидает ее. Направление полета этого атома соответствует направлению полученного импульса. Энергия распыленных атомов значительно превышает кинетическую энергию испаренных атомов и составляет 0,1–100 эВ.

Процесс распыления материалов ионами может быть реализован несколькими способами, но для нанесения слоев ТОТЭ используются два из них. Метод ионно-пучкового распыления использует пучок ионов с энергией 500–2000 эВ, генерируемый автономным ионным источником. При нанесении покрытий реактивным распылением распыление мишени осуществляется пучком ионов химически активного газа  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  в вакууме или атмосфере этих газов. Пленки, наносимые при распылении ионным пучком, обладают хорошей адгезией к подложке и плотной структурой благодаря высокой энергии распыленных частиц. Внутренние напряжения в пленках, наносимых этим методом, являются сжимающими и большими по величине, чем у пленок, осажденных методом испарения. Метод применялся для нанесения пленок YSZ [104]. Достоинством метода распыления ионным пучком является возможность осуществлять независимый контроль за энергией, плотностью потока и углом падения бомбардирующих распыляемую мишень ионов. К недостаткам можно отнести низкую скорость осаждения пленок и сложность нанесения их на подложки большой площади.

Магнетронное распыление — это технология нанесения тонких пленок в вакууме, где материал мишени распыляется при бомбардировке высокоэнергетическими ионами [105, 106, 107]. Во время процесса инертный газ (Ar) сначала ионизируется, образуя плазму, ионы которой ускоряются к мишени (катоде) под действием электрического поля. В результате ионной бомбардировки атомы мишени распыляются и конденсируются на поверхности подложки, образуя тонкую пленку. Основным недостатком ранних систем диодного распыления был связан с очень низкой скоростью осаждения, но эта проблема была решена за счет введения магнитного поля над поверхностью мишени, которое используется для увеличения плотности плазмы за счет

удержания заряженных частиц. В настоящее время получение оксидных пленок методом магнетронного распыления происходит высокочастотным (ВЧ) и реактивным распылением. Высокочастотное (13,56 МГц) магнетронное распыление позволяет использовать непроводящие мишени и применяется для осаждения электролита [108, 109, 110] и катодов [111, 112] ТОТЭ. Однако этот метод не позволяет наносить слои на подложки большой площади, обладает сравнительно низкой скоростью осаждения, требует более сложного и дорогостоящего оборудования. Реактивное магнетронное распыление - более сложный процесс, использующий металлические мишени и требующий введения реактивных газов, таких как кислород [113].

По сравнению с PLD, реактивное магнетронное распыление — это метод PVD, обладающий такими преимуществами, как экономическая эффективность и возможность обрабатывать подложки большой площади [114]. Это делает его коммерчески привлекательным способом изготовления твердооксидных топливных элементов с тонкопленочным электролитом. Поэтому рассмотрим его подробнее в следующем разделе.

### **1.3.2 Магнетронное распыление, как способ изготовления слоев твердооксидных топливных элементов**

#### *Осаждение слоев электролита методом реактивного магнетронного распыления*

Слой твердого электролита в ТОТЭ должен быть плотным во избежание прямой реакции топлива с кислородом. Плотность пленки электролита зависит от качества поверхности анодной подложки, от параметров процесса напыления, таких как, температура осаждения, мощность разряда, рабочее давление, напряжение смещения подложки, а также последующей обработки пленки [115].

Металлические мишени для магнетронного осаждения YSZ электролита делятся на две категории. Одна, это мишени из сплавов Zr-Y, например,  $Zr_{0,86}Y_{0,14}$  (ат. %) [116]. Другой вариант - чисто металлические Zr и Y мишени [117]. Второй вариант позволяет получать пленки с разным содержанием  $Y_2O_3$ .

Во время процесса реактивного распыления атмосфера в вакуумной камере представляет собой смесь Ar и  $O_2$ . Скорость потока (расход) газов оказывает большое влияние на микроструктуру и состав пленок YSZ. Хонг и др. [118] исследовали влияние микроструктуры пленки YSZ (толщиной 230 нм), полученной методом реактивного магнетронного распыления, на стабильность характеристик низкотемпературных ТОТЭ. Было обнаружено, что низкий расход Ar позволяет эффективно подавить образование столбчатых зерен и привести к увеличению плотности электролита YSZ, тем самым повышая стабильность работы ТЭ. Расход  $O_2$  значительно влияет на состав пленки YSZ и скорость ее осаждения.

Известно, что для реактивных процессов магнетронного распыления существует три режима (металлический, переходный и оксидный) в зависимости от расхода  $O_2$ . При низких расходах  $O_2$  магнетрон работает в металлическом режиме с высокой скоростью осаждения. В этом случае осажденная пленка не полностью окислена. Однако при увеличении расхода  $O_2$  до определенной степени, происходит отравление (окисление поверхности) мишени, и процесс напыления переходит в оксидный режим. В этом режиме наблюдается низкая скорость осаждения, но полностью окисленного слоя. Например, Идальго и др. [119] получили скорость осаждения пленки YSZ более 10 мкм/ч в металлическом режиме, в то время как в оксидном режиме она составляла 0,8 мкм/ч. Для получения высокой скорости осаждения стехиометрической пленки, лучше выбрать расход  $O_2$ , соответствующий переходному режиму. Для работы в переходном режиме чтобы достичь высокой скорости осаждения и избежать отравления мишени, в некоторых случаях используют не обычный регулятор расхода газа, а систему обратной связи для активного управления потоком  $O_2$  [120, 121]. Последняя включает в себя регистрацию оптического излучения из плазмы.

Как говорилось выше, для снижения омического сопротивления электролита ТОТЭ при температурах ниже 800 °С, были исследованы альтернативные материалы электролитов с более высокой ионной проводимостью, чем у YSZ. На рисунке 1.8 приведены требуемые максимальные толщины пленок YSZ, GDC, ScSZ, ScCeSZ и  $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.9}Mg_{0.1}O_3$  (LSGM) при температуре 500 °С (характерной рабочей температуре низкотемпературных ТОТЭ).

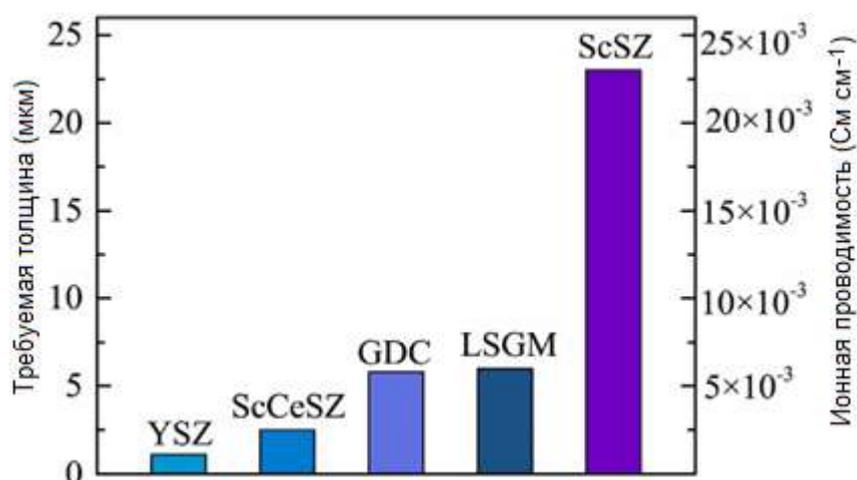


Рисунок 1.8 – Требуемая максимальная толщина типичных электролитов,  $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$  (YSZ),  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  (GDC),  $(ZrO_2)_{0.9}(Sc_2O_3)_{0.1}$  (ScSZ),  $(ZrO_2)_{0.89}(Sc_2O_3)_{0.1}(CeO_2)_{0.01}$  (ScCeSZ) и  $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.9}Mg_{0.1}O_3$  (LSGM) при 500 °С [122]

Требуемая максимальная толщина электролита рассчитана таким образом, чтобы значение  $ASR_{эл}$  составило 0,1 Ом·см<sup>2</sup>. Максимальная толщина YSZ при 500 °С не должна превышать 1

мкм, а максимальная толщина альтернативных материалов электролита с более высокой ионной проводимостью должна составлять 1–10 мкм.

Силлассен и др. [123] с помощью реактивного магнетронного распыления получили ScSZ электролиты с содержанием скандия 5,9–15,9 мол. %. Измерения показали, что ионная проводимость пленок ScSZ, измеряемая вдоль их плоскости, сильно зависит от содержания скандия. Влияние размера зерен в пленках ScSZ было несущественным, т.е. ионная проводимость в пленках определялась миграцией в объеме зерен, а не по их границам. Известно, что при охлаждении или выдержке при высоких температурах ScSZ происходит фазовый переход от высокопроводящей кубической фазы к низкопроводящей тетрагональной фазе [124]. Поэтому наносимый распылением слой ScSZ редко используется в качестве электролита ТОТЭ, вследствие нежелательных фазовых превращений и высокой стоимости ScSZ.

Ким и др. [125] получили серию пленок GDC различной толщины методом ВЧ распыления в различных условиях (температура подложки, атмосфера осаждения, скорость осаждения, ВЧ мощность, температура отжига) и протестировали их электропроводность при температуре 300–500 °С на воздухе и в зависимости от парциального давления кислорода. Было установлено, что ионная проводимость пленок GDC была аналогична или выше, чем у объемного материала и сделан вывод, что пленки могут быть использованы в качестве электролита микро-ТОТЭ. Тем не менее, в литературе практически отсутствуют исследования напыленных однослойных пленок GDC как электролита ТОТЭ при температурах 600–800°С. Это объясняется тем, что GDC демонстрирует смешанную ионную и электронную проводимость при низком парциальном давлении кислорода, что связано с восстановлением  $\text{Ce}^{4+}$  до  $\text{Ce}^{3+}$ .

LSGM демонстрирует высокую ионную проводимость даже при температуре до 500 °С (рисунок 1.8), а его электронная проводимость в широком диапазоне парциального давления кислорода может быть пренебрежимо мала [126], что позволяет использовать его в качестве однослойного электролита при температурах ниже 800°С. Однако вследствие сложного состава мишени, этот электролит наносится только методом ВЧ магнетронного распыления [127, 128].

Двухслойные электролиты также могут быть получены методом магнетронного распыления. Например, Ванг и др. [129] напылили двухслойные пленки электролита, состоящего из слоя YSZ толщиной 4 мкм и слоя  $0,79\text{Bi}_2\text{O}_3-0,21\text{Nb}_2\text{O}_5$  (BNO) толщиной 1,5 мкм на пористые NiO-SDC аноды.

Более подробно с работами по применению метода магнетронного распыления для напыления YSZ электролита ТОТЭ можно ознакомиться в диссертации Шипиловой А.В. [11] и обзорной статье [130].

*Изготовление наноструктурированных электродов*

Изготовление наноструктурированных электродов с большей площадью трехфазной границы и соответствующей пористостью является эффективным методом улучшения электрохимических характеристик ТОТЭ при низких температурах [131, 132]. Рисунок 1.9 показывает различные способы модификации (наноструктурирования) электродов с плохой ионной проводимостью. Данные способы включают в себя формирование наноструктурированного электрода без изменения его состава (рисунок 1.9а) [133, 134], использование материалов со смешанным типом проводимости и наноструктурой (рисунок 1.9б) [135], добавление вторых фаз для формирования нанокompозитных электродов (рисунок 1.9в) [136, 137], введение наноструктурированных активных слоев (рисунок 1.9г) [138], формирование наноструктурированного многослойного электрода (рисунок 1.9д) [139]. В этих случаях наноструктурирование электродов значительно увеличивает площадь трехфазной границы. Очевидно, что как химический состав, так и структурные характеристики электродов, включая пористость, размер зерен и их связанность друг с другом, оказывают большое влияние на активность электродов [140].



Рисунок 1.9 – Способы модификации (наноструктурирования) электродов: (а) электрод с плохой ионной проводимостью и наноструктурой, (б) электрод со смешанным типом проводимости и наноструктурой, (в) нанокompозитный электрод, (г) наноструктурированный активный слой на границе раздела «электрод-электролит», (д) наноструктурированный многослойный электрод [122]

Однако традиционные методы изготовления ТОТЭ, такие как трафаретная печать или шликерное литье, не подходят для наноструктурированных электродов из-за роста гранул при высокотемпературном спекании, т.е. при температуре более 900 °С [141, 142]. По сравнению с традиционными методами, магнетронное распыление осуществляется при низкой температуре, что позволяет сохранить наноструктуру наносимого слоя [143]. При этом слои электродов, наносимые магнетронным распылением, могут иметь наностолбчатую структуру с наличием точечных отверстий, которые позволяют транспортировать газ к трехфазной границе [144]. В связи с этим изготовление нанопористых электродов методом магнетронного распыления вызывает особый интерес в последние годы.

#### *Формирование анодных функциональных слоев ТОТЭ*

Ni/YSZ аноды с пористостью 20–40 %, изготовленные традиционными методами, как правило используются в высокотемпературных ТОТЭ, а в средне- и низкотемпературных ТОТЭ они не могут обеспечить достаточную каталитическую активность. Стоит отметить, что выбор альтернативных материалов для анодов очень ограничен. В настоящее время исследования анодных материалов ТОТЭ, работающих при низких температурах, в основном сосредоточены на анодах на основе никеля (Ni/YSZ и Ni/GDC). Другие материалы обычно показывают плохую химическую и термическую стабильность в восстановительной атмосфере при высоких температурах или имеют высокую стоимость [145, 146, 147, 148].

С помощью метода магнетронного распыления легко контролировать размер зерна и нанопористую структуру анодных пленок [140]. На пористость напыленной анодной пленки влияет толщина пленки [144, 149], поверхность подложки [149], вид электропитания магнетрона [150, 151], угол падения осаждаемых частиц [136], атмосфера камеры [152]. Например, Гарсия-Гарсия и др. [136] использовали процесс реактивного магнетронного распыления под углом к подложке для увеличения пористости пленок Ni/YSZ. Помимо вышперечисленных параметров процесса, последующая обработка также оказывает влияние на наноструктуру анода. Резугина и др. [153] получили пленки NiO/YSZ с помощью реактивного магнетронного распыления и последующего отжига на воздухе при 900 °С. После осажденная пленка имела столбчатую структуру с очень малым размером зерна (менее 100 нм), а последующий отжиг привел к нежелательному уменьшению пористости. Авторы предположили, что пористость Ni/YSZ увеличится в атмосфере H<sub>2</sub> после восстановления оксида никеля, но дальнейшее исследование ими не проводилось. Более подробно с работами по применению метода магнетронного распыления для напыления слоев анода ТОТЭ можно ознакомиться в обзорной статье [154].

#### *Формирование катодных функциональных слоев ТОТЭ*

Для решения проблемы снижения каталитической активности катода ТОТЭ из-за снижения рабочей температуры, помимо поиска материалов для замены традиционных катодов на основе

LSM, необходимо также наноструктурирование пористых катодов. Пористость наноструктурированных катодов, изготовленных с помощью магнетронного распыления, можно также регулировать параметрами процесса, такими как толщина пленки [155], атмосфера в вакуумной камере [156] и т.д.

Материалы типа перовскита, такие как  $(La_{0.80}Sr_{0.20})_{0.95}CoO_{3-x}$  (LSC) и LSCF, часто используются в качестве однофазных катодов в средне- и низкотемпературных ТОТЭ. Существует несколько работ, в которых данные наноструктурные катоды были получены методом магнетронного распыления. Кария и др. [157] получили методом ВЧ магнетронного распыления пленку LSCF с наностолбчатой структурой, которая облегчила подачу кислорода, повысила НРЦ и плотность мощности при температурах 600 и 650 °С. Ли и др. [135] нанесли наностолбчатую пленку LSCF катода на GDC электролит методом ВЧ магнетронного распыления. Было показано, что толщина, морфология и кристалличность катодных пленок являются важными параметрами для получения высокоэффективных топливных элементов.

Среди однофазных катодных материалов также можно выделить материалы со структурой типа  $K_2NiF_4$ . Например, Фондард и др. [158, 159] получили методом магнетронного распыления катодный слой  $La_2NiO_4$  с градиентом пористости. Измерение электрических характеристик показало, что эта структура еще больше улучшила производительность ТЭ по сравнению с плотным слоем  $La_2NiO_4$ . Помимо керамических, металлические нанопористые пленки, такие как Pt и Ag, также используются для катодов средне- и низкотемпературных ТОТЭ [160, 161].

Однако однофазные катодные материалы обычно ассоциируются с низкой эффективностью. Одним из способов увеличения эффективности однофазного катода является добавление второй фазы, т.е. формирование композитного катодов. Композитные катоды увеличивают площадь трехфазной границы и улучшают каталитическую активность [162]. Кроме того, композитные катоды уменьшают несоответствие коэффициентов теплового расширения электролита и катода, что повышает стабильность при долгосрочной эксплуатации [163]. Методом магнетронного распыления были получены различные нанокompозитные катоды. В основном они представляют собой композиты вышеуказанных однофазных катодных материалов с материалами электролита, такие как Ag/LSGM [164], Ag/ScSz [165], LSC/GDC (рисунок 1.10) [166].

#### *Изготовление многослойных тонкопленочных структур ТОТЭ*

Методом магнетронного распыления можно формировать тонкие слои электролита и катода на несущем аноде или даже полную структуру ТОТЭ. Тонкопленочные ТОТЭ обладают очень высокой плотностью мощности. При этом рабочая температура тонкопленочных ТОТЭ с толщиной мембранно-электродного блока «анод/электролит/катод» несколько микрометров может быть снижена до 300 °С [31]. Тонкопленочные ТОТЭ, как правило, формируются на

инертных, термически и механически стабильных основах, поскольку тонкие структуры «анод/электролит/катод» не обладают достаточной механической прочностью.

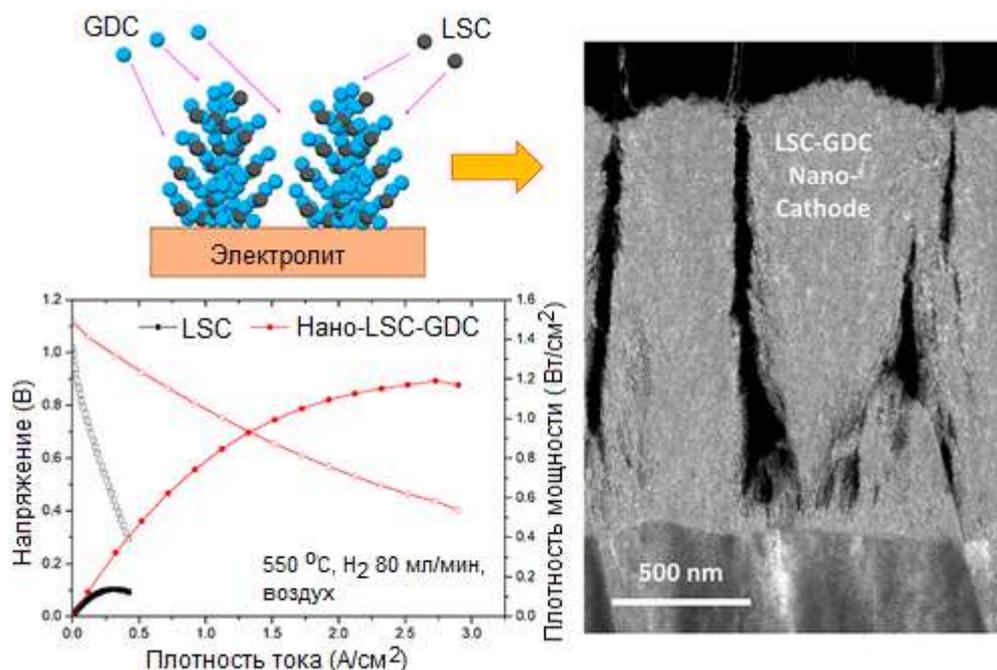


Рисунок 1.10 – Структура нанокompозитного катода LSC/GDC, нанесенного методом магнетронного распыления, и вольтамперные характеристики ТОТЭ с однофазным LSC катодом и с нанокompозитным LSC/GDC катодом [166]

Существуют работы, в которых несколько слоев ТОТЭ было изготовлено методом магнетронного распыления [31, 167]. Например, Фондард и др. [168] использовали метод реактивного магнетронного распыления для создания полуэлементов, состоящих из последовательно нанесенных YSZ электролита, GDC барьерного слоя и  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  катода на анод из Ni-YSZ, изготовленный методом атмосферного плазменного напыления. При температуре 700 °C значение НРЦ единичного ТЭ на несущей металлической основе составило 0,9 В. К сожалению, была получена низкая максимальная плотность мощности (60 мВт/см<sup>2</sup>) вследствие низкой пористости катода.

В последние годы были получены достаточно уникальные полностью напыленные на нанопористые подложки из анодированного оксида алюминия (AAO) методом магнетронного распыления ТОТЭ. Подложки из AAO имеют хорошую механическую прочность и равномерное распределение нанопор в виде прямых каналов [169]. Тонкопленочные ТОТЭ на подложках AAO, такие как Pt/GDC|YSZ|GDC|Ni/GDC [170], Pt|GDC|YSZ|GDC|Ni [140], Pt|Pt/GDC|GDC|YSZ|GDC|Ni/GDC [171], LSC/GDC|GDC|YSZ|Ni/GDC [172, 173], Pt|LSCF/YSZ|GDC|YSZ|Ni/YSZ [172] и LSCF/YSZ|GDC|YSZ|Ni/YSZ [174] обладают

нанопористыми электродами и сверхтонким плотным электролитом, что способствует получению превосходных электрохимических характеристик при низкой температуре. Например, были получены такие высокие плотности мощности как  $304 \text{ мВт/см}^2$  [140],  $750 \text{ мВт/см}^2$  [170]  $1,7 \text{ Вт/см}^2$  [174],  $3,0 \text{ Вт/см}^2$  [172] для полностью напыленных ТОТЭ с водородом в качестве топлива при температурах  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ , соответственно. Однако следует признать, что данные рекордные плотности мощности были получены на ТОТЭ с очень малой активной площадью и масштабирование данных ТОТЭ представляет собой чрезвычайно трудную задачу.

### 1.3.3 Методы нанесения тонкопленочных слоев ТОТЭ, основанные на химических процессах

#### *Химическое газофазное осаждение (CVD)*

CVD процесс можно разделить на несколько видов, включающих в себя CVD при атмосферном давлении (APCVD), CVD при низком давлении (LPCVD), сверхвысоковакуумный CVD (UHVCVD), CVD ассистированный аэрозолем (AACVD), металлоорганическое химическое осаждение из газовой фазы (MOCVD) и усиленное плазмой CVD (PECVD) [175]. Метод CVD основан на химической реакции преобразования газообразных или парообразных прекурсоров в твердые вещества. В процессе CVD прекурсоры достигают поверхности и формируют на ней относительно равномерный слой. Один или несколько летучих прекурсоров вступают в реакцию на поверхности подложки, образуя тонкую твердую пленку. Этот метод очень чувствителен к давлению и температурным условиям. Пример CVD процесса показан на рисунке 1.11.

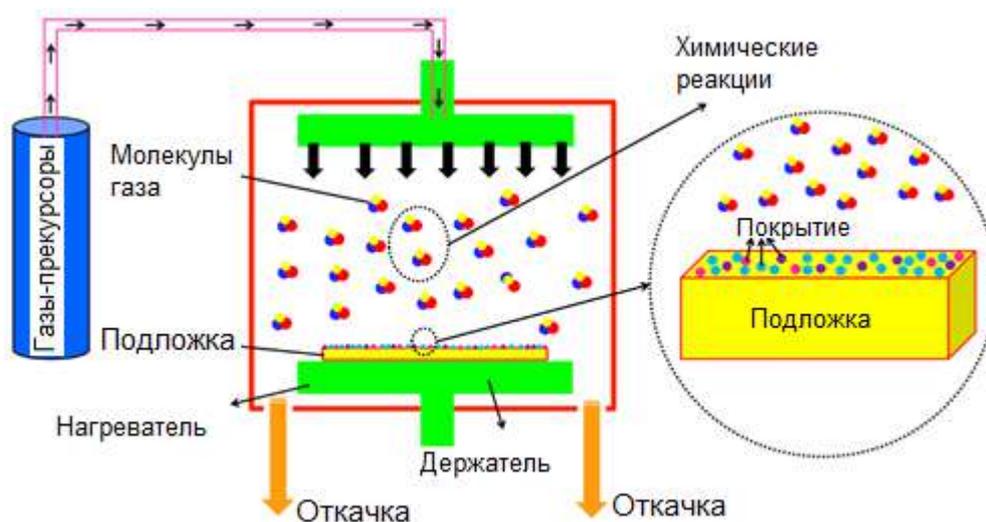


Рисунок 1.11 – Пример CVD системы для осаждения керамических пленок [176]

Обычно процесс CVD делится на шесть этапов в зависимости от температуры, давления и источника нагрева. Эти этапы включают передачу тепла и диффузию реактивов в реакционную зону, химическую реакцию в газовой фазе, перенос реагентов и продуктов реакции на подложку, химическую адсорбцию и диффузию продуктов на подложке, формирование пленки на подложке, теплопередачу и удаление побочных продуктов из камеры [176].

Чой и др. [177] использовали метод AACVD для изготовления нанопористого Ag/GDC катода низкотемпературного ТОТЭ с улучшенной долгосрочной стабильностью по сравнению с однофазными катодами из Ag или Pt. Результат заключался в стабилизации пористой структуры катода (предохранении ее от термической агрегации) и улучшении его каталитической активности. Наибольшая плотность мощности ТОТЭ с Ag/GDC катодом составила около 62,7 мВт/см<sup>2</sup> при 450 °С.

Джанг и др. [178] также использовали процесс AACVD процесс для изготовления анод-поддерживаемого ТОТЭ с YSZ электролитом толщиной 1 мкм. Топливный элемент показал высокую плотность мощности около 600 мВт/см<sup>2</sup> при 600 °С. Авторы сравнили свои результаты с характеристиками ТОТЭ с электролитом YSZ толщиной 8 мкм, полученным методом трафаретной печати. Сравнение показало, что более тонкий электролит позволяет получить в 1,4–4 раза большую плотность мощности в сравнении с более толстым электролитом.

Атомно-слоевое осаждение представляет собой модифицированный CVD процесс, в котором используется последовательная подача прекурсоров в виде газовой фазы. В отличие от CVD метода, где осаждение и рост пленки происходит непрерывно, ALD метод обеспечивает контролируемое и поэтапное осаждение за счет последовательных "самоограничивающихся" полуреакций [179, 180]. Каждый цикл ALD обычно состоит из двух поверхностных реакций, при этом толщина пленки увеличивается за счет повторения этого цикла. Когда первый прекурсор вводится в камеру, он хемосорбируется на поверхности подложки, образуя один стабильный монослой поверхностных частиц. Для продолжения роста, в предварительно очищенную камеру вводится второй прекурсор. При этом рост пленки на этом этапе также ограничивается осаждением одного атомного слоя (рисунок 1.12) [181].



Рисунок 1.12 – Схема циклов атомно-слоевого осаждения [181]

Таким образом, в процессе ALD толщина конечной пленки пропорциональна количеству циклов подачи прекурсора. При этом обеспечивается высокий уровень однородности пленки даже на подложках сложной формы и большой площади. Несмотря на кажущуюся простоту процесса ALD, к физико-химическим свойствам прекурсоров предъявляются жесткие требования. Прекурсоры должны обладать достаточной термической стабильностью чтобы переноситься на поверхность подложки и при этом проявлять относительно высокую реакционную способность с поверхностью растущей пленки и подложки [182].

Одна из первых успешных попыток нанесения слоя YSZ для ТОТЭ методом ALD была предпринята Кассиром и др. в 2007 году [183], когда тонкая пленка YSZ (300–1000 нм) была осаждена на LSM при температуре 300 °С. Сравнение характеристик слоев YSZ, нанесенных методами ALD и PVD на аналогичные структуры, показало, что процесс ALD способен формировать более плотные электролиты чем метод PVD. Однако низкая скорость осаждения является серьезной проблемой метода ALD, особенно при формировании пленок толщиной более 100 нм. Кроме того, низкая степень использования относительно дорогих химикатов-прекурсоров увеличивает стоимость процесса. Только после устранения этих ограничений процесс ALD может быть применен за пределами лабораторных масштабов и достигнуть практического применения в производстве ТОТЭ.

В целом, метод CVD представляется эффективным для производства тонкопленочных ТОТЭ. С помощью этого метода можно изготавливать различные слои со сложным составом. Однако одним из важных вопросов является механическая прочность тонких пленок, полученных как этим, так и другими методами. Достоинствами CVD методов являются возможность получения однородных пленок с высокой адгезией как на плоских подложках, так и подложках сложной формы (в отличие от PVD); получения моно- и поликристаллических, аморфных и эпитаксиальных пленок; скорость роста пленок до десятков микрометров в час; возможность формирования пленок металлов и их соединений (оксидов); сравнительно низкая стоимость. Недостатками метода являются синтез при относительно высоких температурах более 600 °С, что ограничивает выбор подложек; токсичность и опасность ряда летучих прекурсоров, продуктов химического взаимодействия; применение высоковакуумного или усиленного плазмой осаждения удорожает процесс.

#### *Химическое осаждение растворов*

Методы осаждения из жидких растворов включают в себя электрофоретическое осаждение, золь-гель метод, методы центрифугирования, окунания, трафаретной печати [184, 185]. Процесс включает следующие стадии: приготовление раствора прекурсоров, нанесение его на поверхность подложки, низкотемпературную обработку (высушивание, пиролиз органических

соединений, формирование аморфной пленки), высокотемпературную обработку (образуется кристаллическая пленка требуемого состава).

Эти относительно простые методы широко используются в качестве экономически эффективных и гибких методов изготовления слоев электролита толщиной от нескольких десятков микрометров до более 200 мкм. Нанесение методом окунания используется как простой метод нанесения тонких слоев электролита как планарных, так и трубчатых ТОТЭ [186, 187, 188, 189]. В большинстве методов осаждения из жидких растворов суспензия, состоящая из растворителя (например, этанола или азеотропной смеси толуола), диспергатора (например, рыбий жир или фосфатный эфир), связующего вещества (например, поливинилового спирта или поливинилбутираля) и тонкодисперсного керамического порошка (например, YSZ или GDC), используется для покрытия пористой подложки, например, анода или катода [190]. В методе окунания подложка медленно погружается, выдерживается и извлекается из суспензии. При этом каждый из этих этапов может значительно повлиять на качество и толщину осажденного слоя (рисунок 1.13а). На следующем этапе подложка высушивается при комнатной температуре, нагревается до повышенной температуры и спекается. Этот цикл обычно повторяется 5–10 раз или даже больше, в зависимости от желаемых свойств осажденного слоя. В этом методе газонепроницаемость электролита и его толщина тесно связаны со скоростью извлечения подложки из суспензии, вязкостью суспензии и количеством циклов нанесения.

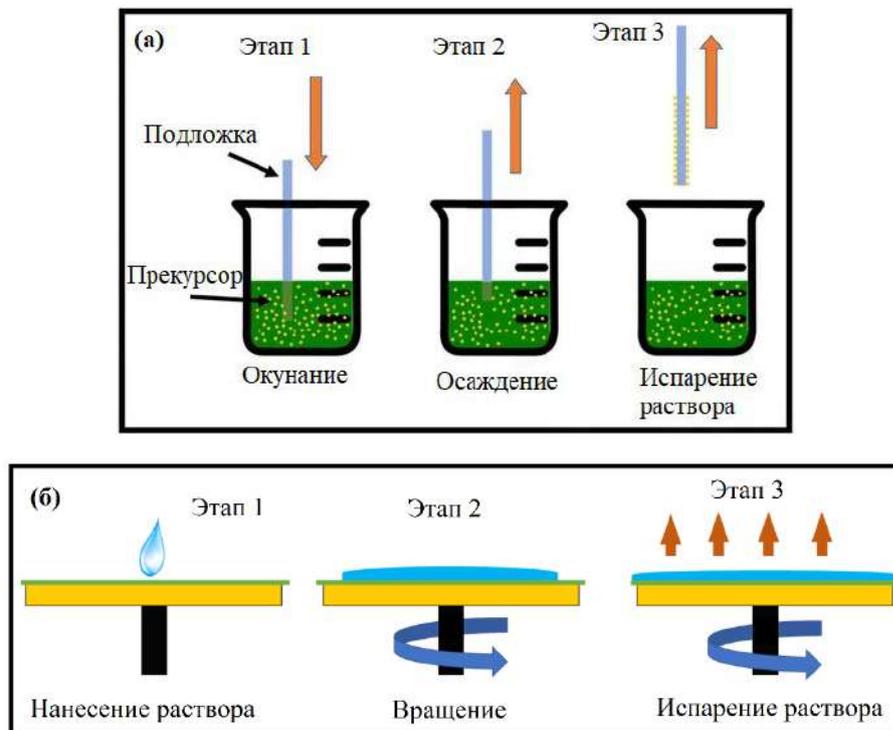


Рисунок 1.13 – Схема процессов нанесения пленок методом окунания (а) и центрифугирования

(б) [191]

Несмотря на преимущества этой простой и недорогой технологии, повторяющиеся циклы нанесения, сушки и спекания делают ее достаточно трудоемкой и энергоемкой. Кроме того, отсутствие полного контроля над толщиной пленки, особенно вблизи краев подложки, делают этот метод менее привлекательным для производства ТОТЭ по сравнению с другими [192].

Метод центрифугирования (рисунок 1.13б) также является простым методом осаждения из жидких растворов, используемым для изготовления планарных ТОТЭ. В этом методе суспензия равномерно распределяется по поверхности подложки за счет использования центробежных сил. Метод обеспечивает высокую воспроизводимость и позволяет осаждать однородные пленки на больших площадях (диаметр подложки до 30 см) [193].

Процесс включает в себя нанесение суспензии на поверхность подложки, которая затем вращается с заданной скоростью. Вращение подложки сбрасывает большую часть нанесенной суспензии, оставляя только очень тонкую пленку на подложке. Количество циклов нанесения суспензии, скорость вращения подложки и вязкость суспензии являются основными техническими параметрами, влияющими на толщину и качество получаемых слоев.

Чен и др. [194], например, сформировали плотный слой  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  (SDC) электролита толщиной около 10 мкм с помощью пяти циклов. После каждого цикла нанесения суспензии подложка высушивалась при 500 °С в течение 30 минут.

В зависимости от состава раствора, метод центрифугирования также может быть применен для изготовления пористых электродов на подложках с плотным электролитом [195, 196]. Это делает метод эффективным и недорогим процессом нанесения слоев ТОТЭ. Однако несмотря на то, что метод зарекомендовал себя как чрезвычайно полезный для изготовления ТОТЭ в лабораторных условиях, возможность его применения для крупномасштабного производства ТОТЭ все еще остается под вопросом.

#### 1.4 Выводы по главе 1

Анализ литературных источников показал, что на сегодняшний день наиболее перспективными с точки зрения эффективности и экологической безопасности являются такие электрохимические источники энергии, как твердополимерные и твердооксидные топливные элементы. Первые имеют более низкую рабочую температуру и оптимальнее подходят для приложений, в которых приоритетом является мобильность. Вторые работают при высокой температуре и могут быть использованы для генерации энергии в больших масштабах, где рассеивание тепла не является проблемой или рассеиваемое тепло используется для других целей.

Разработке конструкций ТОТЭ, исследованию физико-химических свойств материалов электролита и электродов, изучению методов изготовления слоев ТОТЭ уделялось большое внимание во всем мире на протяжении последних примерно 60 лет. Однако до сих пор ТОТЭ не достигли стадии широкого внедрения, что во многом обусловлено материаловедческими проблемами, а именно деградацией свойств материалов при высоких рабочих температурах в агрессивных газовых средах (воздух, водород, углеводороды) и ограниченным списком материалов, обладающих проводимостью при высоких температурах. Эти проблемы определяют высокую стоимость топливных элементов и ограниченный ресурс их работы. Поэтому естественным является стремление исследователей снизить рабочую температуру ТОТЭ до 600–800°C при этом не потеряв в производительности. Этого можно достигнуть несколькими способами, направленными на снижение омических потерь в электролите и на границе «электролит/электрод», а также снижении активационных потерь на электродах. Данные способы включают в себя уменьшение толщины традиционно используемого электролита, такого как YSZ; использование материалов электролита с большей ионной проводимостью, таких как допированные оксиды церия; использование многослойной структуры электролита, сочетающей в себе достоинства разных материалов; использование эффективных кобальтсодержащих катодов (LSCF или LSC); наноструктурирование электродов. Все эти способы можно использовать одновременно для достижения максимального эффекта.

Для реализации всех указанных способов снижения рабочей температуры ТОТЭ без снижения их производительности необходим универсальный метод формирования тонкопленочных слоев, позволяющий наносить как слои электролита, так и слои электродов. При этом слои электролита должны быть максимально плотными, а слои электродов иметь нанопористость. Следует учитывать, что современные высокопроизводительные ТОТЭ имеют многослойную структуру, в которой как электролит, так и каждый электрод состоит из двух-трех слоев, выполняющих разные функции. С точки зрения экономической целесообразности желательно, чтобы если не все, то большинство слоев ТОТЭ формировалось одним методом. Одним из важнейших условий является соответствие метода требованиям крупномасштабного промышленного производства.

Существует множество способов формирования тонкопленочных слоев, основанных на физическом или химическом газофазном осаждении, осаждении из растворов, порошковых технологиях. Многие из них уже применяются для получения слоев ТОТЭ. При этом каждый из этих способов имеет свои преимущества и недостатки. Широко применяемые порошковые технологии, включающие спекание керамических порошков при высоких температурах, не позволяют получить плотные слои субмикронной толщины или слои с нанопористой структурой. Некоторые методы, несмотря на свою простоту и дешевизну, такие как методы окунания и

центрифугирования, применяются только в лабораторном масштабе. Некоторые методы, не подходят для указанных целей вследствие низкой скорости осаждения (атомно-слоевое осаждение и ВЧ магнетронное распыление) или использования ядовитых прекурсоров и высоких температур (ряд CVD методов).

Среди всего разнообразия способов формирования тонкопленочных слоев метод реактивного магнетронного распыления представляет особый интерес так как даёт возможность управлять составом, микроструктурой, плотностью, толщиной наносимых слоев. Метод позволяет получать широкий спектр слоев, как проводящих, так и непроводящих. Способность магнетронного распыления наносить нанопористые слои является полезной для снижения температуры ТОТЭ. Кроме того, процесс распыления можно проводить при комнатной температуре, что делает его подходящим для осаждения слоев на термочувствительные подложки (не стойкие к окислению), такие как металлические несущие основы ТОТЭ. Достоинством метода является широкое разнообразие архитектуры и морфологии получаемых слоев. Плотные, пористые, с градиентом пористости, однослойные, многослойные, наноструктурные слои могут быть получены с помощью распыления путем изменения параметров процесса.

Предполагается, что метод реактивного магнетронного распыления, позволит сформировать полностью тонкопленочные структуры «анод/электролит/катод» с большей эффективностью (с большей скоростью и на большие площади), чем используемые ранее для этих целей методы ВЧ магнетронного распыления и импульсного лазерного испарения.

Таким образом, есть основание полагать, что комплексное использование тонкопленочного электролита (одно- или многослойного) и наноструктурированных электродов, наносимых методом магнетронного распыления приведет к значительному повышению производительности (плотности мощности) ТОТЭ при температурах ниже 800 °С по сравнению с ТОТЭ, изготовленными традиционными порошковыми методами.

Все это, являясь основными предпосылками для постановки настоящей работы, должно обеспечить новый уровень характеристик твердооксидных топливных элементов. Анализ литературных источников свидетельствует о том, что в указанном направлении глубокие исследования не проводились, поэтому научные результаты работы обладают мировой новизной.

Исходя из изложенного, основная цель настоящей работы заключается в установлении взаимосвязи состава, структуры и свойств оксидных слоев, формируемых методом магнетронного распыления в качестве функциональных слоев твердооксидных топливных элементов, с электрохимическими характеристиками топливных элементов, а также в разработке научных основ технологии формирования тонкопленочного электролита среднетемпературных ТОТЭ методом магнетронного распыления на анодных пластинах большой площади.

## Глава 2 Методика проведения экспериментов

### 2.1 Изготовление экспериментальных образцов

#### 2.1.1 Образцы и их подготовка к экспериментам

Объектами исследования являлись тонкие оксидные слои, формируемые методом магнетронного распыления в качестве электродов и электролита ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции. Поэтому в большинстве экспериментов в качестве подложек использовались коммерчески доступные анодные пластины производства фирм SOFCMAN (Китай) и KCERACELL (Южная Корея).

Анодные пластины SOFCMAN, изготовленные методом шликерного литья, имели размер  $10 \times 10$  см<sup>2</sup>, толщину 0,5 мм и представляли собой двухслойную структуру, состоящую из основного (более крупнопористого) и функционального (мелкопористого) слоев (рисунок 2.1). Основной слой имеет состав NiO + ZrO<sub>2</sub>, стабилизированный 3 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3YSZ). Анодный функциональный слой (АФС) толщиной около 10 мкм имеет состав NiO + ZrO<sub>2</sub>, стабилизированный 8 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8YSZ). С помощью лазера (МиниМаркер 2) из анодных пластин вырезались образцы требуемой формы и размера.

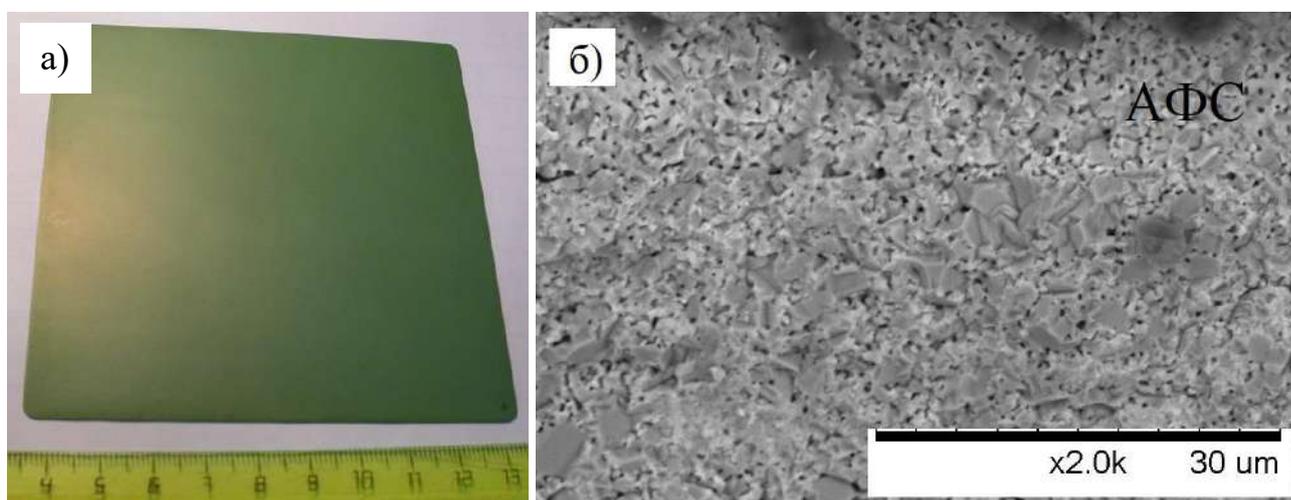


Рисунок 2.1 – Внешний вид (а) и изображение поперечного излома (б) анодной пластины производства фирмы SOFCMAN

Анодные пластины KCERACELL имеют размер  $10 \times 10$  см<sup>2</sup>, толщину 0,5 и 0,7 мм и также состоят из двух слоев (рисунок 2.2). Функциональный слой имеет толщину около 13 мкм, более

плотную структуру и более гладкую (глянцевую) поверхность по сравнению с анодами фирмы SOFCMAN.

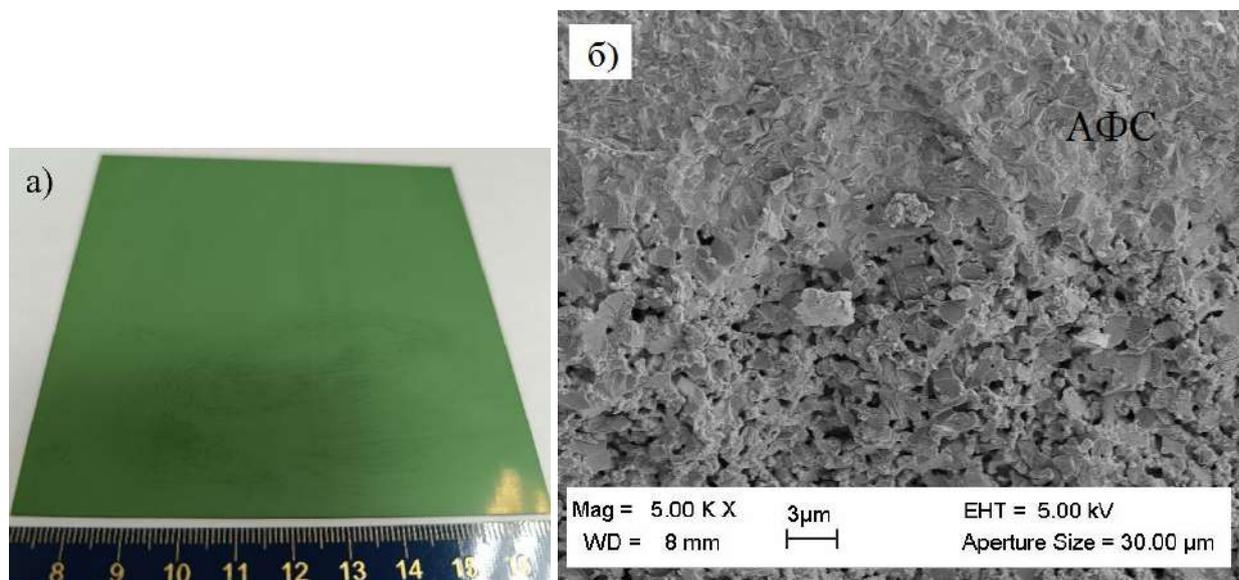


Рисунок 2.2 – Внешний вид (а) и изображение поперечного излома (б) анодной пластины производства фирмы KCERACELL

Состав слоев анодной пластины KCERACELL был исследован методом энергодисперсионной спектроскопии (Таблица 2.1). Анод состоит из оксидов никеля и циркония, стабилизированного скандием и церием (NiO/10ScCeSZ). Основной слой анода, выполняющий токосъемную функцию, имеет большее содержание Ni для улучшения электропроводности.

Таблица 2.1 – Химический состав анодной пластины KCERACELL (ат. %)

Слой	O	Sc	Ni	Y	Zr	Ce
Функциональный	74.28	0.81	8.44	1.90	14.47	0.04
Основной	67.97	0.30	18.43	0.76	12.42	0.04

Эксперименты показали, что качество поверхности анодных пластин (низкая шероховатость, отсутствие крупных дефектов) является критически важным фактором в случае нанесения тонкого электролита методом магнетронного распыления, влияющим на газонепроницаемость электролита.

В некоторых случаях слои электродов наносились на подложки из электролита и исследовались в составе ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции. Например, слои NiO/YSZ анода также наносились магнетронным осаждением на YSZ пластины диаметром 20 мм и толщиной 200 мкм. Данные пластины изготавливались спеканием образцов, вырезанных из

готовой ленты производства фирмы ESL Electroscience (США). В ее состав входил порошок 8YSZ, термопластичная связка и поверхностно-активные вещества, которые методом шликерного литья были нанесены на несущую пленку из полиэстера. Слои LSCF катода наносились на готовые полуэлементы ТОТЭ производства Fuelcellmaterials.com, состоящие из Hionic™ электролита диаметром 20 мм и толщиной 0,15 мм и NiO/YSZ анода толщиной 50 мкм. Слои LSC катода наносились на диски GDC электролита диаметром 9 мм и толщиной 1 мм. Они были изготовлены методом статического прессования в Институте электрофизики УрО РАН для измерения катодного поляризационного сопротивления. Для их изготовления использовали порошок  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  (Kseracell Co., Ltd., Корея). Образцы спекались при температуре 1600 °С в течение 10 ч. После спекания плотность полученных образцов составила 6,6 г/см<sup>3</sup>.

Для ряда исследований наносимых слоев в работе также использовались другие типы подложек:

- монокристаллический кремний (100) с двухсторонней полировкой поверхности, удельным сопротивлением  $720 \pm 20$  Ом·см, толщиной 350 мкм;
- предметное стекло размером  $26 \times 76 \times 2$  мм<sup>3</sup> (ТУ 9464-012-52876859-2014);
- Мо фольга толщиной 90 мкм (ТУ 48-19-245-84).
- нанопористые подложки толщиной 100 мкм из анодного оксида алюминия (производства фирмы InRedox (США)) диаметром 13 мм.

Перед напылением образцы очищались в ультразвуковой ванне сначала в изопропиловом спирте, затем дважды в деионизованной воде. Обработка в каждой жидкости длилась 10 минут. После этого образцы высушивались (обдувались потоком воздуха из компрессора) и помещались в вакуумную камеру.

### **2.1.2 Нанесение слоев ТОТЭ методом магнетронного распыления**

Большинство экспериментов по нанесению слоев ТОТЭ осуществлялось в вакуумной модернизированной установке ННВ-6.6, оснащенной одиночными и дуальными магнетронными распылительными системами, ионным источником с замкнутым дрейфом электронов для предварительной очистки подложек ионами Ag, нагреваемыми подложкодержателями. Конструкция и размер подложкодержателей зависели от размера и количества обрабатываемых подложек.

Вакуумная камера объемом  $600 \times 600 \times 600$  мм<sup>3</sup> оснащена турбомолекулярным насосом ТМН 01АБ-1500-004 (ТМН-1500, Россия) с быстротой действия по воздуху 720 л/с. Предельное остаточное давление в вакуумной камере равнялось 0,01 Па. Магнетронные распылительные системы (МРС) серии APPEL-MR-IN с плоской круглой мишенью диаметром 75 или 100 мм

использовались для нанесения слоев на образцы малого размера (например, диаметром 20 мм). MPC серии APEL-ML с плоской прямоугольной мишенью (размером  $300 \times 100 \times 6 \text{ мм}^3$ ) и дуальным источником питания серии APEL-M-DU использовались для нанесения слоев на образцы большого размера ( $10 \times 10 \text{ см}^2$ ). Для ионной очистки подложек использовались многоячейковый ионный источник с замкнутым дрейфом электронов серии APEL-IS-7CELL или протяженный ионный источник с замкнутым дрейфом электронов серии APEL-IS-L с источником питания APEL-IS-3500. Все технологические устройства (магнетроны и ионные источники), а также источники питания к ним были произведены ООО «Прикладная электроника» (Россия). Более подробно с их характеристиками можно ознакомиться на сайте производителя [197].

### 2.1.2.1 Осаждение слоев ТОТЭ на образцы диаметром 20 мм и $50 \times 50 \text{ мм}^2$

Пример оснастки вакуумной камеры для нанесения композитных слоев анода NiO/GDC путем реактивного распыления Ni и Ce/Gd мишеней на образцы малого размера приведен на рисунке 2.3а. Подложкодержатель был оснащен резистивным нагревателем для нагрева подложек до температуры  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  и мог перемещаться к ионному источнику для предварительной очистки подложек. Мишени магнетронов располагались параллельно (при нанесении однофазных слоев) или под углом  $45^\circ$  (при нанесении композитных слоев) к поверхности подложки. На рисунке 2.3б представлено фото свечения магнетронного разряда в процессе совместного реактивного распыления Zr/Y и Ni мишеней.

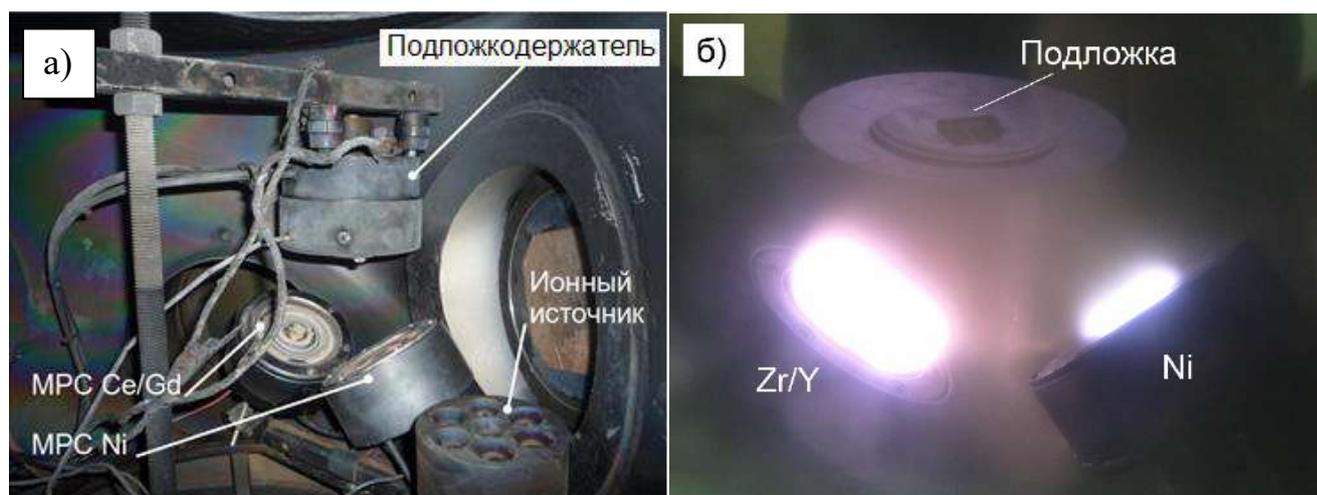


Рисунок 2.3 – Расположение MPC, ионного источника и нагреваемого подложкодержателя при нанесении анодных слоев NiO/GDC на подложки малого размера (а), свечение магнетронного разряда в процессе нанесения анодных слоев NiO/YSZ

*Параметры осаждения слоев NiO/YSZ анода на YSZ электролит ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции (к разделу 3.1)*

Слои NiO/YSZ осаждались методом совместного реактивного магнетронного распыления двух мишеней, расположенных под углом  $45^\circ$  к плоскости подложки [198, 199]. Мишени имели диаметр 75 мм и находились на расстоянии 90 мм от подложкодержателя. На мишень  $Zr_{0,85}Y_{0,15}$  производства ООО «Гирмет» подавалось импульсное питание мощностью 1250 Вт, частотой 100 кГц. Распыление Ni мишени (99,995% чистоты) осуществлялось на постоянном токе. При этом мощность разряда варьировалась в диапазоне 300–700 Вт для того, чтобы изменять содержание Ni в пленке. При таких условиях скорость нанесения NiO/YSZ изменялась от 2 до 12 мкм/ч, в зависимости от параметров осаждения. Это превышает скорость осаждения аналогичных пленок, получаемых методом ВЧ распыления (0.12–0.25 мкм/ч) [200]. В процессе вакуумирования камеры подложки нагревались до  $500^\circ\text{C}$ . Затем в камеру напускался аргон с расходом 50 мл/мин и мишени распылялись в течение 2–3 мин для удаления с поверхности окисленного слоя. В процессе нанесения пленки в рабочую камеру подавался кислород, расход которого варьировался от 3 до 40 мл/мин. Суммарное давление в камере составляло около 0.2 Па. Расход кислорода и мощность Ni магнетрона были основными параметрами, которые изменялись с целью получения NiO/YSZ пленок требуемого состава.

*Параметры осаждения анодных слоев NiO/YSZ на NiO/YSZ аноды ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции (к разделу 3.2)*

Анодные NiO/YSZ слои формировались путем совместного реактивного магнетронного распыления мишеней из Ni (99,995%) и Zr/Y (85/15 ат.%, 99%) [201]. В качестве подложек использовались двухслойные NiO/YSZ аноды фирмы SOFCMAN диаметром 20 мм. Перед напылением подложки нагревались до температуры  $370^\circ\text{C}$ , которая поддерживалась постоянной в процессе напыления слоев анода. После этого в вакуумную камеру подавался аргон с расходом 30 мл/мин. Для повышения адгезии пленок поверхность подложек обрабатывалась в течение 30 секунд ионным источником с замкнутым дрейфом электронов (при напряжении 1 кВ и токе 15 мА). Затем в вакуумную камеру подавался кислород, от расхода которого зависело содержание NiO в покрытии, и напылялся функциональный NiO/YSZ анодный слой при рабочем давлении 0,2 Па. Распыление Ni мишени проводилось в импульсном режиме с частотой 80 кГц и средней мощностью 350 Вт. Для распыления Zr/Y мишени применялось биполярное импульсное питание с частотой следования импульсов 75 кГц, длительностью положительного импульса 4 мкс, мощностью 1500 Вт. После напыления образцы охлаждались в вакууме до температуры  $150^\circ\text{C}$ .

Для предотвращения агломерации Ni образцы отжигались в трубчатой печи в воздушной атмосфере при температуре  $1200^\circ\text{C}$  в течении 1 часа. Скорость нагрева/охлаждения составляла  $200^\circ\text{C}/\text{ч}$ . Часть образцов подвергалась восстановлению в атмосфере водорода при температуре

800 °С в течение 2 часов.

*Параметры осаждения анодных слоев NiO/GDC на NiO/YSZ аноды ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции (к разделу 3.3)*

В качестве подложек использовались двухслойные NiO/YSZ аноды фирмы SOFCMAN диаметром 20 мм. Слои NiO/GDC наносились методом совместного реактивного магнетронного распыления Ni (чистота 99,995%) и Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub> мишеней диаметром 75 мм (ООО «Гирмет») [202]. Осаждение проводилось в атмосфере Ar+O<sub>2</sub> при давлении 0,2 Па с использованием импульсного биполярного источника питания APPEL-M-BP (ООО «Прикладная электроника») при частоте следования импульсов 75 кГц и длительности положительного импульса 4 мкс. Мишени располагались под углом 45° к неподвижному держателю подложки. Расстояние между центрами мишеней и подложкой составляло 80 мм. Перед осаждением подложки нагревались до 400 °С. После этого поверхность подложки обрабатывалась в течение 30 секунд ионным пучком, генерируемым источником ионов с замкнутым дрейфом электронов, при ускоряющем напряжении 1000 В и токе 15 мА для улучшения адгезии. Осажденные слои затем отжигались в воздушной атмосфере при различных температурах (600, 900, 1200 °С) в течение 1 ч. Для тестирования топливных элементов на NiO/GDC слои методом реактивного магнетронного распыления наносился GDC электролит толщиной 4 мкм.

*Параметры осаждения однослойных GDC и YSZ электролитов комбинацией методов магнетронного распыления и электронно-пучковой обработки (к разделу 4.1)*

Для сравнения характеристик ТОТЭ с однослойными GDC и YSZ электролитами на NiO/YSZ аноды фирмы SOFCMAN проводилось осаждение слоев GDC и YSZ методом реактивного магнетронного распыления мишеней из Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub> и Zr<sub>0,86</sub>Y<sub>0,14</sub> соответственно [203]. Диаметр мишеней – 100 мм. Распыление проводили в атмосфере кислорода и аргона (рабочее давление 0.2 Па) в импульсном биполярном режиме с частотой следования импульсов 80 кГц. Положительные импульсы напряжения имели длительность 4 мкс и амплитуду величиной 15% от отрицательного напряжения. Напыление производилось при средней мощности разряда 1.5–2 кВт. Расстояние между мишенью магнетрона и подложкой составляло 80 мм. Перед напылением подложка нагревалась до температуры 400 °С. Для модификации поверхности пористой анодной подложки перед напылением, а также для улучшения микроструктуры напыляемых покрытий была использована импульсная электронно-пучковая обработка (ЭПО). Оптимальные параметры такой обработки (плотность энергии  $E_s = 0.8$  Дж/см<sup>2</sup> и число импульсов  $N = 3$ ) были выбраны на основании ранее полученных результатов [11].

*Параметры осаждения однослойного GDC электролита методом реактивного сильноточного импульсного магнетронного распыления (к разделу 4.2)*

Слои GDC электролита наносились на NiO/YSZ аноды фирмы SOFCMAN [204]. Перед

осаждением подложки подвергались ультразвуковой очистке последовательно в чистом изопропиловом спирте, ацетоне и дистиллированной воде. Последующая очистка подложек осуществлялась в вакуумной камере источником ионов с замкнутым дрейфом электронов. Ионная обработка продолжалась 10 мин при напряжении разряда 2 кВ и токе разряда 100 мА. Остаточное давление в вакуумной камере составляло  $10^{-2}$  Па, рабочее давление - 0,25 Па. Расходы аргона и кислорода поддерживались постоянными - 11 и 4 мл/мин соответственно. Подложка располагалась на расстоянии 8 см от мишени магнетрона. Осаждение проводилось на неподвижную подложку при постоянной средней мощности разряда 1 кВт при различных пиковых плотностях мощности на Ce/Gd мишени (90:10 ат.%) диаметром 100 мм. Магнетрон подключался к источнику питания APEL-M-5PDC или APEL-M-NIPIMS (ООО «Прикладная электроника») для работы в импульсном униполярном или сильноточном режимах, соответственно. Пленки GDC были получены в переходном режиме распыления. Для изучения влияния плотности мощности разряда на свойства пленок GDC были проведены три серии осаждений. Образцы, полученные в этих трех режимах, обозначаются как S1, S2 и S3, соответственно. При уменьшении частоты повторения со 100 до 2,5 кГц длительность импульса увеличивается с 10 до 50 мкс, чтобы сохранить ту же усредненную по времени мощность разряда (1 кВт). Соответственно, пиковая плотность мощности и пиковый ток разряда увеличились с 52 Вт/см<sup>2</sup> до 490 Вт/см<sup>2</sup> и с 8 до 80 А. Время осаждения было выбрано таким образом, чтобы сформировать пленки толщиной около 5–7 мкм. Все осаждения проводились при комнатной температуре. Однако фактическая температура осаждения GDC была выше комнатной из-за нагрева подложки плазмой, но не превышала 100–200 °С.

*Параметры осаждения YSZ|GDC электролита на аноды фирмы SOFCMAN размером 50×50 мм<sup>2</sup> (к разделу 4.6).*

Осаждение слоев YSZ и GDC осуществлялось методом реактивного магнетронного распыления  $Zr_{0.86}Y_{0.14}$  и  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}$  мишеней диаметром 100 мм [205]. Распыление осуществлялось при использовании импульсного биполярного источника питания APEL-M-BP (ООО «Прикладная электроника», Россия) на частоте 80 кГц с длительностью положительного импульса напряжения 4 мкс. Такой режим работы позволяет существенно повысить скорость осаждения оксидных покрытий, по сравнению с DC- или импульсным униполярным режимами [206]. Средняя мощность разряда составляла 2 кВт для Zr-Y мишени и 1,3 кВт для Ce-Gd мишени. Расстояние между мишенью магнетрона и подложкой равнялось 80 мм. Предварительно подложки нагревались до температуры 300 °С, и эта температура поддерживалась в процессе осаждения электролита. После напыления образцы с электролитом отжигались в воздушной атмосфере при температуре 1100 °С в течении 2 часов.

*Параметры осаждения YSZ|GDC электролита на аноды фирмы KCERACELL размером*

$50 \times 50 \text{ мм}^2$  (к разделу 4.6).

Слои электролита YSZ и GDC наносились на аноды фирмы KCERACELL толщиной 0,5 мм и размером  $50 \times 50 \text{ мм}^2$  с помощью реактивного дуального магнетронного распыления на установке, изображенной на рисунке 2.4 [207]. Расстояние от мишени до подложек составляло около 10 см. Два металлических Zr-Y (86:14 ат.%) и две металлические Ce-Gd (90:10 ат.%) мишени размером  $100 \times 300 \text{ мм}^2$  с чистотой 99,5% распылялись в атмосфере Ar/O<sub>2</sub>. Общее давление в камере во время напыления составляло 0,67 Па. Перед нанесением покрытия подложки нагревались до 450 °С. Осаждение слоев проводилось при мощности 4 кВт на мишени Zr-Y и при мощности 3 кВт на мишени Ce-Gd на частоте 45 кГц. После осаждения слоя YSZ толщиной 4 мкм был нанесен слой GDC толщиной 2 мкм. Скорость осаждения составляла 0,5 и 0,7 мкм/ч для слоев YSZ и GDC, соответственно.

*Параметры осаждения тонких катодных слоев  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  (к разделу 5.1)*

Напыление пленок LSCF проводилось с использованием мишени состава  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  (производства Able Target Limited, Китай) диаметром 100 мм и толщиной 5 мм. Распыление происходило в импульсном режиме с частотой следования импульсов 100 кГц при мощности разряда 200 Вт. Давление Ar составляло 0,1 Па. Аргон напускался в камеру с расходом 30 мл/мин. Расстояние между подложкой и магнетроном составляло 100 мм. Скорость роста пленки в атмосфере Ar составляла 6,5 нм/мин, что в шесть раз выше, чем при ВЧ магнетронном осаждении пленок LSCF [135]. В некоторых экспериментах в камеру в дополнение к Ar подавался O<sub>2</sub> с расходом 10 мл/мин, чтобы компенсировать потери кислорода из керамической мишени во время напыления. В этом случае скорость роста пленки снижалась до 4 нм/мин. В качестве подложек использовались Si (100) пластины и коммерчески доступные полуэлементы, приобретенные на сайте Fuelcellmaterials.com. Полуэлементы состоят из несущего электролита марки Hionic™ диаметром 20 мм и толщиной 0,13–0,17 мм. На одной из сторон электролита сформирован NiO/YSZ анод диаметром 12,5 мм и толщиной ~50 мкм. В состав Hionic™, согласно данным производителя, входит 85–96 вес. % ZrO<sub>2</sub>, 4–14 вес. % Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0–3 вес. % CeO<sub>2</sub>, 1–2 вес. % HfO<sub>2</sub>, 0–1 вес. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Перед нанесением покрытия подложки обрабатывались ионами аргона с помощью ионного источника с замкнутым дрейфом электронов в течение 15 мин при разрядном напряжении 2 кВ и токе разряда 200 мА. Отжиг пленок LSCF проводили в воздушной атмосфере в трубчатой печи Nabertherm RHTH 120/600/18. Время отжига составляло 2 часа.

*Параметры осаждения тонких катодных слоев  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  (к разделу 5.2)*

Слои LSC наносились методом импульсного магнетронного распыления  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  мишени диаметром 72 мм и толщиной 3 мм производства Nova Fabrica Ltd., Литва [208]. В качестве подложек использовались Si пластины, диски из GDC электролита диаметром 9 мм и

толщиной 1 мм, а также полуэлементы из анода фирмы SOFCMAN с двухслойным YSZ|GDC электролитом, нанесенным магнетронным распылением. Перед осаждением пленки поверхность подложки обрабатывались ионами аргона с помощью ионного источника с замкнутым дрейфом электронов. Осаждение пленок LSC проводилось при комнатной температуре, мощности разряда 200 Вт и частоте 80 кГц. Расстояние между мишенью и подложкой составляло 50 мм. Напыление проводили как в атмосфере чистого Ar при давлении 0,8 Па (расход Ar - 100 мл/мин), так и в смеси Ar+O<sub>2</sub> при давлении 1,1 Па (расходы Ar и O<sub>2</sub> равнялись 100 и 70 мл/мин, соответственно).

*Параметры осаждения функциональных слоев NiO/YSZ и La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>CoO<sub>3</sub> для среднетемпературных ТОТЭ с YSZ|GDC электролитом (к разделу 5.3)*

В качестве подложек были использованы NiO/YSZ аноды фирмы SOFCMAN диаметром 20 мм. Осаждение NiO/YSZ слоя осуществлялось путем совместного реактивного магнетронного распыления металлических Ni и Zr<sub>0,86</sub>Y<sub>0,14</sub> мишеней, располагающихся под углом 45° к плоскости подложкодержателя [209]. Подложки в процессе осаждения нагревались до температуры 400 °С. Полученные образцы затем отжигали на воздухе при 1200 °С в течение 1 часа для предотвращения агломерации Ni в пленке при ее последующем использовании в атмосфере водорода. Содержание NiO в осажденных покрытиях составляло около 60 об. %. Последующее последовательное осаждение YSZ и GDC слоев электролита с соответствующими толщинами 4 и 2 мкм проводилось в реактивном режиме импульсного магнетронного распыления Zr<sub>0,86</sub>Y<sub>0,14</sub> и Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub> мишеней на подложки, нагретые до температуры 400 °С. Формирование LSC слоя осуществлялось в режиме импульсного магнетронного распыления La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>CoO<sub>3</sub> мишени (Nova Fabrica Ltd., Литва) диаметром 72 мм и толщиной 3 мм в атмосфере аргона. Распыляемая мишень располагалась под углом 75°–80° к подложке. Мощность разряда составляла 200 Вт, расстояние между подложкой и магнетроном – 50 мм.

*Параметры осаждения La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>CoO<sub>3</sub>/Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub>/La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>CoO<sub>3</sub> катодных слоев методом магнетронного распыления (к разделу 5.4)*

В качестве подложек использовались NiO/YSZ аноды фирмы SOFCMAN диаметром 20 мм, на которые методом магнетронного распыления был нанесен двухслойный YSZ|GDC электролит. Трехслойные катоды размером 1 см<sup>2</sup> осаждались в вакуумной камере, оснащенной двумя магнетронами с мишенями La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>CoO<sub>3</sub> (Nova Fabrica Ltd., Литва) и Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub> (ООО «Гирмет», Россия) диаметром 72 и 100 мм соответственно [210]. Параметры процесса осаждения: рабочее давление - 0,6 Па, расход аргона и кислорода - 100 мл/мин, частота следования импульсов - 80 кГц (биполярное магнетронное распыление), мощность разряда 200 Вт при напылении слоев LSC и 500 Вт при осаждения GDC. Скорость осаждения для обоих материалов составляла около 19 нм/мин. Осаждение слоев катода проводилось без нагрева подложки. Толщина слоев LSC и GDC в трехслойных катодах LSC|GDC|LSC составляла 25, 50, 100 и 200 нм. Поверх магнетронных

слоев наносился контактный слой LSC пасты (Kceracell Co., Южная Корея) толщиной около 15 мкм для улучшения контакта катода с токосъемной сеткой. Этот слой площадью 1 см<sup>2</sup> спекался при температуре 800°C в течение 1 часа при первом включении топливного элемента. Для сравнения был изготовлен топливный элемент с контактным слоем LSC без многослойного тонкопленочного катода.

*Параметры осаждения композитных  $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2$  катодных слоев методом магнетронного распыления (к разделу 5.5)*

Слои LSC/GDC получались совместным распылением керамической  $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$  мишени (Nova Fabrica, Литва) диаметром 72 мм и металлической мишени  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}$  диаметром 100 мм (ООО «Гирмет», Россия) в смеси аргона и кислорода [211]. Использовались импульсные биполярные источники питания с частотой импульсов 80 кГц. Мощность разряда на LSC мишени во всех экспериментах составляла 200 Вт, в то время как мощность на Ce-Gd мишени изменялась от 100 до 400 Вт с шагом 100 Вт для получения слоев с различным содержанием GDC. Расстояние между подложкодержателем и LSC, Ce-Gd мишенями составляло 80 и 110 мм, соответственно. Расход аргона и кислорода составлял 100 и 70 мл/мин, соответственно. Перед осаждением поверхность подложки подвергалась ионной очистке с помощью ионного источника с замкнутым дрейфом электронов.

Для изучения фазового состава композитные слои толщиной ~2 мкм наносились на нанопористые подложки толщиной 100 мкм из анодного оксида алюминия (ААО) производства фирмы InRedox (США) диаметром 13 мм. Для изучения влияния высокотемпературного отжига на фазовый состав, LSC/GDC слои были получены на ААО подложках при мощности разряда на Ce-Gd мишен 200 Вт, а затем отожжены на воздухе при температурах 800 °С, 1000 °С и 1200 °С.

Рентгеновский дифракционный анализ LSC/GDC слоя также проводился с помощью синхротронного излучения (длина волны 0,154 нм) на накопительном кольце ВЭПП-3 в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения Института ядерной физики им. Будкера СО РАН (Новосибирск). Для этой цели был использован LSC/GDC слой толщиной 3 мкм, полученный на NiO/YSZ аноде фирмы KCERACELL.

Для электрохимических испытаний в составе ТЭ LSC/GDC слои наносились на полуэлементы, состоящие из анодных пластин фирмы KCERACELL диаметром 20 мм и двухслойного электролита YSZ(4 мкм)|GDC(2 мкм), нанесенного методом магнетронного распыления. Композитный слой LSC/GDC имел площадь 1 см<sup>2</sup>. На него наносился слой катодной пасты  $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$  (CERA-FC Co., Южная Корея) площадью 1 см<sup>2</sup> для улучшения контакта с токосъемной Ag сеткой во время электрохимических испытаний.

### 2.1.2.2 Осаждение слоев электролита ТОТЭ на аноды размером $100 \times 100 \text{ мм}^2$

Для осаждения слоев электролита на аноды большого размера вакуумная камера модернизировалась следующим образом (рисунок 2.4). На одном из боковых фланцев камеры размещалась дуальная магнетронная распылительная система APEL-ML, на которую поочередно устанавливались две Zr/Y или Ce/Gd мишени размером  $300 \times 100 \times 6 \text{ мм}^3$ .

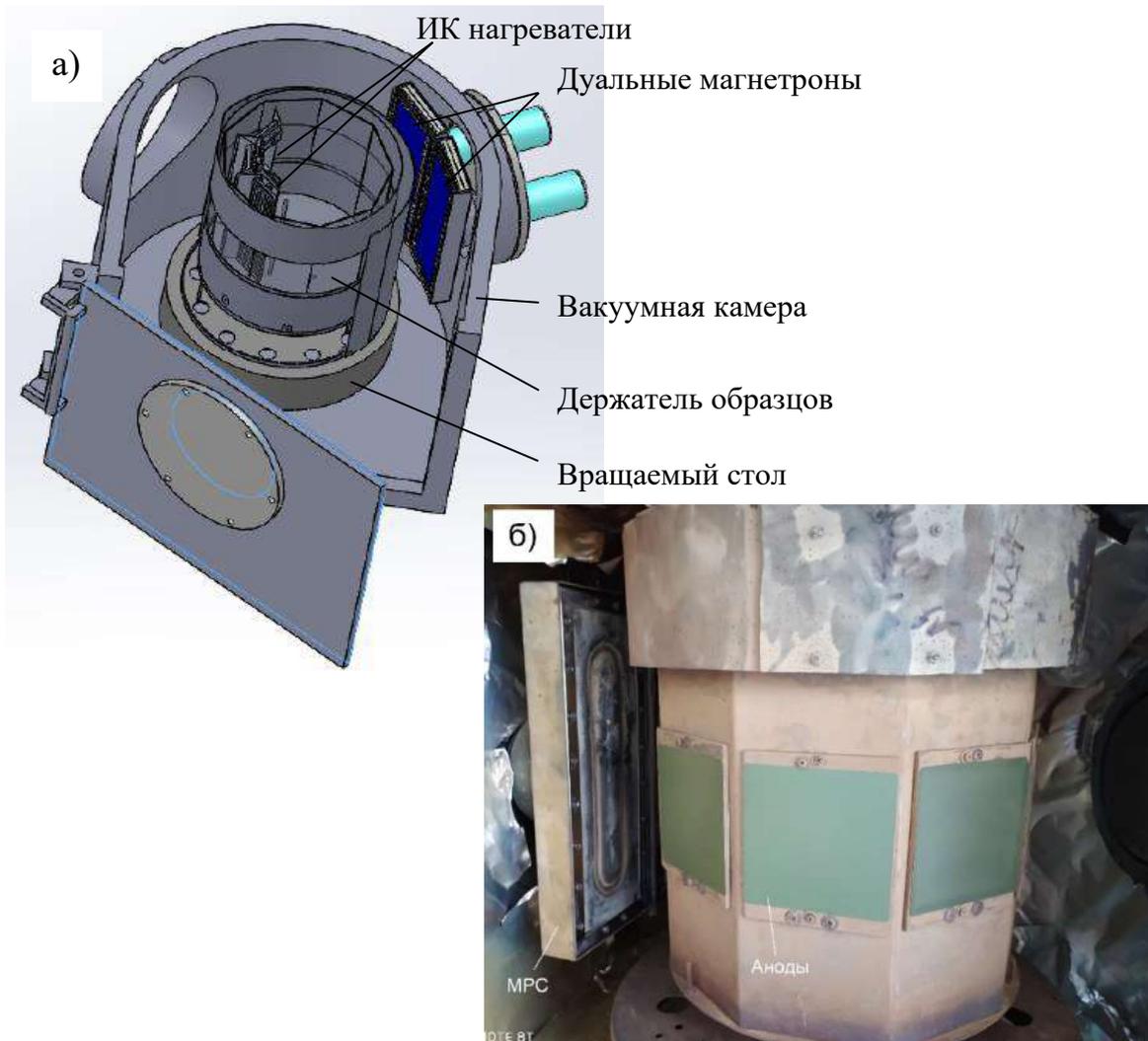


Рисунок 2.4 – Конструкция вакуумной установки для дуального магнетронного нанесения слоев YSZ и GDC электролита на аноды размером  $100 \times 100 \text{ мм}^2$  (а) и фото оснастки вакуумной камеры (б)

В центре камеры располагался вращаемый барабан, на котором размещается до девяти образцов размером  $100 \times 100 \text{ мм}^2$ . Внутри барабана располагались три инфракрасных нагревателя марки ИНКП-1 (Россия) мощностью 1 кВт каждый. Они предназначены для нагрева образцов до температуры  $300\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$  в процессе осаждения слоев YSZ и GDC.

*Параметры осаждения однослойных GDC и YSZ электролитов методом реактивного среднечастотного магнетронного распыления с последующим высокотемпературным отжигом (к разделу 4.3)*

Слои электролита GDC и YSZ толщиной 3 мкм осаждались методом реактивного магнетронного распыления мишеней площадью  $30 \times 10 \text{ см}^2$  из Ce-Gd (90:10 ат. %) и Zr-Y (85:15 ат. %) [212]. В качестве подложек использовались NiO/YSZ аноды фирмы KCERACELL размером  $100 \times 100 \text{ мм}^2$  и толщиной 0,5 мм, из которых после нанесения электролита лазером вырезались образцы диаметром 20 мм. Перед осаждением электролита аноды обрабатывались в вакуумной камере с помощью ионного источника с замкнутым дрейфом электронов. Обработка длилась 10 мин при напряжении разряда 2 кВ и токе разряда 100 мА. Электролит осаждался на подложку, нагретую до  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , при частоте импульсов 45 кГц и мощности разряда 4 кВт на мишени Zr-Y и 3 кВт на мишени Ce-Gd. Скорость осаждения электролита на подложки, расположенные на вращающемся барабане (рисунок 2.4), составляла 0,5 и 0,7 мкм/ч для слоев YSZ и GDC, соответственно. Образцы с электролитом, после нанесения последнего, отжигались в воздушной атмосфере при температуре  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 часа для улучшения кристалличности электролита. Для исследования характеристик электролита изготавливались единичные ТЭ с  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$  катодом площадью  $1 \text{ см}^2$ , который наносился методом трафаретной печати. Спекание катода проводилось при температуре  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  во время электрохимических испытаний топливного элемента.

*Параметры осаждения однослойных и многослойных электролитов на основе YSZ и GDC методом реактивного среднечастотного магнетронного распыления с последующим высокотемпературным отжигом (к разделу 4.5)*

Слои электролита наносились методом реактивного магнетронного распыления на NiO/YSZ аноды фирмы KCERACELL размером  $100 \times 100 \text{ мм}^2$  и толщиной 0,5 мм, из которых после нанесения электролита лазером вырезались образцы диаметром 20 мм [213]. Подложки были установлены на вращающемся со скоростью 1,5 об/мин барабане (рисунок 2.4). Расстояние магнетрон-подложка составляло 10 см. На боковых стенках вакуумной камеры размещались дуальные магнетроны с размером мишени ( $30 \times 10 \text{ см}^2$ ). Использовались мишени состава Zr-Y (85:15 ат.%) и Ce-Gd (90:10 ат.%). Перед осаждением подложки подвергались очистке в ультразвуковой ванне, после чего дополнительно обрабатывались в вакуумной камере с помощью ионного источника с замкнутым дрейфом электронов. Ионная обработка длилась 10 минут при напряжении разряда 2 кВ и токе разряда 100 мА. Остаточное давление в вакуумной камере составляло  $10^{-2} \text{ Па}$ , рабочее давление - 0,2 Па, расход аргона - 90 мл/мин. Расход кислорода при осаждении YSZ и GDC составляла 37,5 и 13,5 мл/мин, соответственно. Осаждение проводилось при постоянной средней мощности разряда 4 кВт для мишени Zr-Y и 3 кВт для

мишени Ce-Gd при температуре подложки 350 °С. После осаждения электролита образцы подвергались отжигу на воздухе при температуре 1200 °С в течение 1 часа для улучшения кристалличности электролита.

*Параметры осаждения YSZ и GDC электролита на аноды фирмы KCERACELL для исследования остаточных напряжений (раздел 4.7 и 4.8).*

Аноды размером 100×20 мм<sup>2</sup> (подложки) были изготовлены путем лазерной резки пластин фирмы KCERACELL размером 100×100 мм<sup>2</sup> и толщиной 0,7 мм [214]. Процесс осаждения пленок YSZ и GDC методом реактивного дуального среднечастотного распыления проводился на установке, изображенной на рисунке 2.4. Распыление мишеней Zr<sub>0,85</sub>Y<sub>0,15</sub> и Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub> чистотой 99,5% (ООО «Гирмет», Россия) размером 100×300 мм<sup>2</sup> проводилось в смеси газов Ar и O<sub>2</sub>. Расстояние между мишенями и подложками составляло ~90 мм. Вакуумная камера откачивалась до остаточного давления 0,01 Па. Затем проводился нагрев подложек до температуры 450 °С, которая поддерживалась во время осаждения пленок. Для улучшения адгезии пленки подложки обрабатывались ионами Ar, генерируемыми источником ионов. Во время осаждения пленки YSZ суммарное давление газов в камере составляло 0,2 или 0,4 Па. Питание магнетронов обеспечивалось импульсным источником питания APEL-M-12DU-symmetric (ООО «Прикладная электроника», Россия) на частоте 50 кГц с постоянной средней мощностью 4 кВт. Источник питания имел систему обратной связи с блоком управления расходом кислорода, что позволяло поддерживать постоянным напряжение разряда. Расход аргона был постоянным (50 мл/мин). Осаждение пленок GDC проводилось при давлении 0,2 Па с постоянной средней мощностью 3 кВт.

### **2.1.3 Нанесение электродов ТОТЭ методом трафаретной печати и окрашивания**

Слой катода на топливные элементы анод-поддерживающей конструкции наносился методом трафаретной печати из пасты LSCF/GDC (La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub>/Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub>, 50/50 масс. %) или LSC (La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>CoO<sub>3</sub>) производства фирмы KCERACELL (Южная Корея). Для этого использовался ручной станок типа Компакт SX-2232MP. Функциональный слой катода наносился через сетку Sefar 1500 120/305-34Y PW (120 нитей/см, диаметр нити 34 мкм) в четыре слоя. Каждый слой сушился при температуре 180 °С в сушильном шкафу SNOL 60/300 производства Umea (Литва). Затем функциональный слой катода спекался при температуре 1100–1200 °С в течение 2 часов в лабораторной электропечи производства ООО «Сикрон» (Россия). Контактный слой катода наносился через сетку Sefar 1500 15/40-200W PW (15 нитей/см, диаметр нити 200 мкм) и спекался *in situ* при первом запуске топливного элемента.

В ряде случаев на ТЭ анод-поддерживающей конструкции наносился только контактный слой LSCF/GDC или LSC катода, который спекался *in situ* при максимальной рабочей температуре топливного элемента.

Электроды на топливные элементы с несущим YSZ электролитом диаметром 20 мм наносились методом окрашивания. Композитный NiO/YSZ анод формировался путем нанесения анодной пасты (50 % NiO/50 % 8YSZ) производства фирмы ESL ElectroScience (США) с последующим спеканием при температуре 1350 °С. Для сравнения изготавливали топливные элементы с однофазным Ni анодом, который формировался путем нанесения Ni пасты (Fuelcellmaterials, США) и ее спекания при рабочей температуре ТОТЭ. Катод для данных ТОТЭ формировался путем нанесения на обратную сторону YSZ пластины  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  пасты (Fuelcellmaterials, США) и ее спекания при рабочей температуре ТОТЭ.

## 2.2 Исследование электрохимических характеристик ТОТЭ диаметром 20 мм

Для исследования электрохимических характеристик ТОТЭ анод- и электролит-поддерживающей конструкции диаметром 20 мм в лаборатории прикладной электроники ИСЭ СО РАН был собран стенд, внешний вид которого с перечнем входящих в него элементов приведен на рисунке 2.5.



Рисунок 2.5 – Стенд для исследования характеристик твердооксидных топливных элементов:

- 1 – печь высокотемпературная, 2 – генератор водорода, 3 – блок крепления топливного элемента, 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 [11]

Высокотемпературная трубчатая печь предназначена для нагрева образцов до рабочей температуры (максимум до 1000 °С). Топливный элемент устанавливается на керамическую трубку, внутренний и внешний диаметр которой равны 16 и 20 мм соответственно (рисунок 2.6а). Внутри нее располагается керамическая трубка меньшего диаметра, через которую осуществляется подача водорода к топливному элементу и анодный токосъем из Pt проволоки (Пл 99.93) толщиной 0,5 мм (ГОСТ 18389-2014). В качестве уплотнения была использована стекловуаль М 524–С 114 – нетканое однородное стеклополотно малой плотности. Данный материал изготавливается из неориентированных волокон стекла и начинает плавиться при температуре около 400 °С, обеспечивая герметизацию анодной газовой полости. Сверху на топливный элемент помещается катодный токосъем из Ag сетки размером 10×10 мм<sup>2</sup> и Pt проволоки (рисунок 2.6б). Токосъемы прижимаются к топливному элементу с помощью пружин для улучшения электрического контакта.

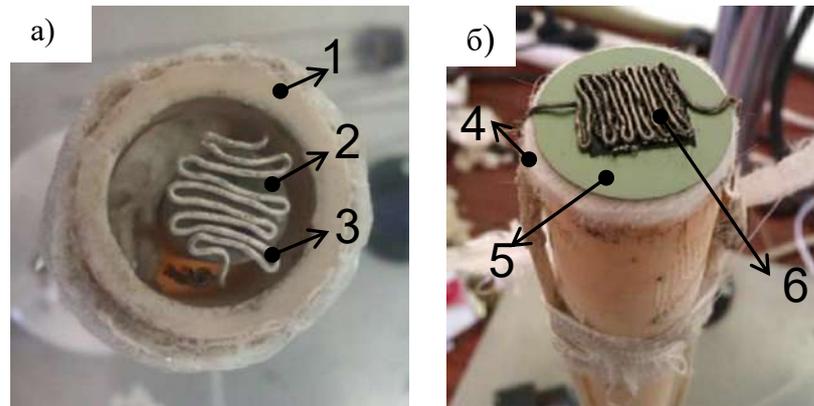


Рисунок 2.6 – Блок крепления топливного элемента: 1 – керамическая трубка; 2 – трубка подачи водорода; 3 – анодный токосъем (Pt); 4 – уплотнение; 5 – топливный элемент; 6 – катодный токосъем (Ag сетка + Pt провод) [11]

Измерение и регулирование расхода топлива (водорода) и окислителя (воздуха) и осуществлялось с помощью регуляторов расхода газа РРГ-10 (ООО «Элтотприбор», Россия). Воздух к топливному элементу подавался от компрессора фирмы AQUAEL (Польша) с производительностью 100 л/час. Источником водорода служил генератор водорода Кулон-20 (ООО «Кулон», Россия) производительностью 20 л/час.

Измерение вольтамперных характеристик (ВАХ) осуществлялась прибором потенциостат – гальваностат «P-150S» производства ООО «Элинс» (Россия). Для измерения спектров импеданса использовался импедансметр «Z-500P» производства той же фирмы.

Из вольтамперных характеристик определялось значение эквивалентного удельного сопротивления (ASR) топливного элемента, которое интегрально учитывает все потери,

возникающие при работе единичного элемента или батареи. ASR топливного элемента определяется из наклона ВАХ на ее линейной части, используя следующее выражение [215]:

$$ASR = \frac{\Delta U}{\Delta I} S, \quad (1)$$

где  $S$  – площадь катода ( $\text{см}^2$ ).

Из спектров импеданса определялись омическое  $R_\Omega$  и поляризационное  $R_p$  сопротивления топливного элемента (рисунок 2.6). Первое определяется из точки пересечения высокочастотной части спектра с действительной осью импеданса. Второе определяется разностью между точками пересечения высокочастотной и низкочастотной частями спектра с действительной осью импеданса.

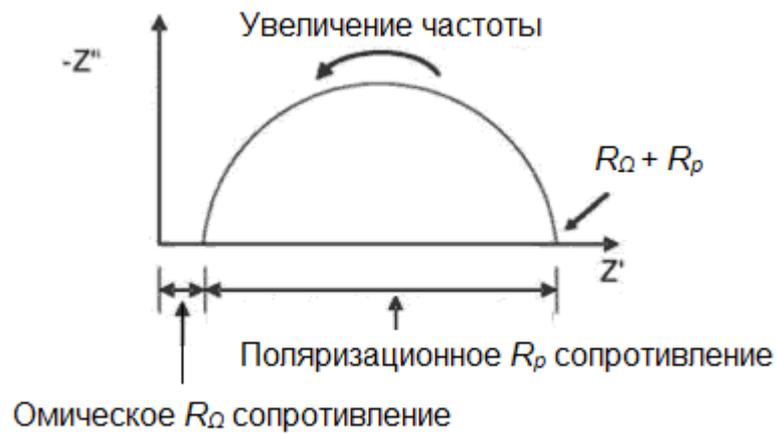


Рисунок 2.6 – Схема определения омического и поляризационного сопротивления топливного элемента из спектра импеданса

### 2.3 Исследование электрохимических характеристик единичных топливных элементов большого размера и батарей ТОТЭ

Для исследования электрохимических характеристик единичных топливных элементов планарной конструкции и большого размера (до  $100 \times 100 \text{ мм}^2$ ), а также батарей ТОТЭ использовался специальный стенд, разработанный в ИСЭ СО РАН по заказу Томского политехнического университета (рисунок 2.7). Стенд, оснащенный автоматизированной системой управления и регистрации данных, позволяет проводить измерение вольтамперных и мощностных характеристик топливных элементов и батарей мощностью до 1 кВт. Стенд состоит из высокотемпературной печи с блоком питания, системы подачи топлива ( $\text{H}_2$ , смесь  $\text{H}_2 + \text{N}_2$ ) и воздуха, электронной нагрузки, системы автоматизированного управления и промышленного компьютера.



Рисунок 2.7 – Внешний вид стенда для испытаний батарей ТОТЭ

Высокотемпературный блок выполнен на базе трубчатой разъемной электропечи ПТВР-1,1-120, основные параметры которой приведены в таблице 2.2. Управление нагревателями печи осуществляется от программируемого терморегулятора ТП703 с интерфейсом RS232.

Система подачи топлива и воздуха включает в себя шкаф с газовыми баллонами объемом 40 л, безмасляный воздушный компрессор, регуляторы расхода газа РРГ-10, измерители потоков газа, входные и выходные клапаны, систему трубопроводов. Регуляторы расхода позволяют изменять расход топлива и воздуха в диапазонах 0–1800 л/ч и 0–3600 л/ч соответственно. Электронная нагрузка АКТАКОМ АТН-8060 (Россия) предназначена для измерения вольтамперных и мощностных характеристик ТОТЭ и работает в диапазоне напряжений 0–150 В, токов 0–240 А, мощностей 0–1800 Вт. Дистанционное управление электронной нагрузкой осуществляется по интерфейсу RS232.

Таблица 2.2 – Основные параметры высокотемпературного блока

Параметр	Значение
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, мм	760×1425×920

Пример установки батареи ТОТЭ в испытательный стенд приведен на рисунке 2.8.

Батарея в сборе устанавливалась в печь на силикатные кирпичи. Сверху к батарее прикладывалась механическая нагрузка величиной до 100 кг через вставку из силикатного кирпича. Данная нагрузка улучшала электрический контакт между топливными элементами и биполярными пластинами. Для герметизации батареи и единичных топливных элементов использовалась стекловуаль марки М524-С114 производства Krosglass (Польша). Герметизация батареи происходила при первом запуске при температуре около 750–800 °С.



Рисунок 2.8 – Внешний вид батареи ТОТЭ в испытательном стенде: 1 – нагреватели печи, 2 – трубка подвода топлива, 3 – трубка подвода воздуха, 4 – концевые пластины батареи, 5 – топливные элементы и биполярные пластины, 6 – провода для измерения напряжения на отдельных топливных элементах, 7 – токовывод, 8 – механическая нагрузка

Для испытания единичных ТЭ размером  $100 \times 100 \text{ мм}^2$  и батарей на их основе были изготовлены концевые пластины из нержавеющей стали марки SS430 толщиной 10 мм (рисунок 2.9). Пластины имели газовые каналы глубиной 0,5 мм, шириной 0,5 мм. Защитное покрытие на концевые пластины не наносилось.



Рисунок 2.9 – Внешний вид концевой пластины с газотранспортными каналами для испытаний ТОТЭ размером  $100 \times 100 \text{ мм}^2$

Для изготовления батарей использовались биполярные пластины фирмы SOFCMAN (Рисунок 2.10а), изготовленные из стали AISI 430. На катодную сторону этих пластин нанесено защитное покрытие из  $\text{LaSrMnO}_3$ .

Герметизирующие уплотнения были изготовлены из стекловуали марки M524-C114 (Рисунок 2.10б). Общее количество слоёв уплотнения (9 шт.) выбиралось с учётом толщины катодного токосъёмного слоя. Толщина уплотнения начальная - 1 мм, после плавления при температуре выше  $600^\circ\text{C}$  - 60 мкм.

Прокладки из пористого Ni (Рисунок 2.10в) имеют толщину 0,5 мм и предназначены для улучшения электрического контакта между топливным элементом и анодной стороной биполярной пластины.

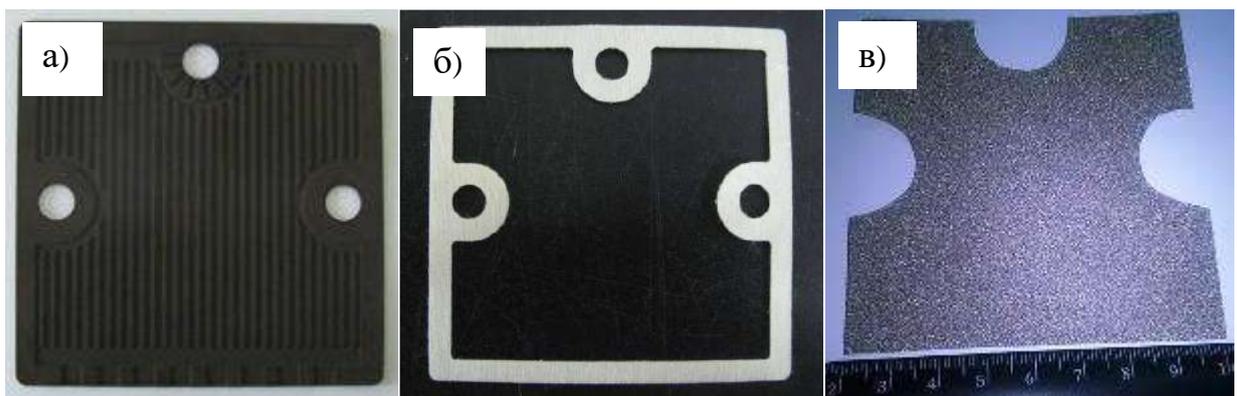


Рисунок 2.10 – Внешний вид биполярной пластины для топливных ячеек  $10 \times 10 \text{ см}^2$  (а), герметизирующего уплотнения (б) и прокладки из пористого Ni (в).

Сборка батарей осуществлялась следующим образом. Нижняя концевая пластина устанавливается на ровной поверхности. Далее на нее укладываются остальные компоненты батареи: ячейки батареи (Рисунок 2.11) и верхняя концевая пластина.

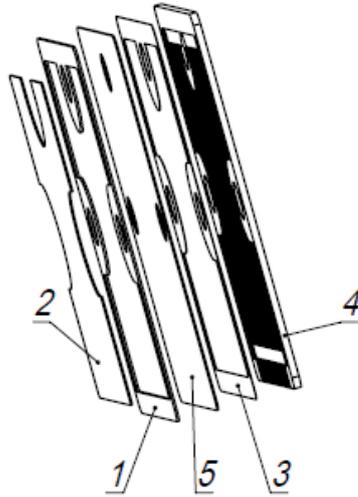


Рисунок 2.11 – Состав одной ячейки батареи ТОТЭ: 1 – герметизирующее уплотнение, 2 - прокладка из пористого Ni, 3 – герметизирующее уплотнение, 4 – биполярная пластина, 5 – топливный элемент.

Каждая ячейка содержит прокладку из пористого Ni, уплотнение, ТЭ катодной стороной вверх, уплотнение, биполярную пластину (защитное покрытие снизу).

## 2.4 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) является одним из основных методов определения фазового состояния и структуры тонких пленок. В основе метода лежит явление дифракции рентгеновского излучения на кристаллической решетке исследуемого материала. Получение дифрактограмм основано на измерении интенсивностей рассеянного излучения от материала. По характерным углам дифракции ( $2\theta$ ) и интенсивностям дифракционных рефлексов РФА позволяет идентифицировать кристаллические фазы в пленке. По положению и интенсивности дифракционных линий можно определить наличие аморфных или кристаллических фаз, степень кристалличности, а также выявить возможные примеси или побочные фазы, возникающие в процессе осаждения. По известным экспериментальным значениям длина волны излучения и углов отражения по формуле Вульфа-Брегга определялись межплоскостные расстояния ( $d_{hkl}$ ):

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda, \quad (2)$$

где  $n$  – порядок дифракционного максимума,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения.

Параметр элементарной ячейки  $a$  для кубической решетки рассчитывался по формуле:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (3)$$

где  $h, k, l$  - индексы Миллера.

Анализ профиля дифракционных линий даёт информацию о размере области когерентного рассеяния (ОКР), микродеформациях кристаллической решётки, текстуре (ориентации кристаллитов). Известно, что уменьшение интенсивности и уширение дифракционного рефлекса происходят вследствие уменьшения размера ОКР и деформации решетки.

Средний размер областей когерентного рассеяния  $D$  определялся по формуле Шеррера:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (4)$$

где  $K$  - безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера),  $\lambda$  - длина волны рентгеновского излучения,  $\beta$  — ширина рефлекса на полувысоте,  $\theta$  — угол дифракции (брэгговский угол).

Микродеформации кристаллической решетки ( $\varepsilon$ ) определялись как:

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d} = \frac{\beta}{4 \tan\theta} \quad (5)$$

РФА позволяет проводить как качественный анализ (определение состава фаз), так и количественный (определение долей фаз в смеси), что важно для оптимизации состава композитных пленок.

Сравнение экспериментальных дифрактограмм с базами данных позволяет однозначно идентифицировать фазы и оценить их структурные параметры.

Исследование фазового состава наносимых слоев проводилось на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония) с использованием источника  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Анализ фазового состава проводился с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

Также рентгенофазовый анализ некоторых слоев проводили на канале № 6 источника синхротронного излучения накопителя электронов ВЭПП-3 в Институте ядерной физики (Новосибирск). Высокая яркость и интенсивность синхротронного излучения в рентгеновском диапазоне позволяла повысить точность фазового анализа и получить качественные дифракционные данные за очень короткое время. Кроме того, синхротронный рентгенофазовый анализ позволял в реальном времени (*in situ*) наблюдать динамику фазовых превращений и структурных изменений в оксидных слоях под воздействием температуры. Рабочая длина волны синхротронного излучения равнялась 0,172 нм. Полученные рентгенограммы пересчитывали на соответствующие углы для  $\lambda = 0,1541$  нм (излучение  $\text{Cu-K}\alpha$ ) для сравнения результатов с базой данных PDF 4+.

## 2.5 Исследование микроструктуры и химического состава оксидных слоев методом микроскопии, энергодисперсионного анализа и Рамановской спектроскопии

Поскольку толщина исследуемых в работе слоев лежала в диапазоне от сотен нанометров до единиц микрометров, то основным методом исследования их структуры и морфологии поверхности являлась сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Ее преимуществом является высокое пространственное разрешение (до 1–5 нм), что позволяет детально визуализировать сплошность и плотность пленок, локальные дефекты (микротрещины, поры, включения, отслоения и т.д.), форму и размеры частиц пористых слоев. Детектор вторичных электронов в СЭМ регистрирует электроны, выбитые с поверхностных слоёв (глубина ~5–50 нм). Поскольку сигнал сильно зависит от угла наклона поверхности, это обеспечивает чёткое отображение рельефа. При исследовании непроводящих слоев для предотвращения зарядки поверхности на нее предварительно наносилось проводящее покрытие (серебро, углерод).

Совместно с энергодисперсионной спектроскопией (ЭДС) СЭМ позволяет определять химический состав и выявлять наличие примесей в исследуемой области. Метод ЭДС основан на регистрации характеристического рентгеновского излучения, испускаемого атомами образца при возбуждении пучком электронов. ЭДС позволяет определять практически все элементы, начиная с бериллия ( $Z=4$ ) и выше, но на лёгкие элементы (С, N, O) существуют некоторые ограничения. При анализе лёгких элементов глубина возбуждения электронов и выход рентгеновских фотонов зависят от плотности и состава материала, что может приводить к значительной погрешности в измерениях концентрации.

Для исследования микроструктуры поверхности и поперечного сечения (скола), а также химического состава слоев методом СЭМ и ЭДС использовались:

1) Растровый электронный микроскоп (РЭМ) исследовательского комплекса QUANTA 200 (FEI Company, США) Центра коллективного пользования Томского государственного университета (пространственное разрешение 3,5 нм). Комплекс оснащен системой энергодисперсионного анализа и анализа структуры и текстуры кристаллических материалов методом дифракции отраженных электронов PEGASUS.

2) Сканирующий микроскоп высокого разрешения SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия) с системой микроанализа INCA Energy+ (Oxford) (Центр коллективного пользования ИФТТ РАН). Микроскоп SUPRA 50VP позволяет проводить характеризацию поверхности образцов с разрешением до 1 нм (при 20 кВ) и получать увеличение от  $\times 20$  до  $\times 900000$ . Разрешение рентгеноспектрального микроанализатора 129 эВ на линии  $K\alpha(\text{Mn})$ , скорость счета до 100000 имп/с при вакуумном режиме с переменным давлением от 2 до 133 Па.

3) Растровый электронный микроскоп JSM-7500FA (JEOL, Япония) с энергодисперсионным микроанализатором EDXS (Нано-Центр ТПУ).

Для исследования структуры и состава слоев LSC в работе использовался метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). ПЭМ обеспечивает разрешение на уровне атомов (до 0,1–0,3 нм), что значительно превосходит возможности сканирующих электронных микроскопов. В методе используется электронный пучок, проходящий через тонкий образец. Это позволяет выявлять тонкие вариации плотности и толщины образца, что отражается в контрасте изображений. ПЭМ даёт детальную информацию о внутреннем строении, фазовом составе, дефектах и наноструктурах. При этом существует возможность одновременного получения изображений пленки и дифракционных картин, что важно для определения кристаллографической структуры и ориентации фаз. В работе использовался просвечивающий электронный микроскоп JEM-2100 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кэВ. С его помощью получали изображения в светлом и темном поле, а также изображения дифракции электронов в выбранной области (SAED). Для этого Si подложка с покрытием приклеивалась к алюминиевой фольге с помощью эпоксидной смолы. Для приготовления тонких пленок использовался ионный слайсер EM-09100IS (JEOL, Япония).

Атомно-силовая микроскопия (АСМ, микроскоп Solver P47, Россия) использовалась для изучения морфологии и шероховатости поверхности тонкопленочных слоев. Данный метод позволяет получить истинное трёхмерное изображение рельефа поверхности в наномасштабе. В отличие от СЭМ, АСМ позволяет исследовать непроводящие поверхности без нанесения проводящего металлического покрытия.

Для уточнения структуры и состава слоев GDC электролита и пленок LSCF использовалась Рамановская спектроскопия (прибор Centaur U HR с Ar лазером ( $\lambda = 532$  нм)). Рамановская спектроскопия — это метод спектроскопического исследования, основанный на комбинационном (неупругом) рассеянии света, который позволяет получить информацию о внутренних колебаниях химических связей. Данный метод позволяет различать вещества с одинаковым элементным составом, но разной структурой (полиморфы). Рамановская спектроскопия чувствительна к изменениям кристаллической структуры и позволяет проводить фазовый анализ, что дополняет данные РФА.

## **2.6 Исследование остаточных напряжений в пленках YSZ и GDC электролита**

Для измерения остаточных напряжений в структуре пленка–подложка использовался метод измерения упругой деформации, в частности радиуса кривизны  $R$  структуры с последующим расчетом напряжений с использованием формулы Стоуни. Измерение напряжений в структуре

подложка–пленка проводили на основе определения изменения радиуса кривизны структуры вследствие изгиба, обусловленного осаждением пленки на одной стороне NiO/YSZ подложки.

Остаточные напряжения  $\sigma_f$  в пленках электролита определялись по изгибу подложки согласно формуле [216]:

$$\sigma_f = \frac{E_s \cdot t_s^2}{6 \cdot (1 - \nu_s) \cdot R_s \cdot t_f}, \quad (6)$$

где  $E_s$  - модуль упругости подложки, т.е. 210 ГПа [217];  $t_s$  - толщина подложки;  $\nu_s$  - коэффициент Пуассона подложки, равный 0,3 [218];  $R_s$  - радиус изгиба подложки;  $t_f$  - толщина пленки.

Радиус изгиба  $R_s$  в формуле Стоуни рассчитывался по формуле:

$$R_s = \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 - R_2}, \quad (7)$$

где  $R_1$  - радиус изгиба подложки без пленки;  $R_2$  - радиус изгиба подложки после нанесения пленки или после ее отжига.

Радиус изгиба подложки рассчитывался по формуле:

$$R = \frac{(l/2)^2}{2h}, \quad (8)$$

где  $l$  - длина подложки (100 мм),  $h$  – высота, определяемая согласно схеме, изображенной на рисунке 2.12.

Для измерения  $h$  проводилось фотографирование подложки с пленкой и без нее с бокового ракурса, как показано на рисунке 2.13. Затем по нескольким фотографиям в фоторедакторе определялась величина  $h$  и полученные значения усреднялись.

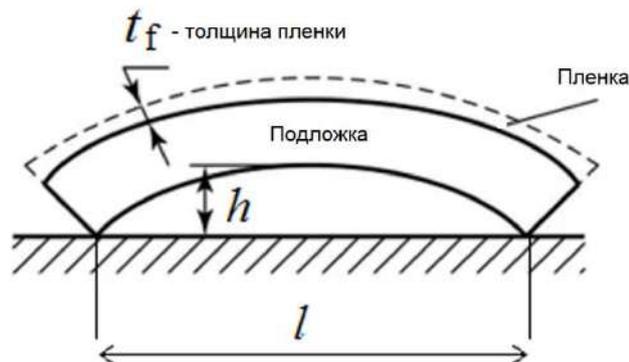


Рисунок 2.12 – Схема определения остаточных напряжений по изгибу подложки



Рисунок 2.13 – Пример фотографии изгиба подложки с пленкой, на основе которой определялся изгиб подложки

Мальцбендер с соавторами [219] показали, что значения остаточных напряжений в слое электролита, рассчитанные по изгибу подложки, хорошо совпадают со значениями, определенными с помощью рентгеновской дифрактометрии.

## **Выводы по главе 2**

В данной главе описаны материалы, используемые в качестве подложек, на которые наносились слои ТОТЭ методом магнетронного распыления, а также материалы, используемые для изготовления и испытания единичных топливных элементов и батарей. Отдельно рассмотрено оборудование и варианты оснастки вакуумной камеры, используемой для нанесения слоев на подложки малого (диаметр 20 мм) и большого (100×100 мм<sup>2</sup>) размера. Особое внимание уделено испытательным стандам, разработанным для измерения характеристик ТОТЭ (вольтамперные характеристики, спектры импеданса) в зависимости от рабочей температуры, расходов топлива и окислителя. Описано аналитическое оборудование, используемое для исследования физико-химических свойств наносимых оксидных слоев.

Использование современных PVD технологий формирования тонкопленочных слоев позволит получать материалы с требуемыми структурой и характеристиками; сертифицированное аналитическое оборудование позволит выявить зависимости структуры и свойств формируемых слоев от параметров их осаждения, а также контролировать и оптимизировать их свойства.

### **Глава 3 Формирование анодного функционального слоя для твердооксидных топливных элементов электролит-поддерживающей и анод-поддерживающей конструкции**

В настоящей главе исследуется влияние параметров осаждения и последующей обработки на микроструктуру и фазовый состав композитных анодных слоев NiO/YSZ и NiO/GDC, формируемых методом реактивного магнетронного распыления. Электрохимические характеристики анодных слоев исследовались в составе ТОТЭ электролит- и анод-поддерживающей конструкции для проверки гипотезы о том, что нанопористые анодные слои позволяют увеличить площадь трехфазной границы, на которой проходит реакция окисления топлива и, тем самым, увеличить мощность топливных элементов, независимо от их конструкции.

#### **3.1 Формирование NiO/YSZ анодного функционального слоя для ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции**

Перед осаждением NiO/YSZ пленок было исследовано влияние расхода кислорода на процесс распыления Ni и Zr/Y мишеней. Известно, что скорость осаждения покрытий при реактивном магнетронном распылении сильно зависит от состояния поверхности мишени. Данная поверхность окисляется кислородом, что уменьшает скорость осаждения. Основная сложность, возникающая при одновременном реактивном распылении двух мишеней, заключается в том, что увеличение мощности разряда на одной из них снижает парциальное давление кислорода в камере, а это, в свою очередь, меняет режим (скорость) распыления другой мишени.

Для определения границ металлического, переходного и оксидного режимов работы магнетронов были измерены зависимости напряжения разряда Ni и Zr/Y магнетронов от расхода кислорода. Зависимости, полученные при постоянном расходе аргона 50 мл/мин и мощности разряда Zr/Y и Ni магнетронов 1250 Вт и 300 Вт, соответственно, представлены на рисунке 3.1. Они имеют гистерезисный характер. При увеличении мощности Ni магнетрона от 300 до 700 Вт характер зависимостей не изменялся, но увеличивался диапазон изменения напряжения как Zr/Y магнетрона (700–460 В), так и Ni магнетрона (440–500 В). На графиках можно выделить три режима работы исследуемых магнетронов. При расходе кислорода до ~ 9 мл/мин и свыше 27 мл/мин наблюдаются так называемые металлический и оксидный режимы работы магнетронов с максимальными и минимальными скоростями осаждения пленки, соответственно. При увеличении расхода кислорода разрядное напряжение Ni магнетрона увеличивается, а Zr/Y магнетрона, наоборот, уменьшается. Это связано с тем, что коэффициент вторичной электронной

эмиссии поверхности Ni больше, чем у его оксида. Поэтому в металлическом режиме работы разрядное напряжение Ni магнетрона меньше. У Zr/Y магнетрона, наоборот, в металлическом режиме работы коэффициент вторичной электронной эмиссии меньше, чем в оксидном. Из рисунка 3.1 можно сделать вывод, что оптимальный режим, в котором реализуются высокие скорости нанесения пленки NiO/YSZ с составом близким к стехиометрическому, находится в диапазоне расходов кислорода, примерно, от 12 до 24 мл/мин.

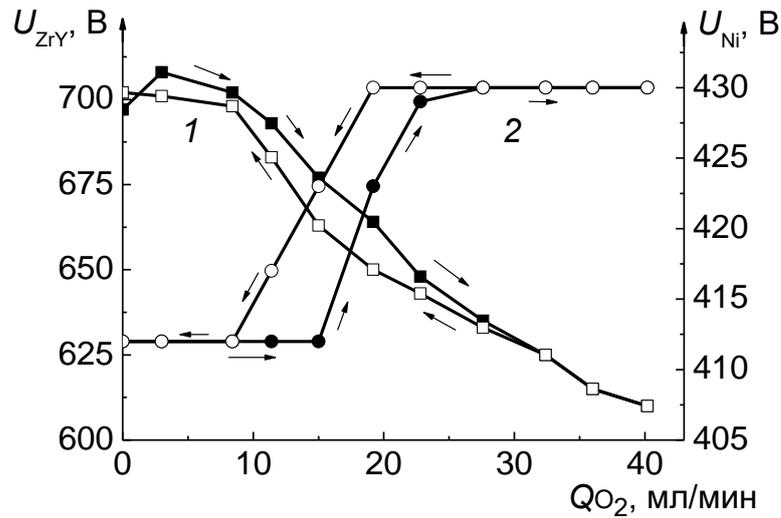


Рисунок 3.1 – Зависимости напряжения разряда Ni и Zr/Y магнетронов от расхода кислорода ( $Q_{O_2}$ ) при постоянной мощности магнетронов 300 и 1250 Вт, соответственно ( $Q_{Ar} = 50$  мл/мин).

1 – Zr/Y магнетрон, 2 – Ni магнетрон. Стрелками показано повышение и снижение расхода кислорода

На рисунке 3.2 показаны зависимости скорости осаждения NiO/YSZ пленок от мощности разряда Ni магнетрона при постоянной мощности Zr/Y магнетрона (1250 Вт) и расходах кислорода 15, 19 и 22 мл/мин. Как следует из графиков, скорость осаждения пленок увеличивается с повышением мощности Ni магнетрона и уменьшением расхода кислорода.

Элементный состав восстановленных в водороде Ni/YSZ пленок, полученный методом рентгеновского энергодисперсионного анализа, представлен в Таблице 3.1. Данные анализа представлены в виде молярного соотношения элементов и рассчитанной из него объемной доли Ni в пленке. Из таблицы следует, что объемная доля Ni в пленках зависит как от мощности Ni магнетрона, так и от расхода кислорода. Оптимальным является режим осаждения с мощностью Ni магнетрона 700 Вт и расходом кислорода 15–22 мл/мин в котором нанесенные пленки содержат около 40–50 об.% Ni, а их скорость осаждения достаточно велика (9–12,5 мкм/ч).

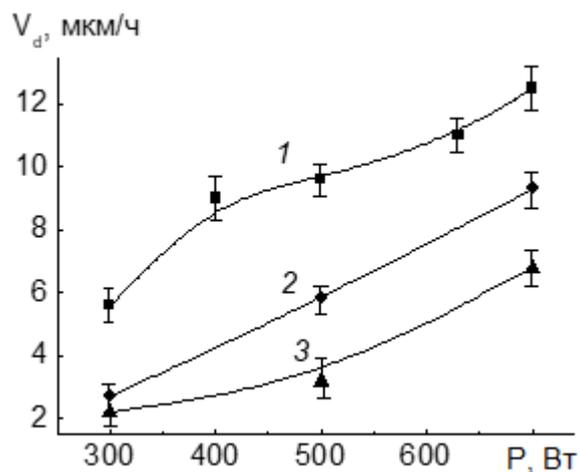


Рисунок 3.2 – Скорость осаждения пленок NiO/YSZ в зависимости от мощности Ni магнетрона при постоянной мощности ZrY магнетрона (1250 Вт) и различных расходах кислорода:

1 - 15, 2 - 19, 3 - 22 мл/мин

Таблица 3.1 – Химический состав Ni/YSZ пленок (расход Ar - 50 мл/мин, мощность ZrY магнетрона - 1250 Вт, давление в камере 0,2 Па)

№ образца	Мощность Ni магнетрона, Вт	Расход кислорода, мл/мин	Содержание элементов в пленке, мол. %			Объемная доля Ni в пленке, %
			O	Ni	Zr+Y	
1	300	15	22.9	56	21.1	27
2	300	22	43.5	19.9	36.6	7
3	700	15	9	78.9	12.1	52
4	700	22	15.9	71.4	12.7	42

На рисунке 3.3 представлена типичная дифрактограмма восстановленной в водороде пленки Ni/YSZ, нанесенной при мощности Ni магнетрона 630 Вт и расходе кислорода 15 мл/мин [201]. Пленка имеет поликристаллическую структуру, состоящую из Ni фазы (55 масс. %), представленной в основном рефлексами Ni(111) и (200), и кубической фазы YSZ (45 масс. %). Положения рефлексов данных фаз совпадают с номинальными углами соответствующих рефлексов от объемных материалов. Это говорит о том, что внутренние напряжения, обычно характерные для осажденных магнетронным распылением пленок NiO и ZrO<sub>2</sub> [220, 221], отсутствуют. Однако напряжения могли уменьшиться вследствие нагрева образцов до 800 °С при восстановлении никеля. Средний размер области когерентного рассеивания для YSZ, вычисленный по формуле Шеррера, составил 18 нм.

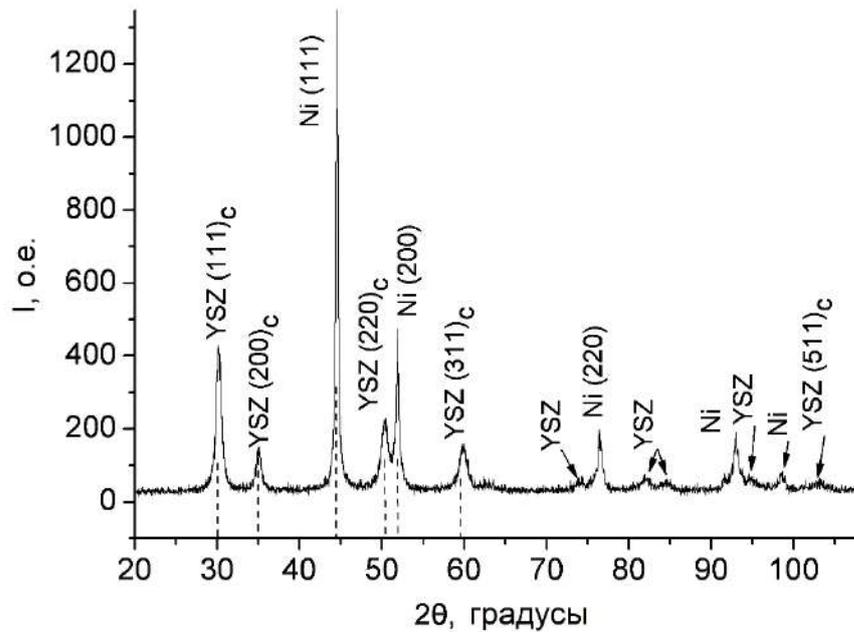


Рисунок 3.3 – Дифрактограмма пленки Ni/YSZ, восстановленной в водороде при 800°C (2 часа). Пунктирными линиями показаны положения стандартных рефлексов Ni и YSZ

Исследование микроструктуры и морфологии поверхности пленок, нанесенных на подложки из Mo фольги (образцы № 1–3 (Таблица 3.1)) и восстановленных в водороде, было проведено с использованием РЭМ. Все пленки имеют пористую структуру, состоящую из гранул диаметром примерно 50 нм (рисунок 3.4). Образование пор в Ni/YSZ пленке в основном связано с уменьшением объема, занимаемого Ni при восстановлении NiO в водороде. Молярные объемы NiO и Ni, вычисленные из их плотности и молярной/атомной массы, отличаются на 40% и равны 10.96 и 6.59 см<sup>3</sup>/моль, соответственно. Образующиеся при восстановлении NiO пустоты формируют пористую структуру с наноразмерными порами. Однако после восстановления пленок возникли такие негативные явления как образование трещин и Ni агломератов на поверхности всех образцов. Образование трещин в покрытии может быть связано с несоответствием коэффициентов термического расширения слоя Ni/YSZ ( $\sim 12 \cdot 10^{-6}$  1/K [222]) и Mo подложки ( $5,2 \cdot 10^{-6}$  1/K). Количество Ni агломератов связано с составом пленки и увеличивается пропорционально содержанию никеля в ней. Обособленные гранулы Ni на поверхности пленки часто имеют форму многогранника размером от 500 нм до 2 мкм. При большой концентрации Ni в пленке гранулы сливаются в продолговатые структуры длиной более 10 мкм. Также отмечено, что при большом содержании Ni в пленке его агломераты равномерно расположены на поверхности (рисунок 3.4б и в), а в образце с относительно малым содержанием Ni (7 об.%) его гранулы, как правило, располагаются внутри или вблизи трещин в пленке.

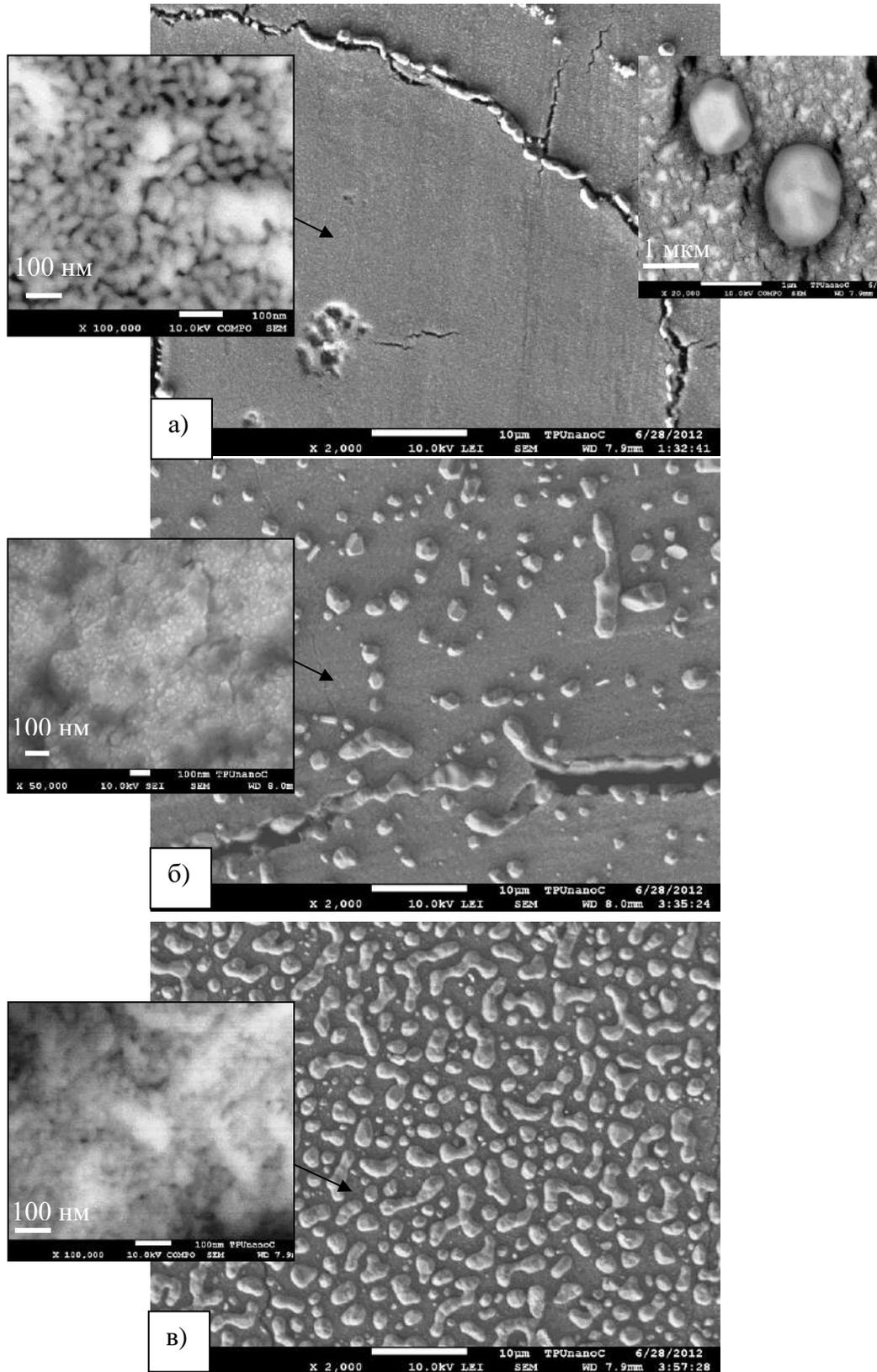


Рисунок 3.4 – Поверхность Ni/YSZ пленок после восстановления в водороде (2 часа при  $t = 800$  °C): а – образец № 2 (7 об. % Ni), б – образец № 1 (27 об.% Ni), в - образец № 3 (52 об.% Ni). Вставками на верхнем рисунке показаны увеличенные изображения поверхности пленки (слева) и Ni агломератов (справа). Растровая электронная микроскопия

Для подтверждения элементного состава фаз на поверхности Ni/YSZ пленки данные рентгеновского энергодисперсионного анализа для образца № 3 были оформлены в виде снимка микроструктуры поверхности с картами распределения химических элементов (рисунок 3.5). Если наложить рисунки 3.5б–г на микроструктуру (рисунок 3.5,а), то видно, что агломераты на поверхности состоят только из никеля, а сама пленка состоит из равномерно распределенных элементов Zr, Ni, Y и O (распределение иттрия на рисунке 3.5 не показано).

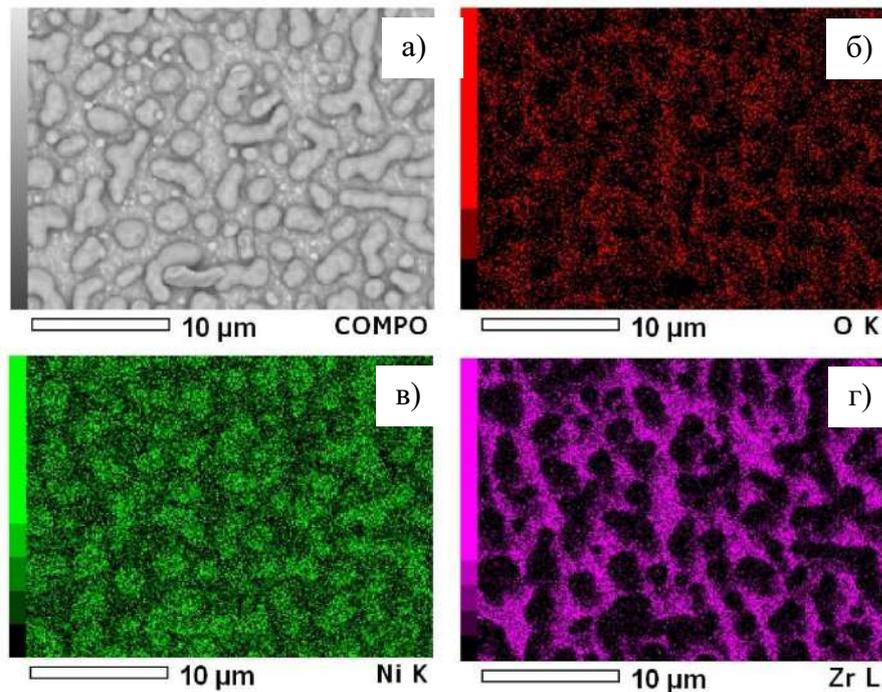


Рисунок 3.5 – Изображение поверхности, восстановленной в водороде Ni/YSZ пленки (образец № 3) во вторичных электронах (а); карты распределения химических элементов на этом участке: O (б), Ni (в), Zr (г)

Массивные агломераты Ni после нагрева в водороде также наблюдались на поверхности наноструктурных Ni/GDC пленок, формируемых методом спрей-пиролиза [223], и Ni/YSZ пленок, наносимых импульсным лазерным испарением [224]. Образование Ni агломератов на поверхности тонкопленочных анодов ТОТЭ естественно является нежелательным явлением, так как приводит к снижению проводимости анода в результате уменьшения содержания никеля в объеме пленки [223].

Укрупнение частиц Ni обычно связывают с процессом созревания Оствальда [225], т.е. ростом крупных зёрен новой фазы за счёт более мелких. В основе этого процесса может лежать транспорт частиц Ni через газовую фазу (испарение и осаждение) [226]. Известно, что при рабочей температуре ТОТЭ и даже небольших концентрациях H<sub>2</sub>O на аноде происходит

формирование  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , имеющего в 6 раз большую скорость испарения, чем у  $\text{Ni}$ . Посредством испарения  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  происходит перенос атомов  $\text{Ni}$  с маленьких гранул на большие.

Формирование  $\text{Ni}$  агломератов на поверхности  $\text{Ni}/\text{YSZ}$  пленки, а не в ее объеме, вероятно, объясняется тем фактом, что именно поверхность сначала начинает взаимодействовать с водородом, в результате чего происходит восстановление  $\text{NiO}$ , образование пор и только потом водород попадает в объем пленки. Таким образом на поверхности образуются центры кристаллизации  $\text{Ni}$ , облегчающие последующий рост  $\text{Ni}$  кристаллов.

Для того чтобы подавить укрупнение частиц  $\text{Ni}$  в тонкой пленке  $\text{NiO}/\text{GDC}$ , в [223] было предложено проводить отжиг сформированных пленок на воздухе при температуре 800–1000 °С. Это повышает прочность керамической  $\text{GDC}$  матрицы, которая сдерживает агломерацию  $\text{Ni}$  при восстановлении  $\text{NiO}$ . Аналогичный метод подавления агломерации  $\text{Ni}$  был применен в работе [96] для пленок  $\text{NiO}/\text{YSZ}$ , нанесенных импульсным лазерным распылением. Было показано, что предварительный отжиг при температуре 1200 °С позволяет после восстановления в водороде получить однородные  $\text{Ni}/\text{YSZ}$  пленки со стабильной микроструктурой, пригодные для использования в ТОТЭ. Этот эффект достигался, по мнению авторов, упрочнением  $\text{YSZ}$  матрицы, которая препятствует росту  $\text{Ni}$  гранул. Причем прочности  $\text{YSZ}$  матрицы, отожженной при 1000 °С, оказалось недостаточно для подавления массивной агломерации  $\text{Ni}$  в процессе 10 часового восстановления пленки в водороде при температуре 800 °С.

Как будет показано в следующем разделе, стабилизирующий структуру никельсодержащих пленок отжиг работает и в случае нанопористых анодных слоев, формируемых методом магнетронного распыления. Отжиг же  $\text{NiO}/\text{YSZ}$  слоев, формируемых на  $\text{YSZ}$  пластинах и описанных в данном разделе, не применялся.

Было проведено сравнение характеристик трех топливных элементов с несущим  $\text{YSZ}$  электролитом (диаметр 20 мм, толщина 250 мкм),  $\text{LSM}$  катодом и различными анодами. В топливном элементе № 1 использовался  $\text{NiO}/\text{YSZ}$  анод толщиной 5 мкм, нанесенный методом магнетронного распыления. На него для улучшения токосъема был нанесен слой  $\text{Ni}$  пасты толщиной около 100 мкм. Топливный элемент № 2 имел  $\text{NiO}/\text{YSZ}$  анод, изготовленный путем окрашивания, т.е. нанесения анодной пасты (50 %  $\text{NiO}$  и 50%  $\text{YSZ}$ ) с последующим спеканием при температуре 1350 °С. Анод топливного элемента № 3 был изготовлен только из  $\text{Ni}$  пасты, нанесенной методом окрашивания и спеченной при рабочей температуре ТОТЭ (800 °С). Таким образом, исследуемые ТЭ отличались друг от друга только составом и методом нанесения анода.

На рисунке 3.6 приведена морфология поверхности  $\text{LSM}$  катода,  $\text{YSZ}$  электролита и анодов, нанесенных методом магнетронного распыления и высокотемпературного спекания анодной пасты. Видно, что анодный слой, нанесенный магнетронным распылением, имеет нанопористую структуру, а анод ТЭ №2 состоит из гранул микронного размера.

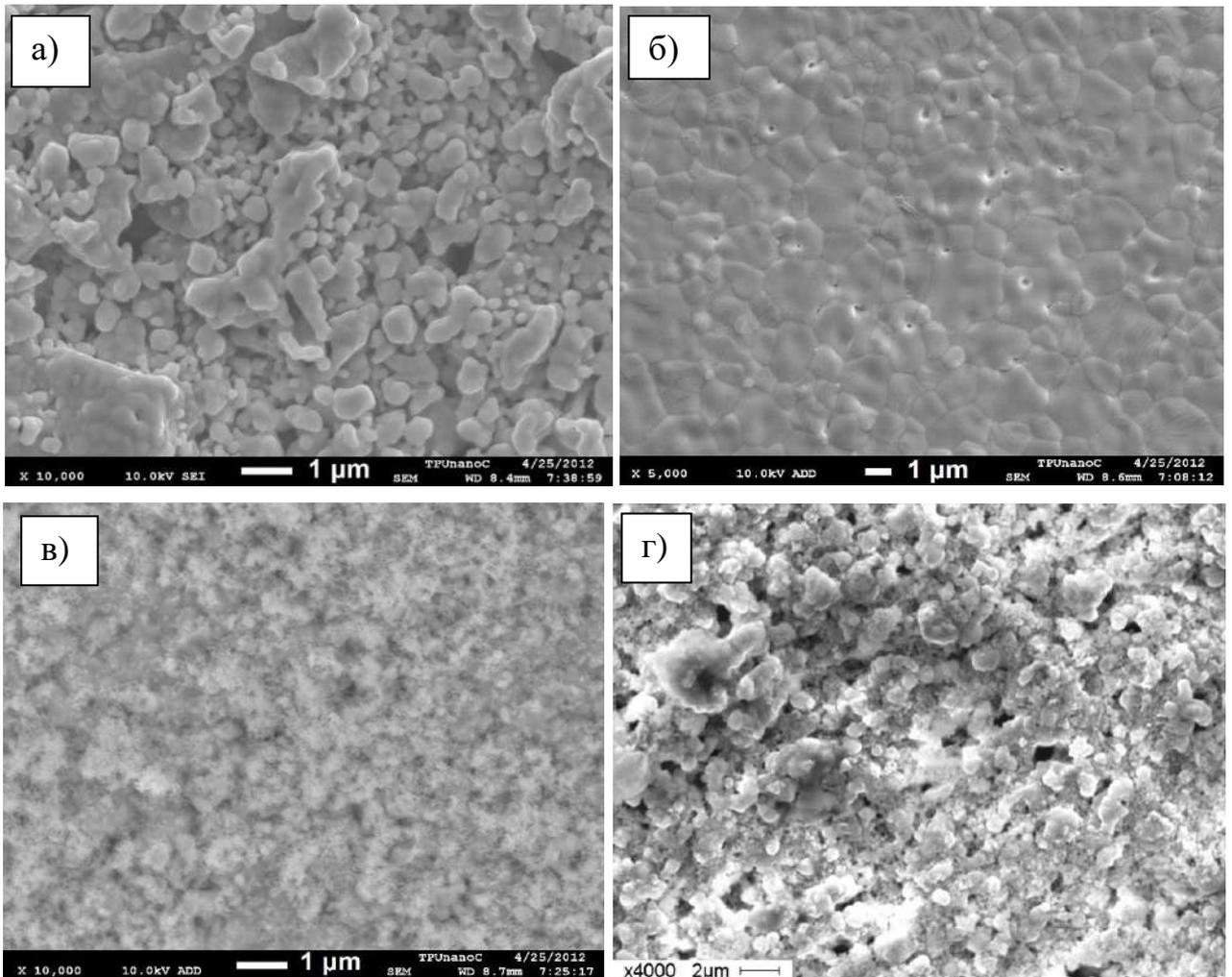


Рисунок 3.6 – Микроструктура слоев топливных элементов с несущим YSZ электролитом: а – LSM катод, б – YSZ электролит, в – Ni/YSZ анод, нанесенный магнетронным распылением, г – NiO/YSZ анод, сформированный спеканием NiO/YSZ пасты. Растровая электронная микроскопия

На рисунке 3.7 приведено сравнение вольтамперных и мощностных характеристик топливных элементов № 1–3 [227]. При температуре 800 °С максимальная плотность мощности ТЭ № 1, 2 и 3 равна 210, 90 и 40 мВт/см<sup>2</sup>, соответственно. Таким образом, ТЭ с нанопористым анодом, сформированным методом магнетронного распыления, работает более чем в 2 раза эффективнее, чем ТЭ с традиционным анодом, изготавливаемым из частиц субмикронной толщины, с последующим высокотемпературным спеканием. Это связано не только с увеличением площади трехфазной границы и большей электрокаталитической активностью наноразмерных частиц Ni, но и с уменьшением полного внутреннего сопротивления топливного элемента, которое в том числе связано с сопротивлением границы раздела электрод/электролит, а также контактом между анодом и токосъемом [228].

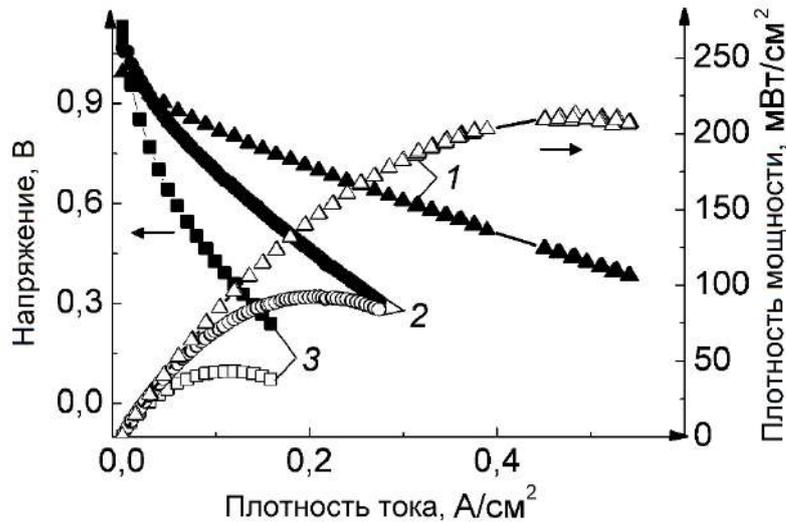


Рисунок 3.7 – Вольтамперные и мощностные характеристики топливных элементов с несущим YSZ электролитом, LSM катодом и NiO/YSZ анодом, нанесенным методом магнетронного распыления (1), NiO/YSZ анодом (2) и Ni анодом (3), нанесенными методом окрашивания.

Температура 800 °С, расход водорода 110 мл/мин, расход воздуха 300 мл/мин

Это подтверждается измерением полного омического сопротивления ТЭ ( $R_Q$ ) методом импедансной спектроскопии. Так для топливных элементов № 1, 2 и 3  $R_Q$  составило 0,54, 1,1 и 1,46 Ом·см<sup>2</sup> при температуре 800 °С. Наименьшая плотность мощности соответствует топливной ячейке с однофазным анодом из чистого Ni. Это объясняется прохождением электрохимической реакции только на поверхности электролита, без ее распространения в объем анода как это происходит в металлокерамических электродах.

Металлический никель в аноде ТОТЭ окисляется, когда воздух намеренно или непреднамеренно попадает в топливный элемент при высоких температурах. Это приводит к образованию губкообразной структуры NiO, которая занимает больший объем, чем в исходном окисленном состоянии. Такое увеличение объема вызывает механические напряжения в аноде и электролите. Если напряжения превышают прочность электролита, то образуются трещины и топливный элемент выходит из строя безвозвратно.

Топливный элемент № 1 с анодом, нанесенным методом магнетронного распыления, был проверен на стойкость к циклической восстановительно-окислительной обработке (редокс-циклированию). Для этого при температуре 800 °С на 15 минут прекращалась подача H<sub>2</sub> в анодную полость. За это время напряжение разомкнутой цепи падало до нуля, поскольку анодное пространство не было герметично отделено от окружающей атмосферы. После этого возобновлялась подача H<sub>2</sub> и через 15 минут измерялись вольтамперные характеристики ТЭ. Влияние редокс-циклирования анода, осажденного методом магнетронного распыления, на

характеристики ТЭ № 1 показано на рисунке 3.8. После пятого цикла окисление-восстановление мощность, генерируемая топливным элементом, снизилась на 12 %. Наиболее вероятной причиной этого является снижение электропроводности анода и уменьшение площади трехфазной границы вследствие увеличения размера гранул Ni.

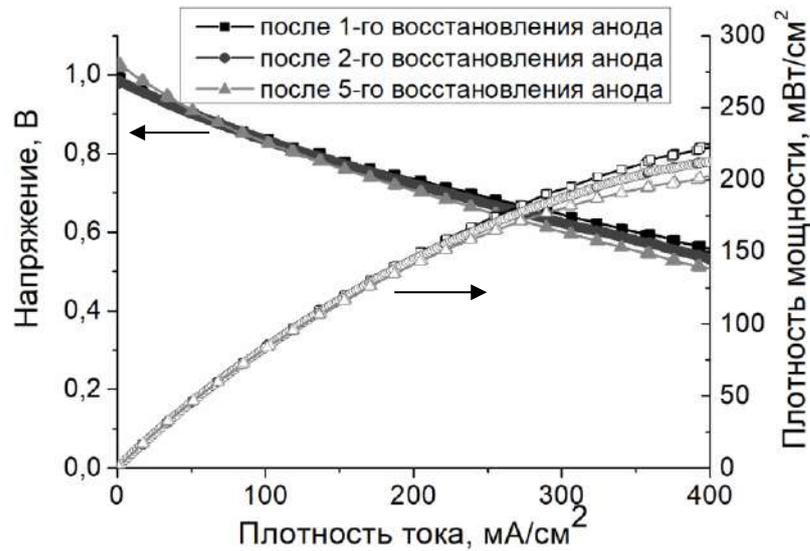


Рисунок 3.8 – Вольтамперные и мощностные характеристики топливного элемента с несущим YSZ электролитом и нанесенным методом магнетронного распыления NiO/YSZ анодом после испытаний на редокс-циклирование (температура 800 °С)

### 3.2 Формирование NiO/YSZ анодного функционального слоя для ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции

При осаждении NiO/YSZ пленок распылением двух мишеней изменять содержание Ni в пленке можно либо, изменяя мощность Ni магнетрона (при постоянных расходах газа), либо изменяя расход кислорода (при постоянных мощностях обоих магнетронов). В данном разделе работы был выбран второй метод [229]. Было показано, что увеличение расхода кислорода при мощности Ni и Zr/Y магнетронов, 350 и 1500 Вт, соответственно, приводит к большему окислению поверхности распыляемых мишеней и снижению скорости осаждения NiO/YSZ пленки (рисунок 3.9).

Поскольку скорость распыления Ni мишени при данных условиях снижается быстрее, чем у Zr/Y мишени, то содержание NiO в пленке уменьшается с увеличением расхода кислорода. Объемное содержание NiO в пленке определялось методом рентгеновской дифрактометрии.

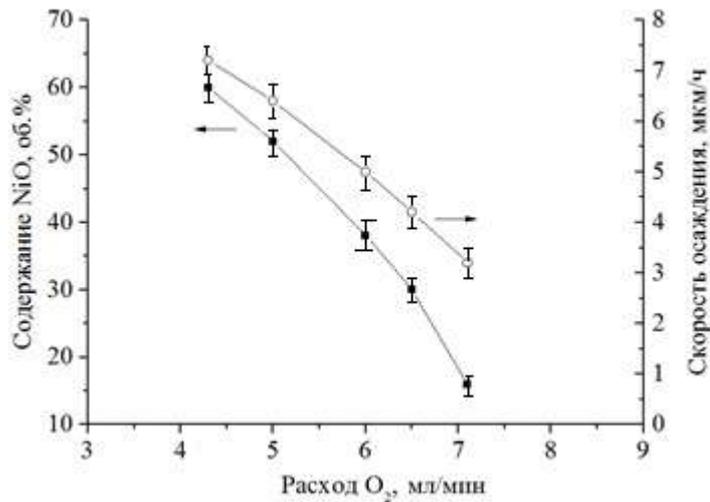


Рисунок 3.9 – Зависимости скорости осаждения NiO/YSZ пленок и содержания в них NiO от расхода кислорода при постоянном расходе Ag и мощностях магнетронов

На рисунке 3.10а приведена дифрактограмма несущего NiO/YSZ анода, который использовался в качестве подложки. Анодная подложка состоит из тетрагональной фазы диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (56 об. %), и оксида никеля (44 об. %). Согласно данным производителя, анодная подложка включает в себя диоксид циркония, стабилизированный 3 мол. % оксида иттрия. Известно, что фаза YSZ сильно зависит от содержания  $Y^{3+}$  из-за несоответствия ионного радиуса  $Y^{3+}$  и  $Zr^{4+}$  [230]. Из-за этого наблюдается фазовый переход от тетрагональной к кубической фазе при увеличении содержания оксида иттрия с 3 до 8 мол. %, который на дифрактограммах выражается в превращении дублетов (раздвоенных пиков) в одиночный пик. Действительно, после нанесения анодного слоя NiO/8YSZ, на дифрактограммах исчезают дублеты тетрагональной фазы YSZ, расположенные вблизи углов  $2\theta = 35,50$  и  $60^\circ$ , а на их месте появляются одиночные рефлексы кубической фазы (рисунок 3.10б). После нанесения, анодный слой, по-видимому, частично состоит из аморфной фазы, о чем говорит неиндентифицированный широкий рефлекс с положением максимума  $42,44^\circ$ . Однако последующий отжиг полученного слоя на воздухе при  $1200^\circ\text{C}$  в течении 1 часа приводит к исчезновению рефлекса неизвестной фазы (рисунок 3.10в) и улучшению кристалличности пленки. Результаты рентгеноструктурного исследования NiO/YSZ анодной подложки и пленки NiO/YSZ (после отжига) приведены в Таблице 3.2. Они показывают, что размер областей когерентного рассеяния как NiO, так и YSZ фазы в анодной пленке существенно меньше, чем в анодной подложке. Далее это будет подтверждено результатами микроскопического исследования.

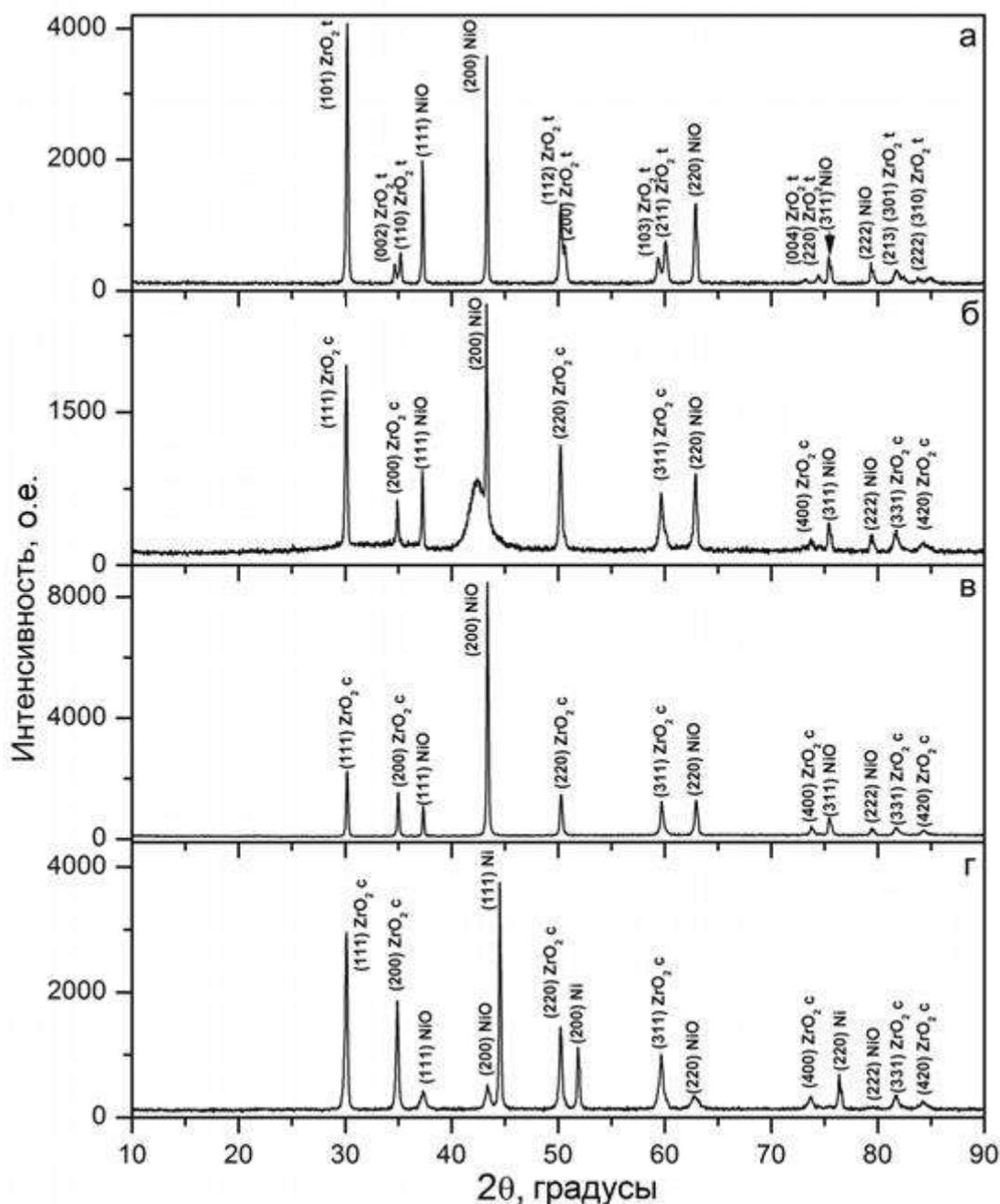


Рисунок 3.10 – Дифрактограммы: а – исходная NiO/YSZ анодная пластина; б – анодная пластина с нанесенным NiO/YSZ слоем; в – NiO/YSZ слой на NiO/YSZ пластине, отожжённый на воздухе при 1200 °C в течении 1 часа; г – NiO/YSZ слой на NiO/YSZ пластине, отожжённый на воздухе при 1200 °C в течении 1 часа, а затем в атмосфере водорода при 800 °C в течении 2 часов

Последующий отжиг образцов в атмосфере водорода при 800 °C, сопровождается восстановлением оксида никеля, о чем свидетельствуют как возникшие рефлексы от кристаллографических плоскостей Ni (111), (200) и (220), так и снижение интенсивности рефлексов оксида никеля (рисунок 3.10г).

Таблица 3.2 – Результаты рентгеноструктурного исследования NiO/YSZ анодной подложки и пленки NiO/YSZ

Образец	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, об. %	Параметры решетки	Размер ОКР, нм	$\Delta d/d \times 10^{-3}$
Анод NiO/YSZ	Zr <sub>0,958</sub> Y <sub>0,042</sub> O <sub>1,979</sub> _tetragonal	55,96	a = 3,6019 c = 5,1691	63	0,0016
	NiO_cubic	44,04	a = 4,1736	101	0,0011
Пленка NiO/YSZ после отжига 1200 °C	ZrO <sub>2</sub> _cubic	33,16	a = 5,1376	43	0,0007
	NiO_cubic	66,84	a = 4,1765	66	0,0008

Дифрактограммы слоев NiO/YSZ с содержанием NiO от 30 до 65 об. %, полученных при различных расходах кислорода, показаны на рисунке 3.11 [231]. При содержании NiO 30 об. % на дифрактограммах имеются рефлексы YSZ (111), (200), (220) и (311), а также NiO (111), (200) и (220). Видно, что увеличение содержания NiO в слое сопровождается ростом интенсивности его рефлексов, особенно (200). При этом интенсивность рефлекса YSZ (111) постепенно снижается, а рефлекса YSZ (200), наоборот увеличивается. Это говорит о том, что с увеличением содержания NiO в слое YSZ меняет преимущественную ориентацию с (111) на (200). При увеличении содержания NiO до 65 об. % на дифрактограммах появляются дополнительные рефлексы NiO (311) и (222), а доминирующим рефлексом становится (200).

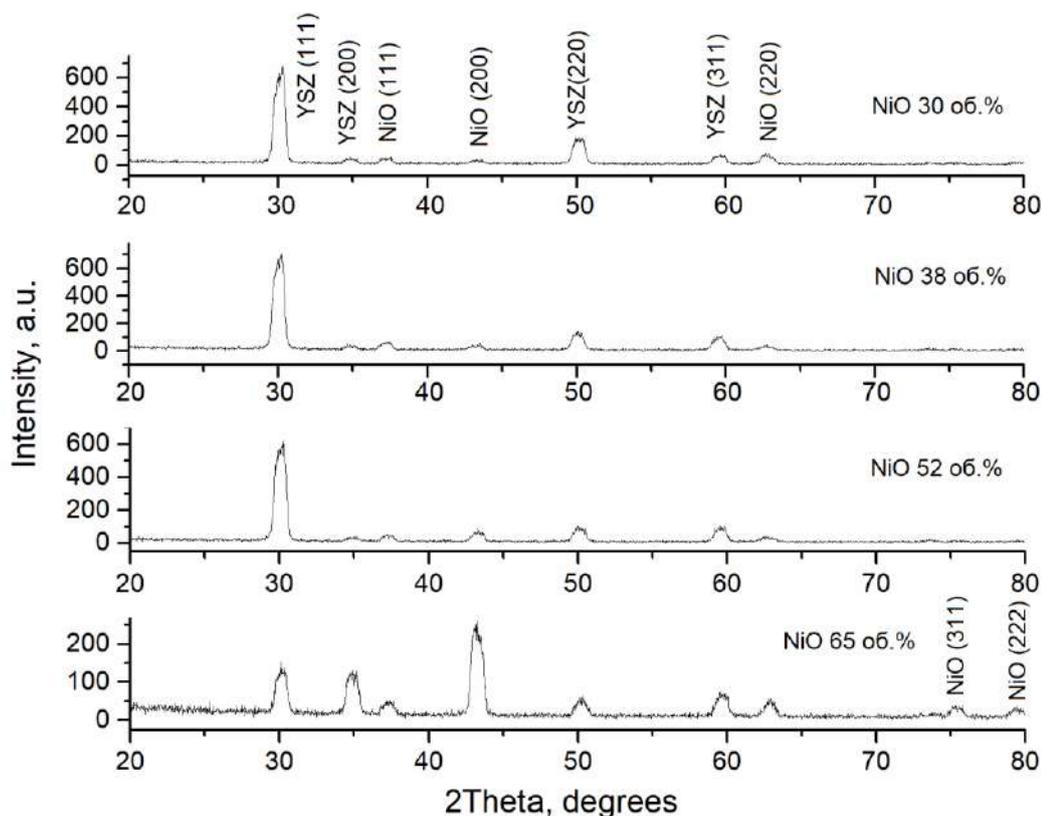


Рисунок 3.11 – Дифрактограммы слоев NiO/YSZ с разным содержанием NiO

Известная модель роста пленок, предложенная Торнтоном [232], делит возможные микроструктуры тонких пленок на четыре зоны. Из них две зоны (Т и 2) зависят от условий осаждения [233]. В зоне Т пленки обладают столбчатой структурой с мелкими волокнистыми кристаллитами и достаточно плотными границами. В зоне 2 пленка имеет плотную столбчатую структуру с гладкой поверхностью. В зоне Т преимущественная ориентация определяется самым быстрым направлением роста, в то время как в зоне 2 ориентация определяется стремлением обеспечить наименьшую поверхностную энергию пленки. В материалах с гранецентрированной кубической решеткой направление (200) имеет самую высокую скорость роста [234]. Таким образом, при содержании NiO 65 об. %, YSZ (200) — это преимущественная ориентация, определяемая направлением самого быстрого роста. При уменьшении содержания NiO до 30 об. % происходит переход от преимущественной ориентации (200) к (111), что можно объяснить сменой механизма роста пленки от зоны Т к зоне 2.

На рисунке 3.12а приведено изображение поверхности NiO/YSZ слоя (60 об. % NiO) после осаждения. Поверхность слоя характеризуется крупными зернами шириной около 1 мкм с острыми краями. После отжига в воздушной атмосфере (1200 °С, 1 час) морфология поверхности пленки не претерпевает существенных изменений (рисунок 3.12б).

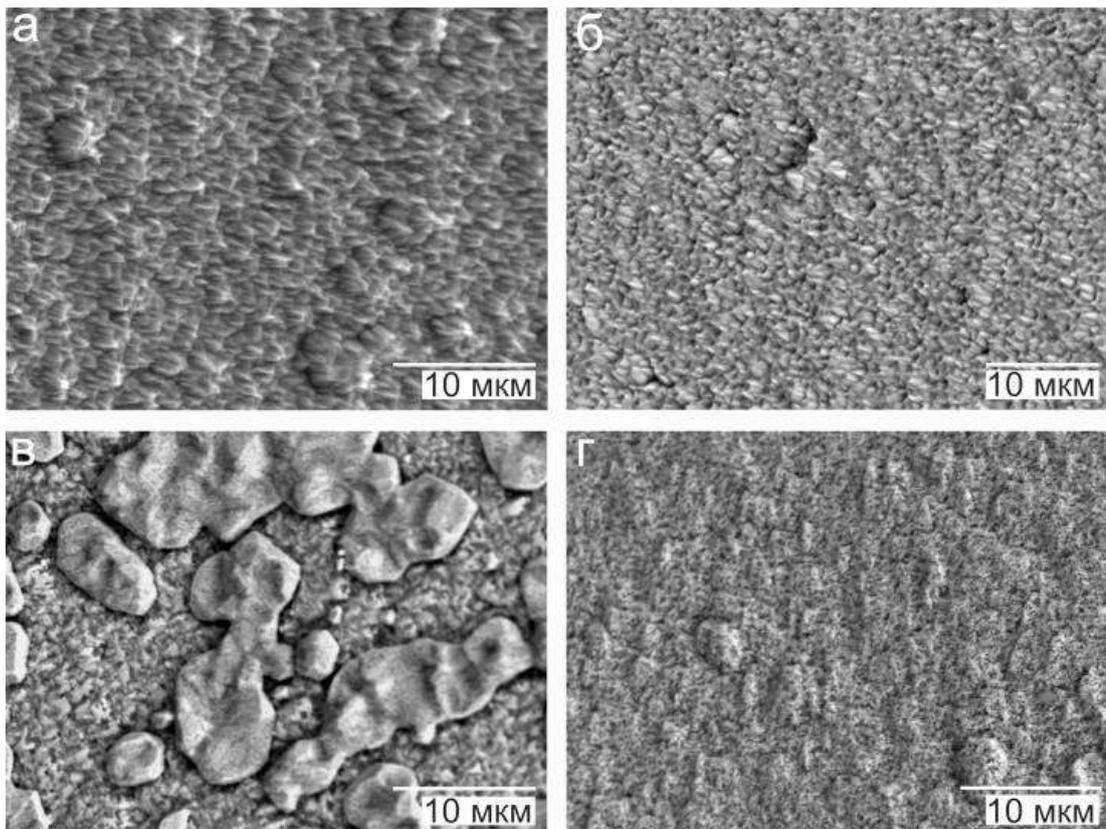


Рисунок 3.12 – Изображения поверхности NiO/YSZ слоев (60 об. % NiO): а – после осаждения, б – после отжига на воздухе при 1200 °С, в – после восстановления в водороде при 800 °С (без

предварительного отжига на воздухе), г – после восстановления в водороде при 800 °С (с предварительным отжигом на воздухе). Растровая электронная микроскопия

После восстановления NiO/YSZ пленки в водороде (800 °С, 2 часа) без предварительного отжига в воздушной атмосфере, происходит сегрегация Ni с образованием массивных его агломератов на поверхности (рисунок 3.12в). Аналогичная ситуация наблюдалась в предыдущем разделе на рисунке 3.4в. Однако предварительный отжиг при температуре 1200 °С в воздушной атмосфере, о котором в предыдущем разделе упоминалось как о средстве решения проблемы агломерации Ni, действительно позволяет стабилизировать структуру анода. Поверхность пленки после восстановления приобретает нанопористую структуру без Ni агломератов (рисунок 3.12г).

Однородность распределения химических элементов на поверхности Ni/YSZ слоев была исследована методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. На рисунке 3.13 представлены карты распределения химических элементов на поверхности Ni/YSZ пленки, прошедшей отжиг на воздухе с последующим восстановлением в водороде.

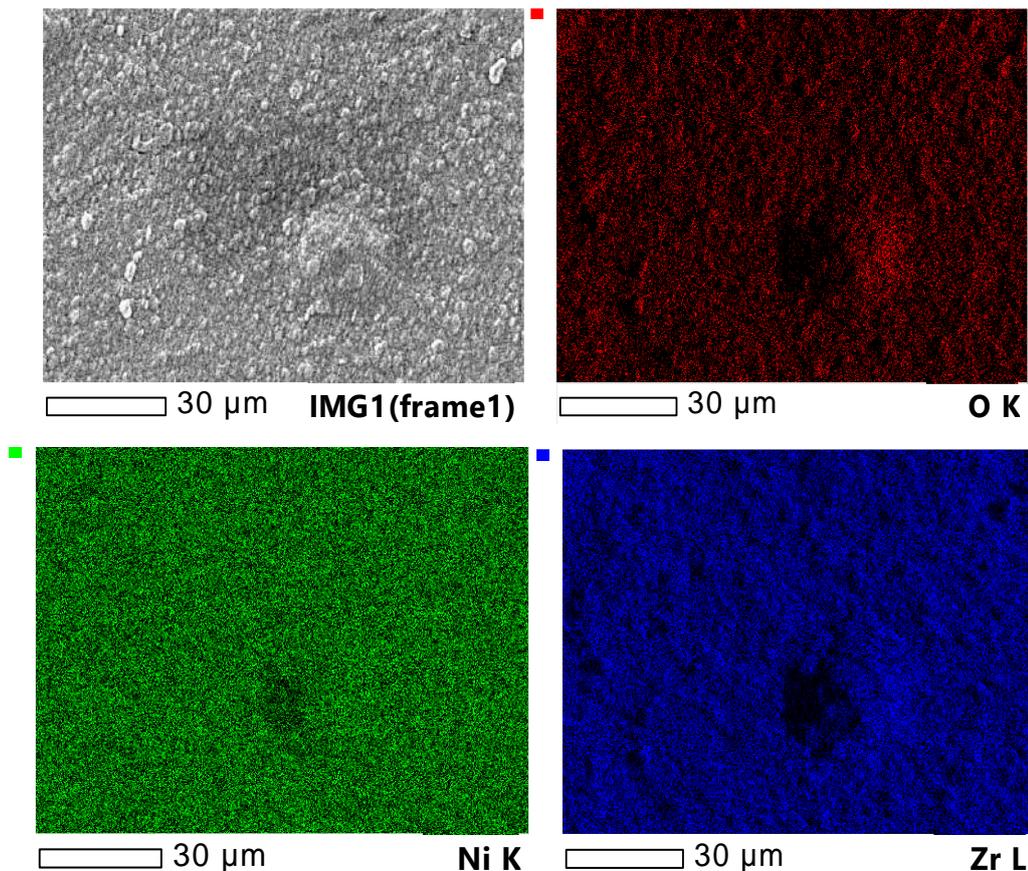


Рисунок 3.13 – Изображение во вторичных электронах поверхности восстановленного в водороде Ni/YSZ слоя и карты распределения химических элементов на этом участке: O, Ni, Zr

Состав пленки: Ni – 31,11 ат. %, Zr – 11,04 ат. %, Y – 3,73 ат. %, O – 54,12 ат. %. Видно, что агломераты никеля на поверхности пленки отсутствуют, а образующие пленку элементы однородно распределены по ее поверхности. Это еще раз подтверждает необходимость отжига пленок NiO/YSZ после магнетронного осаждения, в результате которого не только улучшается кристалличность пленок, но и устраняется рост Ni агломератов. Хотя долговременная стабильность структуры анодных слоев, формируемых магнетронным осаждением, в условиях работы ТОТЭ (1000 часов и более) требует отдельного изучения.

Морфология поверхности пленок NiO/YSZ на анодной подложке также была исследована методом атомно-силовой микроскопии. На рисунке 3.14 приведены изображения поверхности пленки NiO/YSZ (50 об. % NiO) толщиной 1,5 мкм после различных видов термообработки.

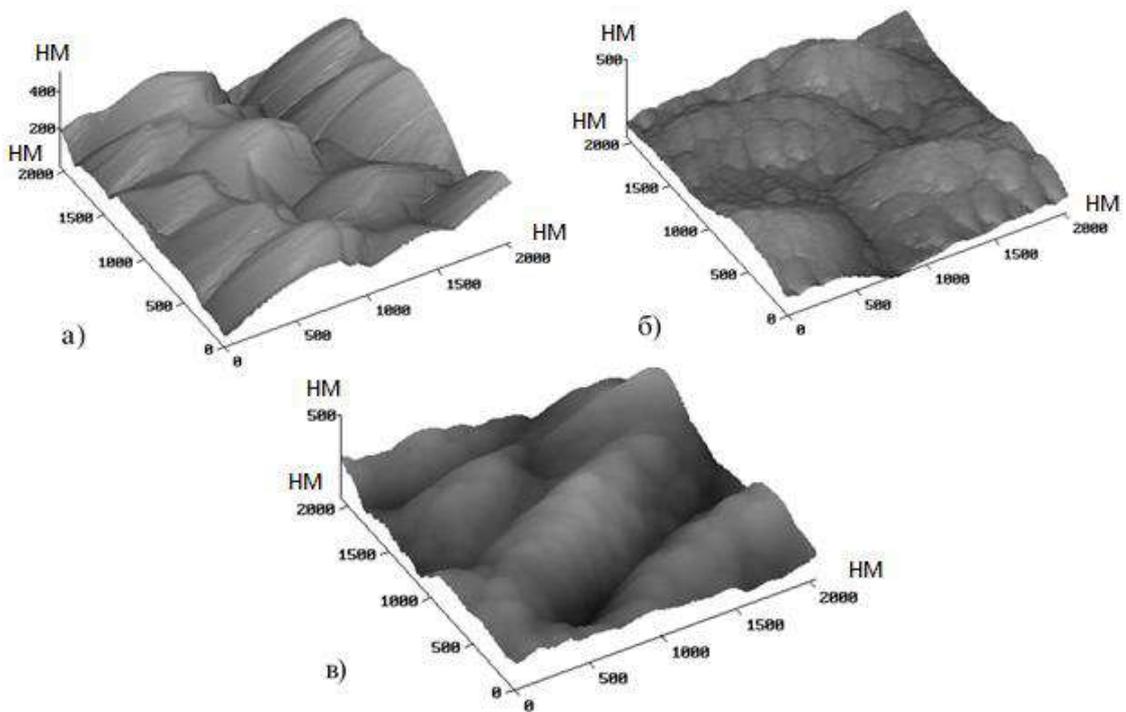


Рисунок 3.14 – АСМ изображения поверхности NiO/YSZ пленки (50 об. % NiO): а – после осаждения, б – после отжига на воздухе при 1200 °С, в – после восстановления в водороде при 800 °С (с предварительным отжигом на воздухе)

Эти данные согласуются с результатами электронной микроскопии. Непосредственно после осаждения пленка состоит из гранул микронного размера, что соответствует размеру гранул подложки, которая и задает морфологию поверхности пленки. Среднеквадратичная шероховатость  $R_q$  пленки на участке размером  $2 \times 2$  мкм равна 58 нм. После отжига на воздухе при температуре 1200 °С отчетливо проявляются субзерна, из которых состоят микронного размера кристаллиты пленки. Данные субзерна имеют размер около 100–200 нм. Шероховатость

$R_q$  пленки уменьшается до 48 нм. После восстановления в водороде при 800 °С на поверхности пленки появляются каналы шириной около 200 нм, необходимые для транспортировки газа (топлива) к местам прохождения химической реакции.

На рисунке 3.15 представлены изображения поперечного сечения топливных элементов с YSZ электролитом, нанесенным методом магнетронного распыления и анодным функциональным слоем с разным содержанием NiO. Изображения сделаны после испытаний топливных элементов, поэтому анод в восстановленном состоянии.

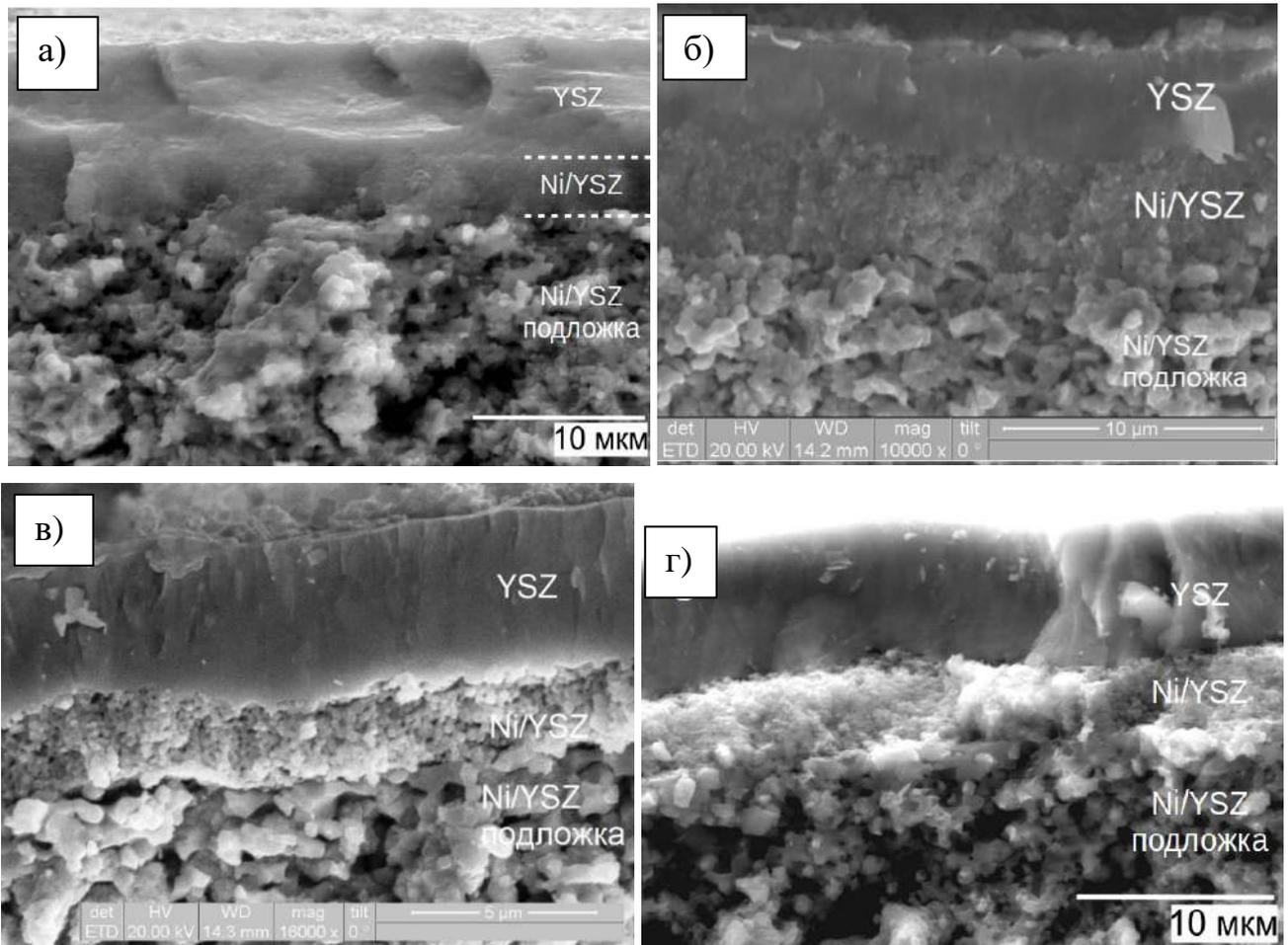


Рисунок 3.15 – Скол топливных элементов с анодным функциональным слоем Ni/YSZ и YSZ электролитом: а – 16 об. % NiO; б – 47 об. % NiO; в – 51 об. % NiO, г – 60 об. % NiO в NiO/YSZ слое. Анод в восстановленном состоянии

Из рисунков видно, что анодные функциональные слои после восстановления в водороде приобретают нанопористую структуру в отличие от микропористой структуры анодной подложки. Так как образование пор в основном связано с уменьшением объема занимаемого Ni гранулами после восстановления гранул NiO водородом, то степень пористости анодного слоя можно контролировать содержанием в нем NiO фазы. Видно, что анодный слой ячейки с низким

содержанием NiO (16 об. %) имеет существенно меньшую пористость и практически не отличим от плотного электролита. Отслаивания сформированного анодного слоя от подложки и от электролита после испытаний не наблюдалось, что говорит о хорошей адгезии между ними. В принципе это не удивительно поскольку все указанные слои обладают хорошим сродством друг к другу, т.к. содержат в себе один и тот же оксид (YSZ). При этом LSCF/GDC катод, который использовался для испытаний ТЭ на рисунке 3.15 отсутствует. Это связано с отслоением катода после испытаний вследствие недостаточной температуры спекания катода, которая в данных экспериментах соответствовала максимальной рабочей температуре ТЭ, т.е. 800 °С.

Для того чтобы оценить влияние формируемого функционального слоя анода на характеристики реальных топливных элементов были испытаны следующие ТЭ в диапазоне температур от 500 до 800 °С:

- ТЭ № 1 без анодного функционального слоя, наносимого магнетронным распылением;
- ТЭ № 2 с функциональным анодным слоем (NiO 16 об. %) толщиной 3 мкм;
- ТЭ № 3 с функциональным анодным слоем (NiO 60 об. %) толщиной 3 мкм.

Топливные элементы № 1–3 имели одинаковый слой 8YSZ электролита толщиной около 5 мкм, осажденный методом реактивного магнетронного распыления. Однослойный катод топливных элементов формировался из LSCF/GDC (50/50 масс. %) пасты методом трафаретной печати через сетку с диаметром нити 140 мкм. Катод спекался во время работы топливного элемента при температуре 800 °С.

На рисунке 3.16 показана зависимость максимальной плотности мощности топливных элементов № 1–3 от температуры. Видно, что с уменьшением температуры мощность всех топливных элементов уменьшается, так как увеличиваются как омические, так и поляризационные потери во всех слоях ТЭ.

Для ТЭ № 3 плотность мощности во всем диапазоне температур превышает значения для ТЭ без анодного слоя, наносимого магнетронным распылением. Это говорит о том, что формирование наноструктурированного анодного слоя действительно позволяет снизить поляризационные потери на аноде, поскольку электролит и катод у исследуемых элементов одинаковы. При снижении температуры рост омических потерь в электролите и поляризационных потерь на катоде настолько значителен, что эффект, производимый дополнительным анодным слоем, становится менее заметен. Можно предположить, что при низких температурах эффект наноструктурированного анода будет существенен только при использовании электролита на основе оксида церия ( $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ ), который используется в низко- и среднетемпературных ТОТЭ и обладает более высокой ионной проводимостью по сравнению с YSZ.

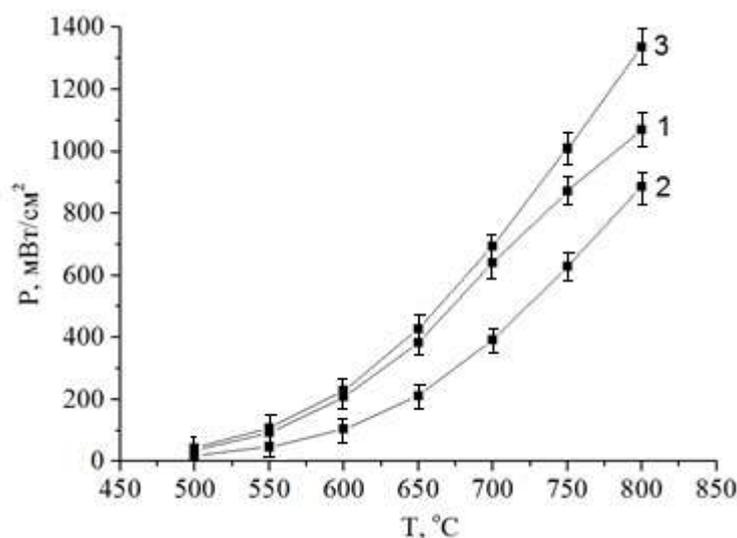


Рисунок 3.16 – Зависимость максимальной плотности мощности топливных элементов от температуры: 1 - NiO/YSZ анод | YSZ электролит | LSCF/GDC катод; 2 - NiO/YSZ анод | анодный функциональный слой с содержанием NiO 16 об.% | YSZ электролит | LSCF/GDC катод; 3 - NiO/YSZ анод | анодный функциональный слой с содержанием NiO 60 об.% | YSZ электролит | LSCF/GDC катод

Плотность мощности ТЭ № 2 с 16 об. % NiO в функциональном анодном слое заметно ниже, чем у ТЭ без наноструктурированного анодного слоя. Это значит, что формирование анодного слоя с содержанием Ni меньше перколяционного порога (~33 %) эквивалентно увеличению толщины электролита и ведет к росту омических потерь в ТЭ. Для ТЭ № 3 величина ASR (эквивалентного удельного электрического сопротивления), измеряемого на линейном участке вольтамперной характеристики, при температуре 800 °C равнялась 0,21 Ом·см<sup>2</sup>, в то время как для ТЭ № 2 значение ASR в полтора раза больше и равнялось 0,3 Ом·см<sup>2</sup>.

При температуре 800 °C дополнительный анодный слой позволяет увеличить максимальную плотность мощность с 1070 до 1380 мВт/см<sup>2</sup>, т.е. примерно на 25 % (рисунок 3.17 а). При температуре 500 °C увеличение мощности составляет около 15 % (рисунок 3.17б). Напряжение разомкнутой цепи всех топливных элементов было не менее 1,1 В и не снижалось на протяжении 24 часов испытаний, что говорит о газонепроницаемости нанесенного YSZ электролита.

Причина увеличения плотности мощности ТЭ с функциональным анодным слоем, по-видимому, заключается как в увеличении площади трехфазной границы, на которой происходит реакция окисления водорода, так и в увеличении площади контакта между электролитом и нанопористым анодным слоем.

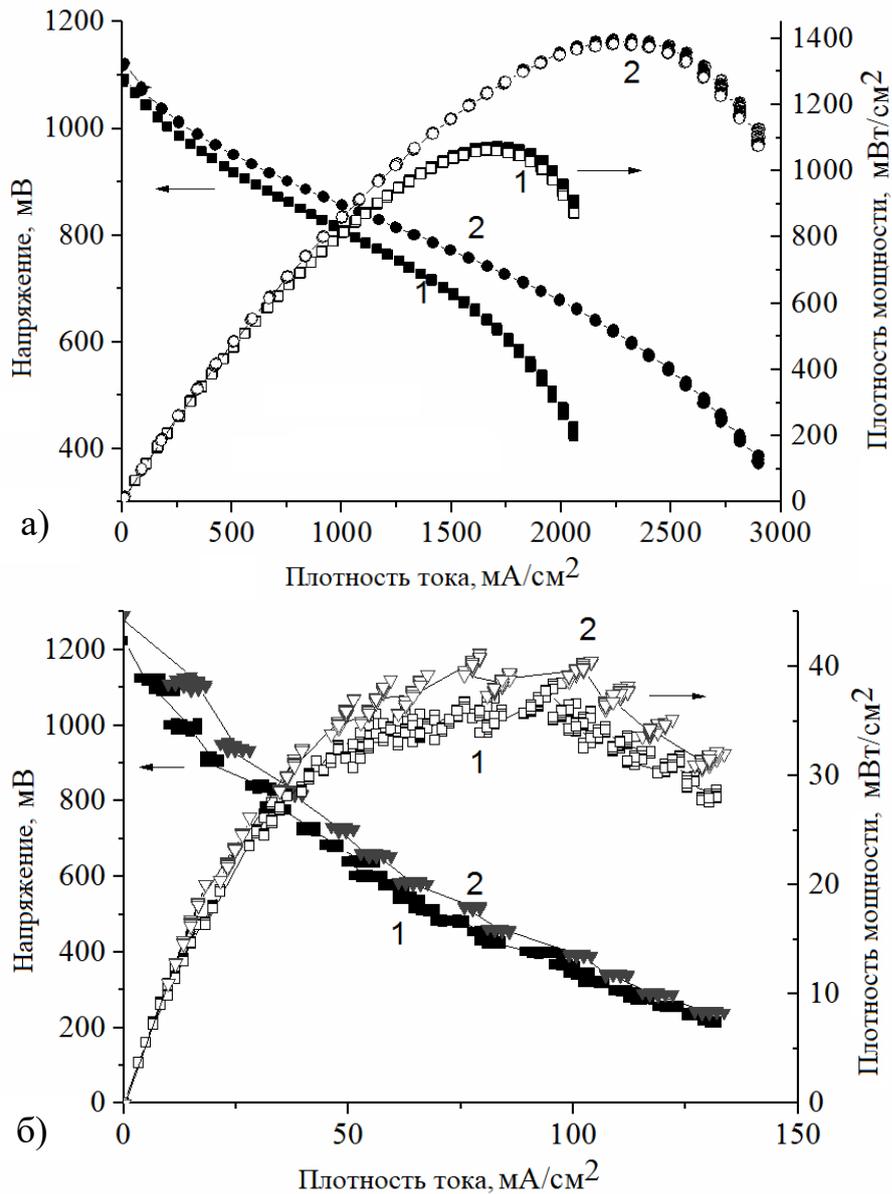


Рисунок 3.17 – Вольтамперные и мощностные характеристики топливных элементов без функционального NiO/YSZ анодного слоя (1) и с функциональным анодным слоем (60 об. % NiO) (2) при температурах 800 °C (а) и 500 °C (б)

На рисунке 3.18 приведены увеличенные изображения границы «анод/электролит» для ТЭ №1 и №3. Очевидно, что нанопористый анод будет иметь больше точек соприкосновения с электролитом, чем микропористый.

Для определения оптимальной толщины функционального слоя NiO/YSZ были изготовлены и испытаны топливные элементы со слоем NiO/YSZ разной толщины и одинаковым содержанием оксида никеля (50 об. %) (рисунок 3.19). YSZ электролит (толщиной 5 мкм) и LSCF/GDC катод у данных ТЭ были одинаковы.

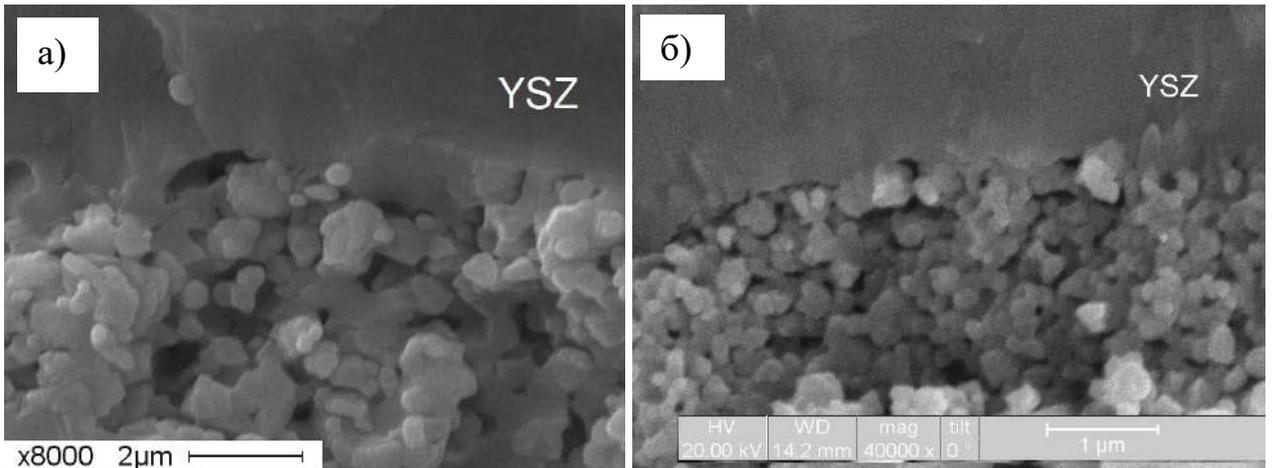


Рисунок 3.18 – Изображения границы между несущим Ni/YSZ анодом (а) и анодным функциональным слоем Ni/YSZ (б) и электролитом

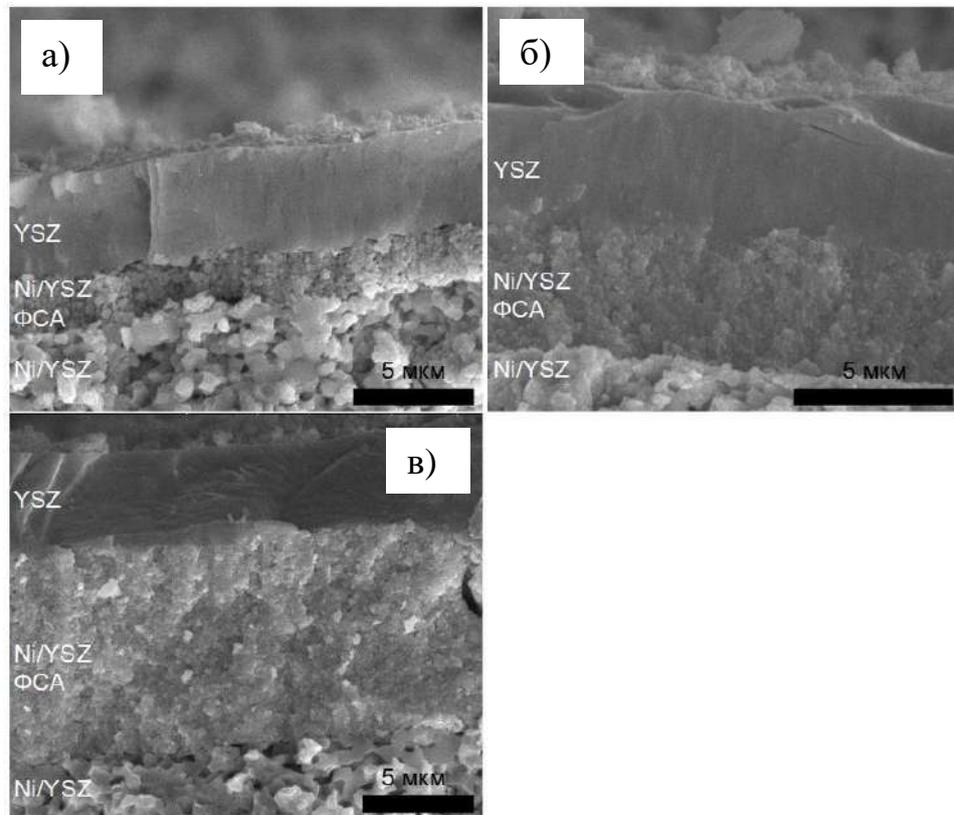


Рисунок 3.19 – Изображения поперечного излома ТЭ с функциональным слоем NiO/YSZ различной толщины: (а) ~2 мкм; (б) ~5 мкм; (в) ~10 мкм. Снимки сделаны после испытания ТЭ (аноды восстановлены)

Вольтамперные характеристики топливных элементов с функциональным слоем NiO/YSZ нескольких толщин (от 1,3 до 10 мкм), измеренные при температуре 700 °С, представлены на рисунке 3.20 [235].

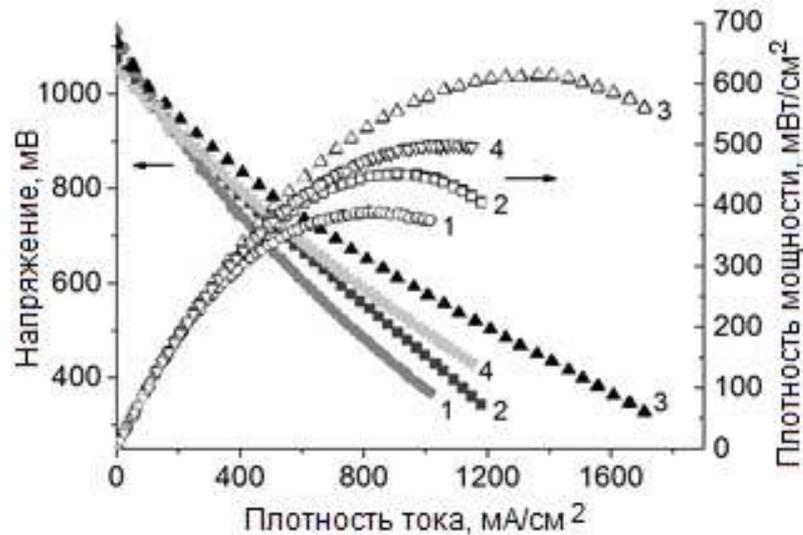


Рисунок 3.20 – Вольтамперные и мощностные характеристики топливных элементов с функциональным анодным слоем NiO/YSZ (NiO 50 об. %) различной толщины: 1 – 1,3 мкм, 2 – 2 мкм, 3 – 5 мкм, 4 – 10 мкм. Температура 700 °С

Оптимальной для получения максимальной плотности мощности, является толщина анодного слоя около 5 мкм. При большей толщине нанопористого слоя анода возможно увеличение диффузионных потерь в топливном элементе вследствие малых размеров газотранспортных каналов. При малой толщине (1–2 мкм) анодного слоя площадь трехфазной границы «анод-газ-электролит» увеличивается несущественно и не дает значительного прироста мощности.

Известно, что изменение объема никельсодержащих анодов в процессе восстановления и повторного окисления может быть губительно для топливной элемента из-за растягивающих напряжений, возникающих в электролите, которые могут привести либо к отслоению электролита, либо к его растрескиванию. Особенно это касается конструкции ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции с тонкопленочным электролитом [236]. Поэтому ТЭ с функциональным анодным слоем NiO/YSZ (NiO 36 об. %) был подвергнут испытанию на стойкость к редокс-циклированию. Для этого при температуре 750 °С на 10–20 мин прекращалась подача  $H_2$  в анодную полость. За это время напряжение разомкнутой цепи снижалось примерно до 0,7 В, что может говорить о неполном окислении анода. После этого возобновлялась подача  $H_2$  с расходом 75 мл/мин и через 10–20 мин отключение водорода повторялось. На протяжении всего эксперимента расход воздуха был постоянным (375 мл/мин) и фиксировалось изменение НРЦ. График изменения НРЦ в процессе редокс-циклирования показан на рисунке 3.21а [237].

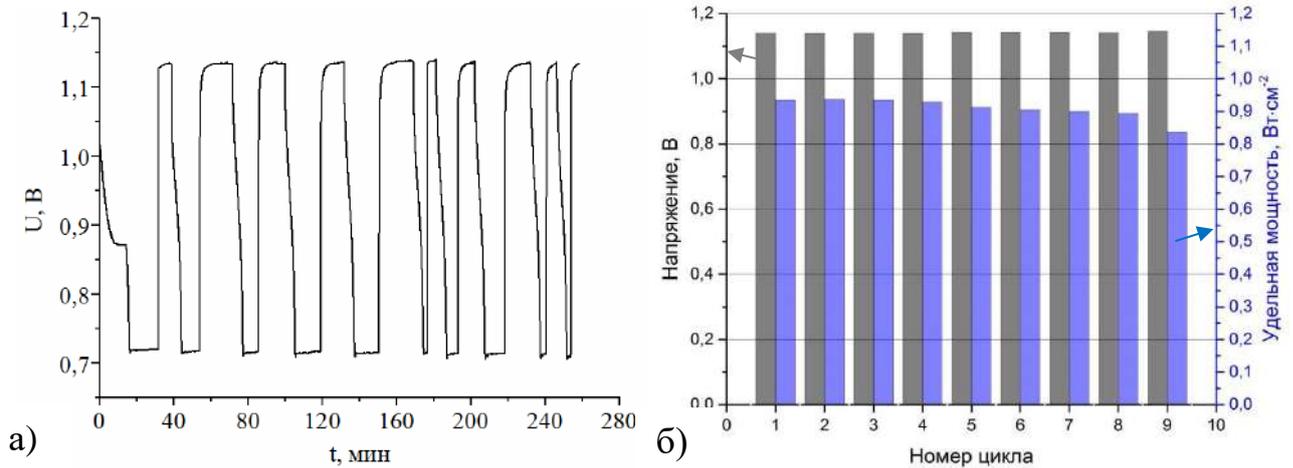


Рисунок 3.21 – График изменения НРЦ (а) и плотности мощности (б) в процессе редокс-циклирования ТЭ с анодным функциональным слоем NiO/YSZ (NiO 36 об. %) при температуре 750 °С

Видно, что после 10 циклов восстановления/окисления напряжение разомкнутой цепи ячейки не уменьшилось. Это говорит о том, что газонепроницаемость тонкопленочного YSZ электролита не ухудшилась. Плотность мощности, значение которой до редокс-циклирования составляло 910 мВт/см<sup>2</sup>, не изменилась после трех редокс-цикл (рисунок 3.21б). Однако затем началось медленное снижение плотности мощности и после 10 редокс-циклов она уменьшилась до 840 мВт/см<sup>2</sup>, т.е. примерно на 8 %. В данном случае наблюдалось меньшее снижение мощности после пяти редокс-циклов, чем в эксперименте с анодным слоем, нанесенным на несущий YSZ электролит (рисунок 3.8). Скорее всего это объясняется предварительным отжигом слоя NiO/YSZ, который проводился в экспериментах с ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции и который способствовал укреплению YSZ матрицы, препятствующей агломерации гранул Ni. Однако следует учитывать, что в первом эксперименте проводилось полное окисление анода, а во втором – частичное. Эттлер и др. [238] показали, что основными факторами, влияющими на стабильность анодов в процессе редокс-циклирования, являются степень повторного окисления, однородность окисления анода и температура, при которой происходит окисление.

Была исследована микроструктура анодного функционального слоя NiO/YSZ (NiO 36 об. %) до и после редокс-циклирования. На рисунке 3.22а и б показана микроструктура АФС после осаждения, отжига на воздухе и восстановления в водороде. Видно, что АФС имеет более плотную структуру чем анодная подложка и состоит из гранул размером 100–250 нм. После редокс-циклирования ТЭ нарушения целостности электролита не произошло, что согласуется с высокими значениями НРЦ ТЭ. Анодный функциональный слой визуально стал более пористым,

а размер его гранул находится в диапазоне 100–170 нм. Таким образом заметного укрупнения гранул не произошло.

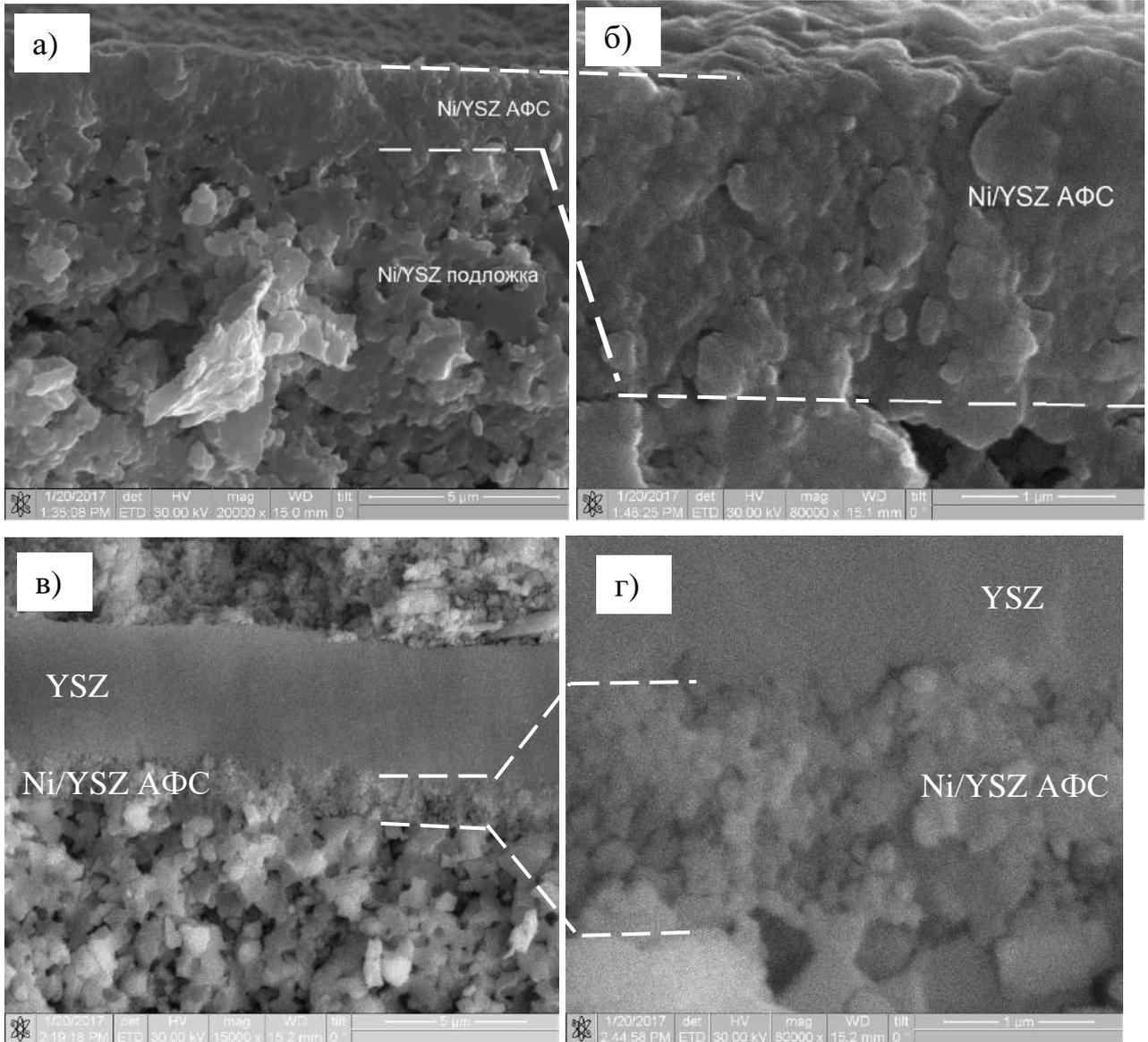


Рисунок 3.22 – Изображения поперечного излома образцов с функциональным слоем NiO/YSZ (NiO 36 об. %) до (а, б) и после (в, г) редокс-циклирования. Аноды восстановлены

### 3.3 Формирование NiO/GDC анодного функционального слоя для ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции

Для определения границ металлического, переходного и оксидного режимов работы магнетронов были измерены зависимости напряжения разряда  $U_d$  Ni и Ce/Gd магнетронов от расхода кислорода (рисунок 3.23). Гистерезисные кривые были получены при постоянном расходе Ar (30 мл/мин) и мощностях разряда Ce/Gd и Ni магнетронов 1000 Вт и 700 Вт соответственно. В металлическом режиме распыления наблюдается уменьшение разрядного

напряжения Ce/Gd магнетрона, в то время как  $U_d$  Ni магнетрона увеличивается. В переходном режиме распыления у обоих магнетронов происходит резкое уменьшение  $U_d$ , но у Ce/Gd магнетрона после резкого спада начинается медленное увеличение  $U_d$ . В оксидном режиме напряжение разряда обоих магнетронов практически не меняется вследствие того, что почти вся поверхность мишени покрыта оксидной пленкой.

Далее в экспериментах осаждение слоев NiO/GDC проводили в оксидном режиме ( $Q_{O_2} = 32$  мл/мин), в котором скорость осаждения минимальна, но состав близок к стехиометрическому и режим осаждения имеет хорошую воспроизводимость. В слоях, полученных при мощности Ni магнетрона 600, 700 и 800 Вт, содержание Ni составляло 23, 34 и 40 ат. %, соответственно.

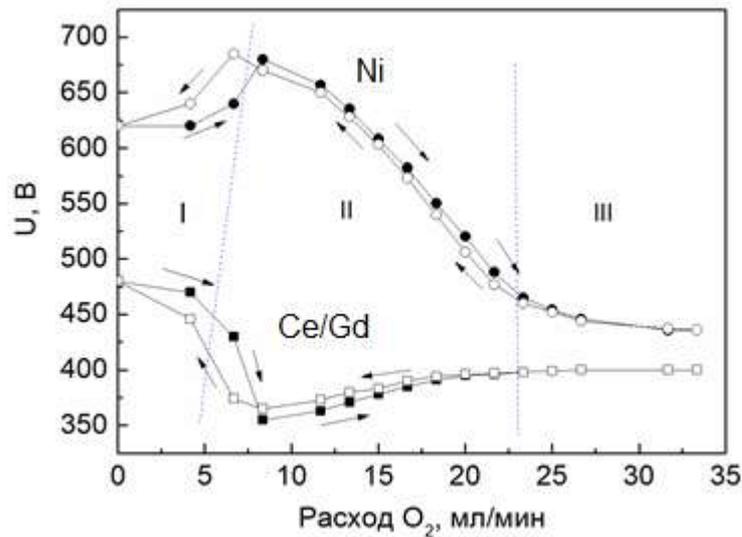


Рисунок 3.23 – Зависимости разрядного напряжения Ni и Ce/Gd магнетронов от расхода кислорода. Стрелки указывают на увеличение и уменьшение расхода кислорода.

I – металлический, II – переходный, III – оксидный режимы распыления

На рисунке 3.24 представлены рентгеновские дифрактограммы пленок NiO/GDC (Ni 34 ат. %), измеренные в геометрии скользящего пучка после осаждения и после отжига в воздушной атмосфере при температуре 600 и 900 °C. Пунктирными линиями на рисунке показаны положения рефлексов  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2$  с кубической кристаллической решеткой согласно PDF card № 04-002-6160. На дифрактограмме NiO/GDC слоя после осаждения присутствуют только рефлексы кубической фазы GDC. Оксид никеля, по-видимому, находится в аморфном состоянии. Рефлексы GDC смещены в сторону меньших углов  $2\theta$ , что свидетельствует о наличии сжимающих напряжений в пленке. После отжига при температуре 600 и 900 °C на дифрактограммах появляются рефлексы NiO, а рефлексы GDC смещаются в сторону стандартных значений. До отжига размер ОКР фазы GDC составлял 14 нм, а после отжига при температуре 900 °C данный параметр увеличился до 45 нм у GDC и 23 нм у NiO.

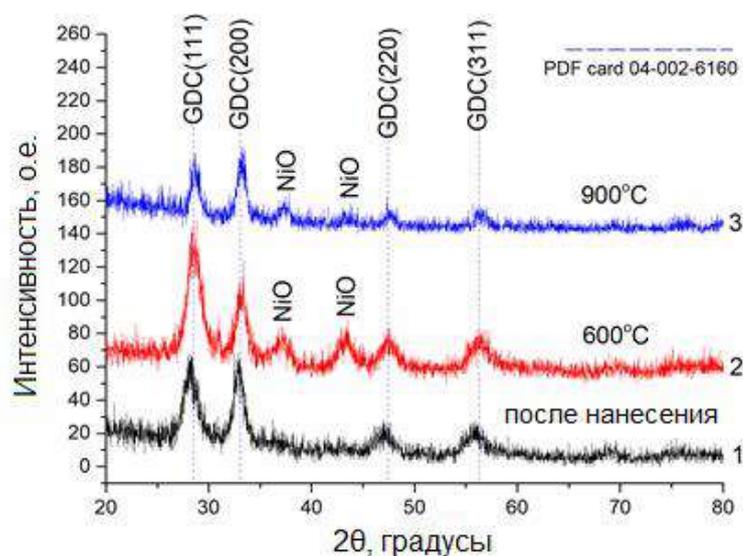


Рисунок 3.24 – Рентгеновские дифрактограммы пленок NiO/GDC (Ni 34 ат. %): 1 - после осаждения, 2 - после отжига при 600 °С, 3 - после отжига при 900 °С

На рисунке 3.25 представлены снимки поверхности пленок NiO/GDC после восстановления в водороде при температуре 600 °С.

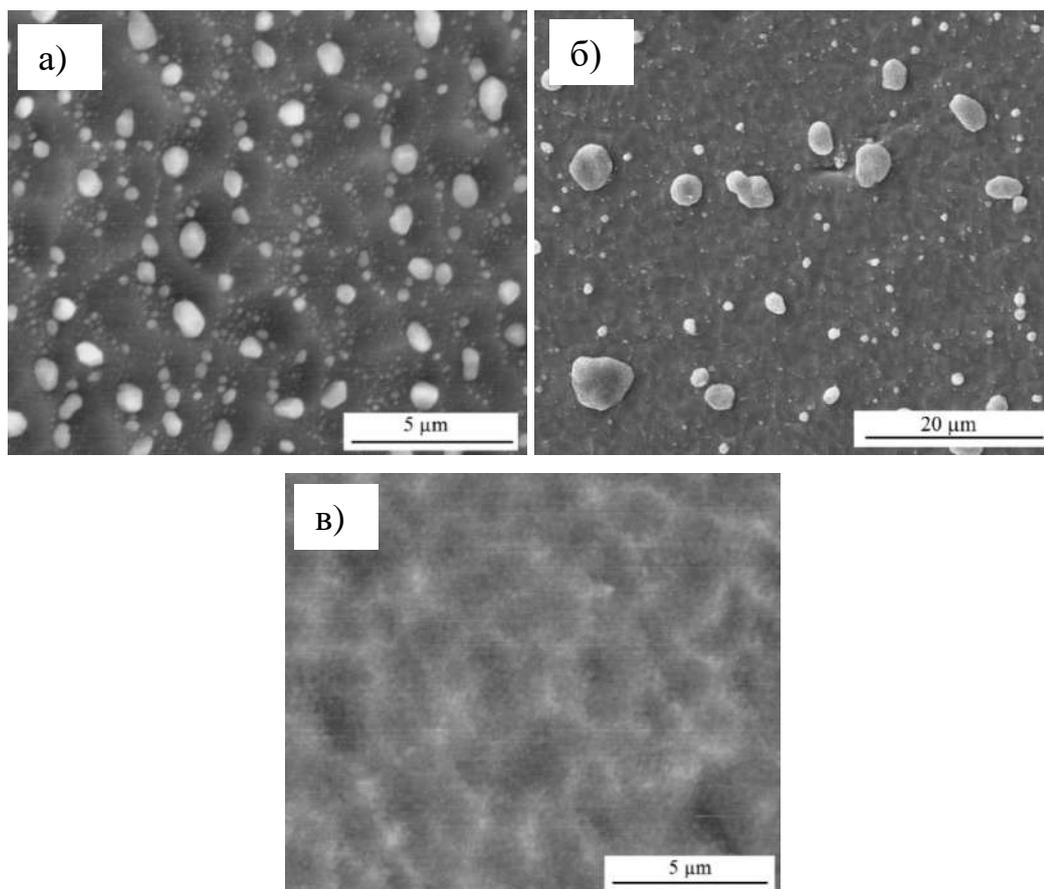


Рисунок 3.25 – Поверхность пленок NiO/GDC (Ni 34 ат. %) после восстановления в водороде при 600 °С с предварительным отжигом на воздухе при 600 °С (а), 900 °С (б) и 1200 °С (в)

Предварительно данные пленки были подвергнуты отжигу при 600, 900 и 1200 °С на воздухе. На рисунке 3.25а и б видны агломераты Ni, образовавшиеся в процессе восстановления NiO. Увеличение температуры предварительного отжига с 600 до 900 °С приводит к уменьшению их количества. Размер Ni агломератов у пленки NiO/GDC, отожженной при 600 °С, находится в диапазоне 0,2–0,8 мкм. При повышении температуры отжига до 900 °С размер Ni гранул увеличивается до 0,5–6 мкм. Агломерация Ni полностью отсутствовала в образце, отожженном при 1200 °С. Термообработка при этой температуре, как и в случае с NiO/YSZ пленками, увеличивает прочность матрицы из материала электролита, что предотвращает агломерацию Ni.

Анализ поперечного скола Ni/GDC слоя (рисунок 3.26) показал, что после восстановления в водороде слой приобретает мелкопористую структуру, состоящую из гранул размером 40–150 нм. В то же время GDC электролит сохраняет свою столбчатую структуру, сформированную в процессе осаждения [202].

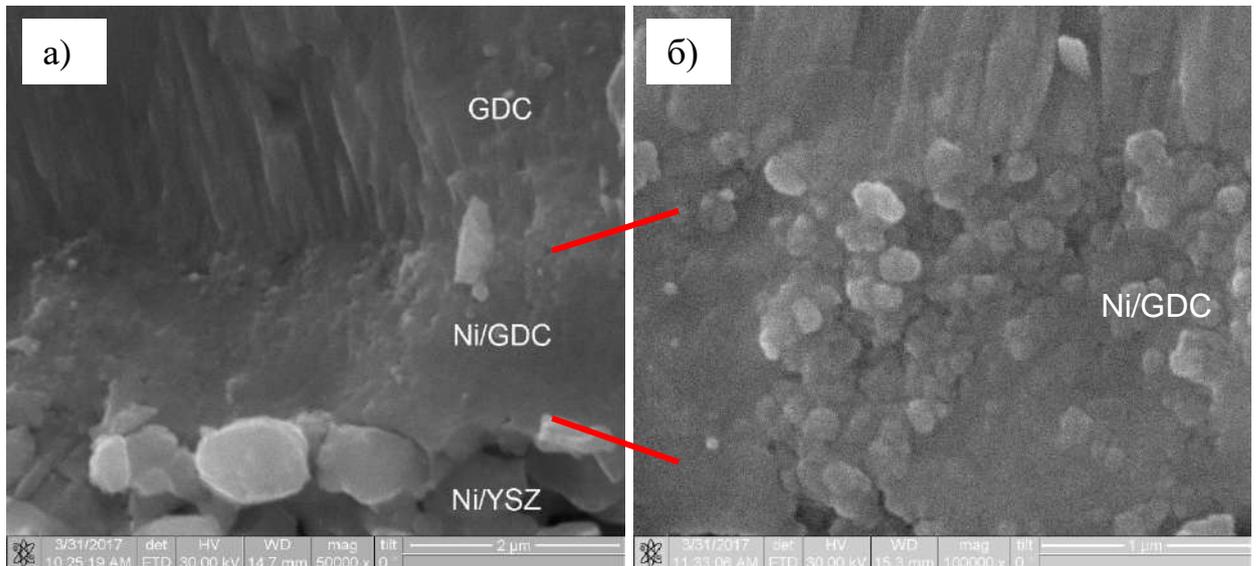


Рисунок 3.26 – СЭМ изображение поперечного скола (а) топливного элемента анод-поддерживающей конструкции с анодным функциональным слоем Ni/GDC (Ni 34 ат. %), GDC электролитом (снимок сделан после тестирования топливного элемента); увеличенное изображение слоя Ni/GDC (б)

На рисунке 3.27 приведено сравнение вольтамперных характеристик топливных элементов анод-поддерживающей конструкции (анод NiO/YSZ фирмы SOFCMAN) с GDC электролитом толщиной 4 мкм, LSCF/GDC катодом, которые отличаются наличием и отсутствием тонкого (толщиной 1,8 мкм) NiO/GDC слоя между анодом и электролитом. После нанесения слои NiO/GDC и GDC подвергались отжигу в воздушной атмосфере при температуре 1200 °С. Измерение вольтамперных характеристик проводилось при температурах от 400 до 600 °С.

Значения НРЦ топливного элемента без NiO/GDC АФС составили 1,134, 0,920, и 0,811 В при температуре 400, 500 и 600 °С, соответственно. Восстановление оксида церия (переход между валентными состояниями  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ ) в атмосфере водорода увеличивает электронную проводимость электролита, что снижает напряжение разомкнутой цепи элемента. Однако при температуре ниже 500 °С электронная проводимость GDC становится незначительной, и НРЦ достигает высоких значений, сравнимых с YSZ электролитом. Максимальная плотность мощности топливного элемента без АФС составила 25, 125 и 305 мВт/см<sup>2</sup> при температурах 400, 500 и 600 °С, соответственно. В то же время НРЦ и максимальная плотность мощность топливного элемента с NiO/GDC АФС составили 1,037, 0,940, 0,861 В и 40, 200, 460 мВт/см<sup>2</sup> при температуре 400, 500 и 600 °С, соответственно. Таким образом, плотность мощности за счет формирования АФС увеличивается в 1,5–1,6 раза в зависимости от температуры.

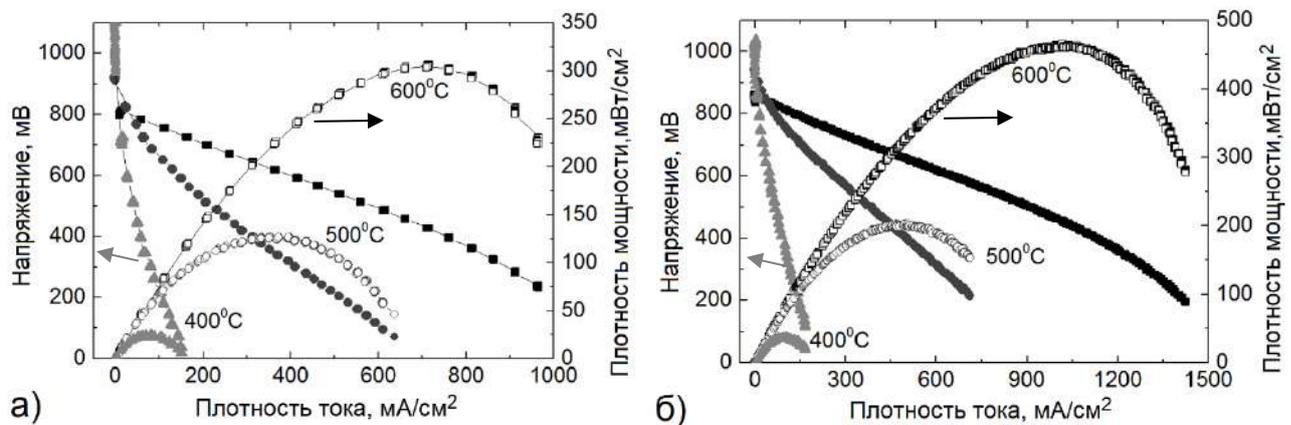


Рисунок 3.27 – Вольтамперные и мощностные характеристики ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции с GDC электролитом и LSCF/GDC катодом: а – без АФС, б – с NiO/GDC (Ni 40 ат. %) АФС. Расход  $\text{H}_2$  - 30 мл/мин, расход воздуха - 300 мл/мин

Введение в структуру ТОТЭ АФС приводит к снижению эквивалентного удельного сопротивления (ASR), определяемого по наклону линейной части ВАХ, с 0,54 до 0,38  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  при температуре 600 °С. Уменьшение ASR связано с уменьшением анодной поляризации, поскольку АФС не влияет на катодную поляризацию и сопротивление электролита.

Топливный элемент с NiO/GDC (Ni 40 ат. %) АФС был протестирован на стойкость к окислительно-восстановительному циклированию при температуре 600 °С. Было проведено десять окислительно-восстановительных циклов путем резкого прекращения подачи  $\text{H}_2$  на срок длительностью 45 мин. Затем подача водорода в анодную полость возобновлялась и проводилось восстановление анода в течение 30 мин. После прекращения подачи водорода происходило окисление анода за счет проникновения атмосферного воздуха в анодную полость. Во время повторного окисления напряжение разомкнутой цепи ТЭ снижалось до 0,1 В. Поток воздуха на

катод не прерывался во время эксперимента. После восстановления анода измерялась ВАХ, для того чтобы определить степень деградации, вызванной окислительно-восстановительным циклированием. Рисунок 3.28 показывает, что напряжение разомкнутой цепи оставалось постоянным (0,8–0,82 В), а плотность мощности снизилась на 10 % после 10 окислительно-восстановительных циклов. Стабильные значения НРЦ свидетельствуют об отсутствии разрушения тонкопленочного электролита в процессе редокс-циклирования.

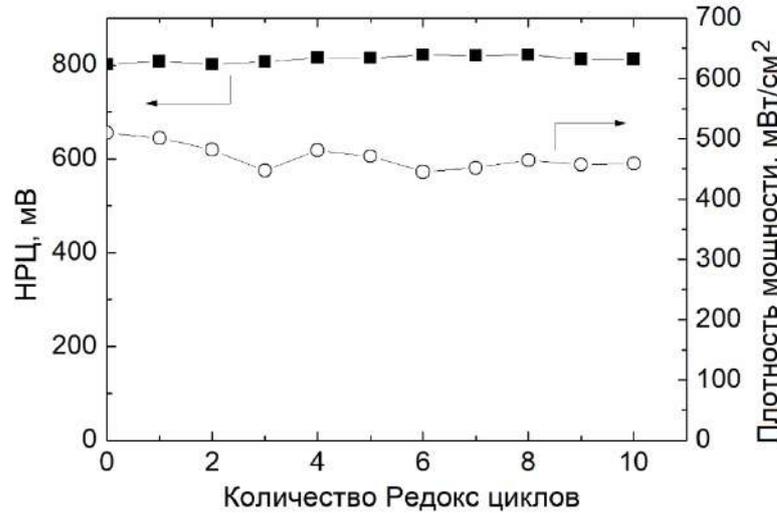


Рисунок 3.28 – Напряжение разомкнутой цепи и плотность мощности ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции с NiO/GDC (Ni 40 ат. %) АФС и электролитом GDC в процессе окислительно-восстановительного циклирования при 600 °С.

Относительно небольшое снижение мощности, наблюдаемое несмотря на полное окисление анода во время редокс-циклирования, свидетельствует об отсутствии массивной агломерации гранул Ni. Однако долгосрочная стабильность структуры функционального слоя NiO/GDC должна быть изучена дополнительно.

Следует учитывать, что при практическом применении ТОТЭ событие повторного окисления анода рассматривается как своего рода аварийная ситуация. В этом смысле окислительно-восстановительная стабильность анодных слоев, сформированных методом магнетронного распыления, является удовлетворительной.

### Выводы по главе 3

1. Определены режимы совместного магнетронного распыления Ni и Zr/Y мишеней в атмосфере Ar и O<sub>2</sub> для формирования слоев NiO/YSZ анода на подложках YSZ электролита. Показано, что, регулируя мощность Ni магнетрона и расход кислорода можно изменять содержание NiO в анодном слое. При оптимальных условиях осаждения (соотношении расходов

аргона к кислороду 3:1, мощности разряда Ni и ZrY магнетронов 0,7 и 1,25 кВт, соответственно) на подложке формируется NiO/YSZ пленка, которая после восстановления в водороде имеет пористую мелкозернистую структуру с размером пор и гранул около 50 нм и объемным содержанием Ni ~50 %. Исследование микроструктуры восстановленных в водороде при 800 °C Ni/YSZ пленок показало, что на их поверхности наблюдаются массивные Ni агломераты и даже при небольшом содержании Ni (7 об. %) прочности YSZ матрицы не хватает для предотвращения агломерации частиц Ni. Тем не менее сравнительные испытания топливных элементов с несущим YSZ электролитом показали, что при использовании NiO/YSZ анода, нанесенного методом магнетронного распыления, генерируемая плотность мощности (210 мВт/см<sup>2</sup> при температуре 800 °C) в 2 раза превышает значения, полученные при использовании NiO/YSZ анода, сформированного традиционным методом окрашивания и высокотемпературного спекания. Это связано с более развитой трехфазной границей у нанокompозитного анода. Исследование стойкости к редокс-циклированию анода, осажденного методом магнетронного распыления, показало снижение на 12 % мощности, генерируемой топливным элементом после пятого редокс-цикла, что может быть обусловлено процессом агломерации Ni гранул.

2. Показана возможность снижения поляризационных потерь на аноде ТОТЭ путем нанесения методом реактивного магнетронного распыления наноструктурированного слоя NiO/YSZ между микропористым анодом и электролитом топливного элемента. Продемонстрирована эффективность предварительного отжига NiO/YSZ пленок в воздушной атмосфере при температуре 1200 °C для предотвращения агломерации гранул никеля в процессе последующего восстановления пленок в водороде. Формирование наноструктурированного NiO/YSZ анодного слоя позволяет увеличить максимальную мощность топливных элементов с несущим NiO/YSZ анодом, YSZ электролитом и LSCF/CGO катодом на 15–25 % в температурном диапазоне 500–800 °C. Оптимальной, для увеличения максимальной плотности мощности, является толщина анодного слоя около 4 мкм. Показано, что в процессе десятикратного восстановления и повторного неполного окисления анода с наноструктурированным функциональным слоем не происходит разрушения тонкопленочного электролита и снижения напряжения разомкнутой цепи топливного элемента, а плотность мощности снижается на 8 %.

3. Показана возможность снижения анодных поляризационных потерь в ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции с тонкопленочным GDC электролитом путем формирования тонкого (толщиной около 2 мкм) функционального слоя NiO/GDC между анодом и электролитом. Состав (содержание Ni) слоя NiO/GDC, наносимого реактивным распылением Ni и Ce/Gd мишеней, может легко контролироваться и изменяться путем регулирования мощности соответствующих магнетронов. Как и в случае с функциональными NiO/YSZ слоями, формируемыми методом реактивного магнетронного распыления, стабилизирующий отжиг на

воздухе при температуре 1200 °С позволяет устранить массивную агломерацию гранул никеля, которая наблюдается в процессе восстановления слоев NiO/GDC в водороде при рабочих температурах ТОТЭ. Формирование нанопористого NiO/GDC анодного слоя на поверхности микропористого NiO/YSZ анода позволяет увеличить максимальную плотность мощности топливных элементов с GDC электролитом и LSCF/CGO катодом в 1,5–1,6 раза в температурном диапазоне 400–600 °С по сравнению с топливным элементом без АФС. Тонкий слой NiO/GDC проявил хорошую стойкость к окислительно-восстановительному циклированию, поскольку после десяти окислительно-восстановительных циклов при 600 °С значения напряжения разомкнутой цепи топливного элемента с NiO/GDC АФС не изменилось, а плотность мощности уменьшилась на 10 %.

## **Глава 4 Формирование тонкопленочного электролита твердооксидных топливных элементов**

В настоящей главе исследуется процесс осаждения и характеристики (микроструктура, фазовый состав, остаточные механические напряжения) однослойных и многослойных электролитов на основе YSZ и GDC, формируемых методом реактивного магнетронного распыления. Электрохимические характеристики слоев электролита исследовались в составе ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции. Представлены результаты испытания топливных элементов диаметром 20 мм и результаты, полученные при масштабировании метода нанесения электролита на аноды большей площади ( $50 \times 50 \text{ мм}^2$ ,  $100 \times 100 \text{ мм}^2$ ).

### **4.1 Формирование тонкопленочных YSZ и GDC электролитов комбинацией методов реактивного среднечастотного магнетронного распыления и электронно-пучковой обработки**

В данном разделе свойства тонкопленочного GDC электролита рассматриваются в сравнении с характеристиками YSZ электролита, который был получен аналогичным методом, т.е. реактивным среднечастотным магнетронным распылением одиночных Ce/Gd и Zr/Y мишеней с последующей электронно-пучковой обработкой. Электролит наносился на аноды фирмы SOFCMAN. Сравняются характеристики электролитов разной толщины для того, чтобы определить оптимальную толщину, которая с одной стороны минимальна и обеспечивает наименьшее омическое сопротивление, но с другой стороны обеспечивает необходимый уровень газонепроницаемости.

Для определения границ металлического, переходного и оксидного режимов работы магнетронов были измерены зависимости напряжения разряда Ce/Gd и Zr/Y магнетронов от расхода кислорода при постоянном расходе Ar (28 мл/мин) и мощности разряда (2 кВт). Зависимости имеют типичный гистерезисный характер (Рисунок 4.1).

При увеличении потока кислорода напряжение на мишени сначала немного увеличивается. При этом формируются оксидные пленки с сильным дефицитом кислорода, о чем говорит их низкая прозрачность в видимом диапазоне длин волн. При расходе кислорода около 12 мл/мин мишени напряжение разряда начинает уменьшаться. Это свидетельствует о переходном режиме работы, к которому получают оптически прозрачные пленки. Оксидный режим работы, когда мишени полностью «отравлены», т.е. покрыты оксидной пленкой, наблюдается при расходах кислорода около 30–40 мл/мин.

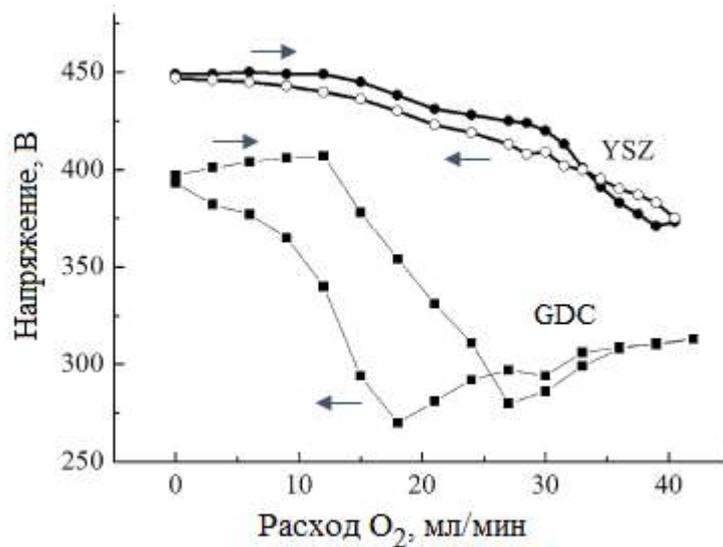


Рисунок 4.1 – Зависимости напряжения разряда Ce/Gd и Zr/Y магнетронов от расхода кислорода ( $Q_{O_2}$ ). Стрелками показано повышение и снижение расхода кислорода

В оксидном режиме распыления формируются стехиометрические пленки, но скорость их осаждения минимальна и может в несколько раз отличаться от наблюдаемой в переходном и металлическом режимах распыления. Оптимальной, с точки зрения скорости осаждения, является работа в переходном режиме, где осаждаются пленки с составом близким к стехиометрическому, но при достаточно высокой скорости. Недостатком этого режима является возможность самопроизвольного перехода разряда в металлический или оксидный режим работы, что приведет к осаждению пленки с отличной от заданной толщиной и стехиометрией по кислороду. Тем не менее, в этой части экспериментов пленки YSZ и GDC были получены в переходном режиме распыления при расходах кислорода 27 и 18 мл/мин соответственно. Скорость осаждения слоев YSZ и GDC в этом режиме на неподвижную подложку составляла 6,5 и 4 мкм/ч соответственно. После нанесения слои электролита подвергались импульсной электронно-пучковой обработке при плотности энергии пучка  $0,8 \text{ Дж/см}^2$  и количестве импульсов от 3 до 6.

Изображения микроструктуры поперечного излома и поверхности однослойного YSZ и GDC электролита толщиной около 3 мкм приведены на рисунке 4.2 [203]. Полученные электролиты имеют сплошную достаточно плотную и однородную структуру с хорошей адгезией к подложке.

Рентгеновские дифрактограммы слоев YSZ и GDC представлены на рисунке 4.3. Оба электролита обладают кубической кристаллической решеткой с преимущественной ориентацией (111). Согласно данным рентгеноструктурного анализа постоянная решетки  $a = 5,161 \text{ \AA}$  для YSZ и  $5,4157 \text{ \AA}$  для GDC. Эти значения близки к стандартным значениям для этих материалов,

которые согласно картам PDF 04-001-9395 и 04-002-6160 для YSZ и GDC с кубической структурой равны 5.138 и 5.417 Å соответственно. Средний размер области когерентного рассеяния у слоев YSZ и GDC равен 11 нм и 15 нм, соответственно. Микродеформации кристаллической решетки ( $\Delta d/d$ ) у слоев GDC равны  $3,0 \times 10^{-3}$ , что меньше, чем у YSZ ( $5,1 \times 10^{-3}$ ).

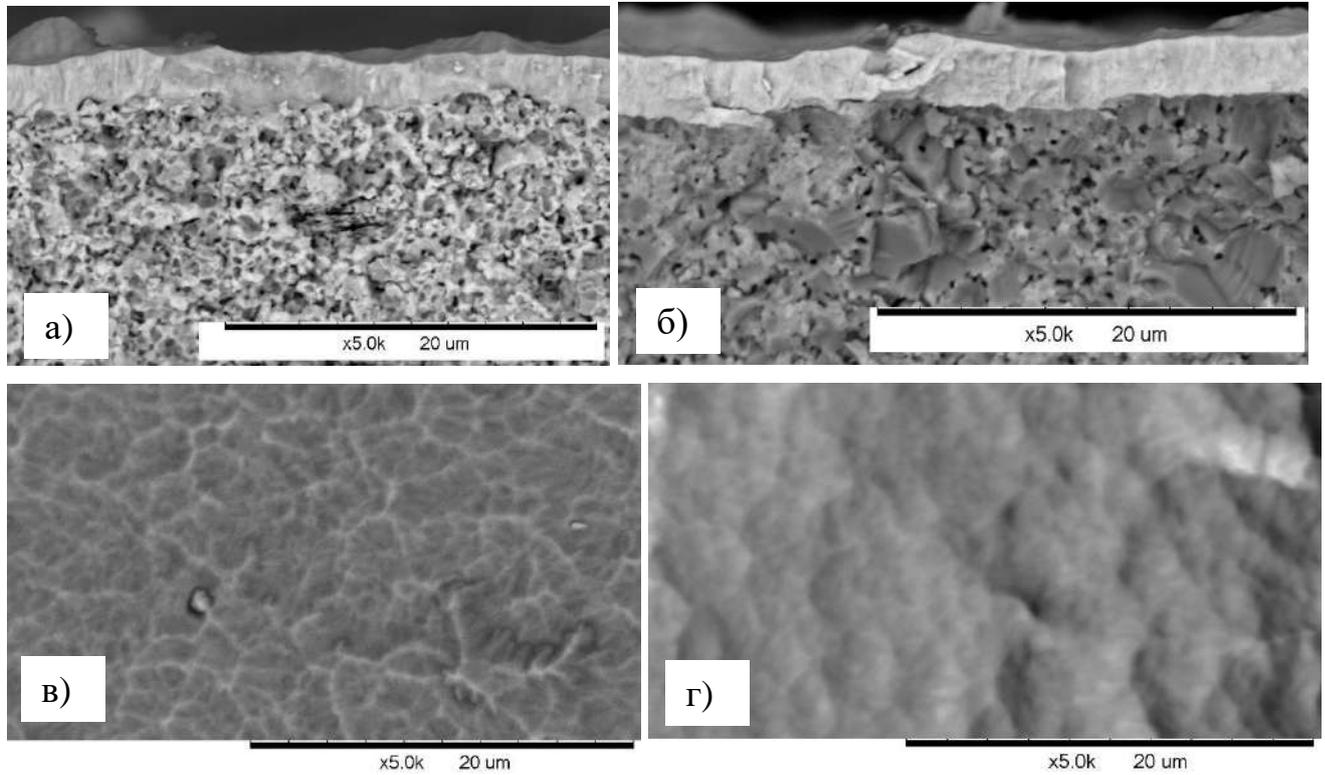


Рисунок 4.2 –Изображения микроструктуры поперечного излома и поверхности однослойного YSZ (а,в) и GDC (б,г) электролита на несущем NiO/YSZ аноде

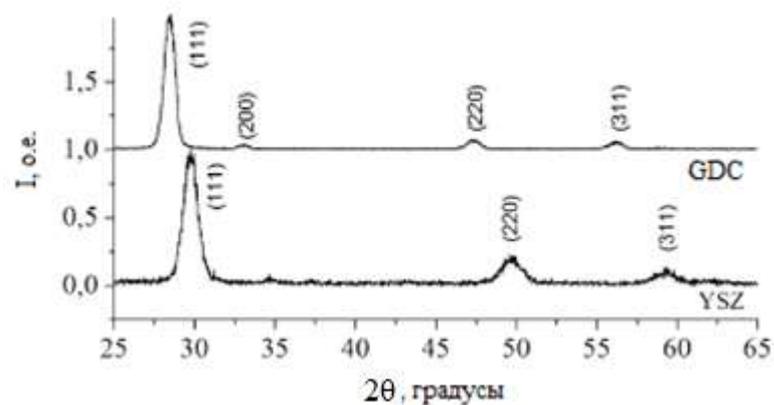


Рисунок 4.3 –Дифракционные картины слоев YSZ и GDC электролита

На Рамановском спектре (спектре комбинационного рассеяния) GDC слоя присутствует ярко выраженная полоса комбинационного рассеяния с центром на частоте  $464 \text{ см}^{-1}$ , характерная

для оптической моды  $F_{2g}$  решетки флюорита (рисунок 4.4). Данная мода описывает симметричные колебания атомов кислорода вблизи неподвижных катионов. Недопированный  $\text{CeO}_2$  имеет полосу комбинационного рассеяния на частоте  $465 \text{ см}^{-1}$ . Известно, что при допировании  $\text{CeO}_2$  редкоземельными элементами наблюдается сдвиг  $F_{2g}$  моды в область низких частот, обусловленный увеличением числа кислородных вакансий при допировании [239, 240]. Спектр пленки GDC, помимо отрицательного сдвига частоты, демонстрирует асимметричную форму с длинным низкочастотным хвостом и слабовыраженным плечом на частоте  $570 \text{ см}^{-1}$ . Похожая форма спектра наблюдалась для  $\text{CeO}_2$  допированного La, Pr, Gd в [240].

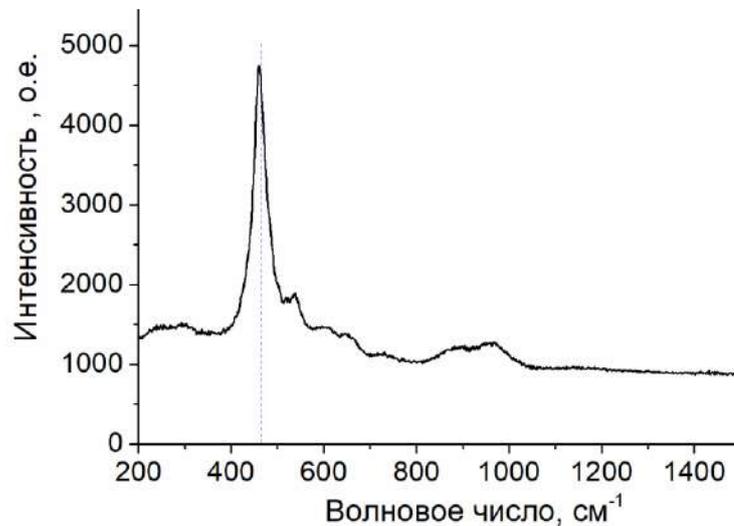


Рисунок 4.4 – Спектр Рамана слоя GDC электролита

Электрохимические характеристики топливных элементов (диаметр 20 мм, анод фирмы SOFCMAN, LSCF/GDC катод) с YSZ электролитом различной толщины были измерены в диапазоне температур от  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Вольтамперные и мощностные характеристики элементов, измеренные при температуре  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  приведены на рисунке 4.5.

Показано, что напряжение разомкнутой цепи топливных элементов зависит от толщины электролита и при толщине последнего 3–5 мкм оно близко к теоретическому и находится в диапазоне от 1,02 В до 1,1 В. Толщины электролита 1 и 2 мкм, по-видимому, не достаточно для формирования сплошного газонепроницаемого слоя, о чем свидетельствуют относительно низкие значения НРЦ: 0,86 и 0,92 В, соответственно. Максимальная плотность мощности ТЭ с толщиной электролита 3, 4 и 5 мкм близка по величине: 525, 580 и 550 мВт/см<sup>2</sup>, соответственно. Т.о. наибольшая мощность была получена для ТЭ с электролитом толщиной 4 мкм, несмотря на то что его НРЦ (1,02 В) наиболее далеко от теоретического. Кроме того, данный ТЭ продемонстрировал наименьшее эквивалентное удельное сопротивление ( $\text{ASR} = 0,38 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ), определенное на линейном участке ВАХ, в то время как для других ТЭ значения ASR находятся

в диапазоне от 0,40 до 0,46 Ом·см<sup>2</sup>. Вольтамперные и мощностные характеристики ТЭ с электролитом толщиной 4 мкм, измеренные при других рабочих температурах, приведены на рисунке 4.5б. При снижении температуры до 650 °С НРЦ ТЭ немного увеличилось до 1,04 В, а максимальная плотность мощности снизилась до 250 мВт/см<sup>2</sup>.

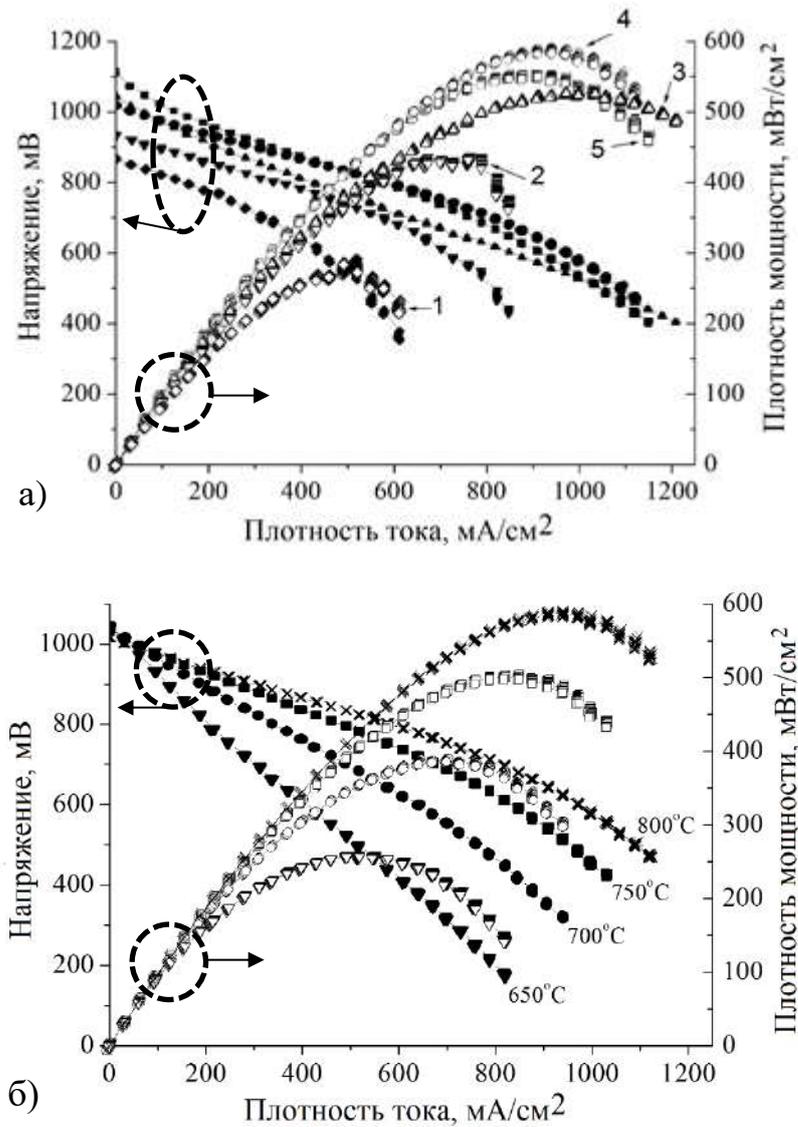


Рисунок 4.5 – Вольтамперные и мощностные характеристики ТЭ с различной толщиной YSZ электролита, измеренные при температуре 800 °С (а), где кривые 1, 2, 3, 4 и 5 соответствуют толщине YSZ 1 мкм, 2 мкм, 3 мкм, 4 мкм и 5 мкм, соответственно; ВАХ ТЭ с электролитом YSZ толщиной 4 мкм при различных температурах (б)

Поскольку для GDC характерны более низкие рабочие температуры, ТЭ с однослойным электролитом GDC были испытаны при температурах от 600 °С до 750 °С. Толщина слоя GDC составляла 1,5, 3 и 5,5 мкм. НРЦ ТЭ с GDC электролитом разной толщины при температуре 650 °С практически не зависело от толщины электролита и равнялось примерно 0,86 В (рисунок 4.6а).

Наибольшую плотность мощности показал ТЭ с электролитом толщиной 3 мкм, ВАХ которого при разных температурах приведены на рисунке 4.6б.

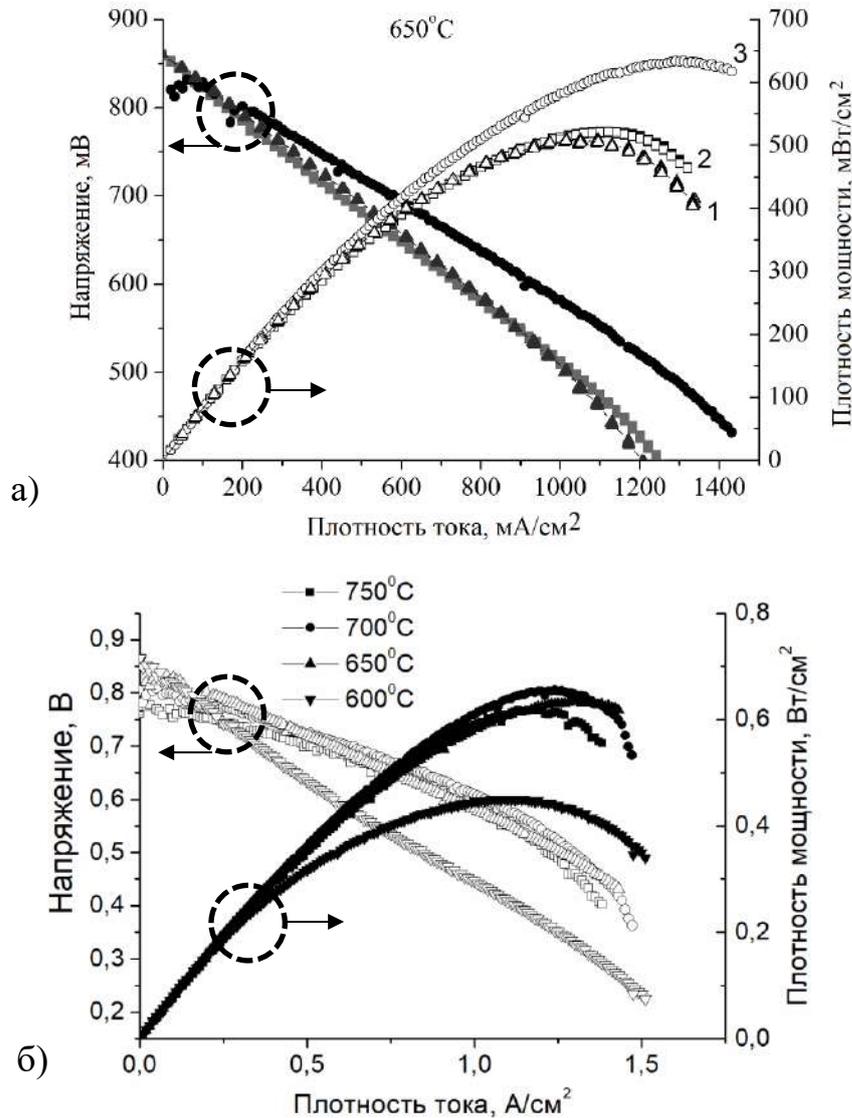


Рисунок 4.6 – Вольтамперные и мощностные характеристики ТЭ с различной толщиной GDC электролита (а) при температуре 650 °С: 1 - 1,5 мкм, 2 - 5,5 мкм, 3 - 3 мкм; ВАХ ТЭ с электролитом GDC толщиной 3 мкм при различных температурах (б)

НРЦ ТЭ с GDC электролитом было значительно ниже у ТЭ с YSZ электролитом и равнялось 0.75, 0.81, 0.86 и 0.84 В при температурах 750, 700, 650 и 600 °С, соответственно. Увеличение НРЦ с уменьшением температуры ожидаемо, связано с уменьшением электронной проводимости и соответствует данным, представленным в литературе для данного электролита [241]. Более низкие значения НРЦ являются следствием того, что в допированном оксиде церия, который недостаточно устойчив в восстановительной атмосфере, при рабочей температуре топливного элемента происходит восстановление ионов  $\text{Ce}^{4+}$  до  $\text{Ce}^{3+}$ . Этот процесс, особенно при температурах выше 700 °С, приводит к существенному увеличению электронной составляющей

в общей проводимости GDC электролита, и как результат к протеканию внутри топливного элемента тока короткого замыкания. Электронная проводимость GDC сильно зависит от температуры и, при достаточно низкой температуре электронный ток утечки может быть снижен до приемлемого уровня. Когда рабочая температура понижается до 500 °С электронная проводимость становится пренебрежимо малой. Это подтверждается ВАХ ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции с GDC электролитом и LSCF/GDC катодом, представленными на рисунке 3.6.

Максимальная плотность мощности, генерируемая ТЭ с электролитом GDC толщиной 3 мкм в диапазоне температур 650–750 °С, изменялась незначительно. Так, при температурах 750 °С, 700 °С, 650 °С и 600 °С были получены плотности мощности 620, 650, 630 и 450 мВт/см<sup>2</sup>.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что оптимальные рабочие температуры ТЭ с однослойным GDC электролитом, сформированным на анодах фирмы SOFCMAN находятся в диапазоне 650–700 °С. Следует отметить, что плотность мощности ТЭ с GDC электролитом при температуре 700 °С (650 мВт/см<sup>2</sup>) превышает плотность мощности ТЭ с YSZ электролитом (400 мВт/см<sup>2</sup>) и, при снижении температуры эта разница только увеличивается. Следовательно, при пониженных рабочих температурах ТОТЭ использование GDC электролита является предпочтительным для получения максимальных удельных характеристик.

#### **4.2 Формирование тонкопленочного GDC электролита методом реактивного сильноточного магнетронного распыления**

Существует несколько типов магнетронного распыления в зависимости от типа электропитания, используемого в магнетронной распылительной системе (распыление на постоянном токе (DC), импульсное среднечастотное (MF) распыление на частоте от 20 до 350 кГц) [242], сильноточное магнетронное распыление (high-power impulse magnetron sputtering, HiPIMS). Особый интерес исследователей в последние два десятилетия вызывает метод сильноточного магнетронного распыления, при котором наблюдается наибольшая концентрация плазмы и степень ионизации распыляемых частиц [243]. Эти особенности позволяют получать покрытия с улучшенными характеристиками, например, большей плотностью, по сравнению с DC и MF магнетронным распылением. В HiPIMS используются высокие плотности мощности на мишени (порядка кВт/см<sup>2</sup>) при коротких длительностях импульсов (5–500 мкс) и низком коэффициенте заполнения (< 10%).

В данном разделе рассматривается применение метода реактивного HiPIMS для нанесения однослойного GDC электролита на аноды фирмы SOFCMAN [204], в том числе предлагается

способ стабилизации во времени процесса реактивного распыления, который может быть использован для нанесения любых оксидных покрытий [244].

*Стабилизация процесса реактивного сильноточного магнетронного распыления Ce/Gd мишени*

Одной из основных проблем реактивного магнетронного распыления является стабилизация процесса напыления в переходном режиме распыления, где обычно наблюдается нестабильность горения разряда, связанная с гистерезисным поведением зависимости параметров разряда (например, напряжения) от расхода или парциального давления кислорода в вакуумной камере [120]. Стехиометрические покрытия с высокой скоростью осаждения могут быть осаждены только в переходном режиме. Для стабилизации реактивного процесса можно использовать различные способы, например, увеличение скорости откачки вакуумной системы [245], уменьшение площади мишени [246], импульсную подачу реактивного газа [247], управление парциальным давлением реактивного газа [248], контроль оптического излучения из плазмы [249], изменение параметров разряда [250]. Наиболее часто используемые методы основаны на управлении парциальным давлением реактивного газа путем регулирования его расхода. Они относительно дороги и имеют низкую скорость реагирования. Для многих реактивных процессов напыления время, необходимое для получения сигнала обратной связи, не должно превышать нескольких десятков миллисекунд. Поэтому, необходимы высокоскоростные и экономически эффективные методы стабилизации процесса реактивного магнетронного распыления. Шимизу с соавторами [251] показали, что ток разряда может быть использован в качестве эффективного контрольного параметра для стабилизации реактивного процесса в любой заданной точке переходного режима.

В данном разделе исследовалась возможность стабилизации процесса реактивного сильноточного импульсного магнетронного распыления  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}$  мишени на основе подхода, разработанного Шимизу с соавторами. Для этого было изучено влияние расхода кислорода на электрические параметры магнетронного разряда с  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}$  мишенью.

На мишень магнетрона диаметром 100 мм подавались отрицательные импульсы напряжения длительностью 50 мкс с частотой от 400 до 3500 Гц от источника питания APeL-M-HPIMS (ООО «Прикладная электроника»). Средняя мощность разряда изменялась в диапазоне от 1 до 2 кВт. Источник питания позволяет генерировать импульсы напряжения и тока с амплитудой до 1000 В и 1000 А соответственно. Расход Ar равнялся 11 мл/мин, а расход  $\text{O}_2$  изменялся от 1,5 до 6,0 мл/мин для нанесения пленок GDC в переходном режиме распыления. Расходы Ar и  $\text{O}_2$  отличаются от используемых в разделе 4.1, потому что эксперименты проводились в вакуумной камере меньшего объема (25 л).

Осциллограммы тока разряда при различных расходах  $O_2$  во время реактивного процесса HiPIMS представлены на рисунке 4.7.

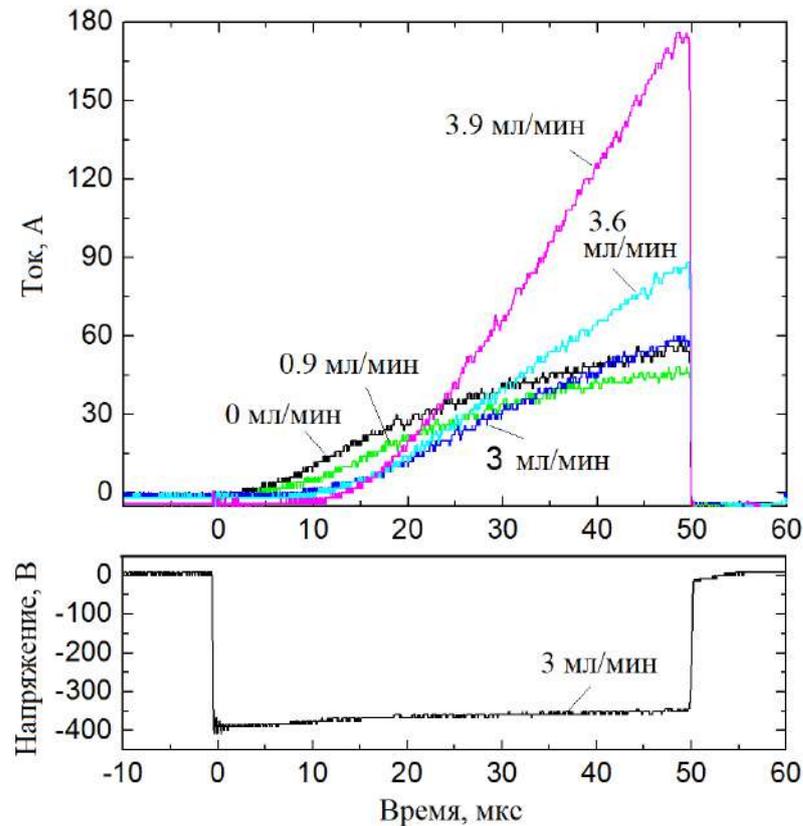


Рисунок 4.7 – Изменение формы импульса тока в зависимости от расхода  $O_2$ . Длительность импульса - 50 мкс, частота - 2 кГц. Форма импульса напряжения при расходе  $O_2$  3 мл/мин (внизу)

Для сравнения также показана осциллограмма напряжения разряда при расходе  $O_2$  3 мл/мин. Расход Ar оставался постоянным во всех экспериментах, в то время как расход  $O_2$  увеличивался от 0,9 до 3,9 мл/мин. Источник питания подавал на мишень импульсное напряжение с амплитудой 380 В и частотой 2 кГц. Из осциллограмм видно, пиковое значение тока  $I_p$  сначала немного уменьшается с 55 до 45 А при подаче небольшого расхода  $O_2$  (0,9 мл/мин) в камеру, но затем начинает расти с 60 до 175 А при увеличении расхода с 3 до 3,9 мл/мин. Наблюдаемый рост  $I_p$  с увеличением расхода  $O_2$  является следствием увеличения доли ионов  $O^+$  вблизи мишени, которые также как и ионы  $Ar^+$  принимают участие в процессе напыления. Айемпанакит и др. [252] показали, что ионизированный кислород влияет на поведение разряда в реактивном HiPIMS, и его вклад в увеличение разрядных токов в оксидном режиме является значительным. Кроме того, в оксидном режиме увеличивается эмиссия вторичных электронов,

что также приводит к увеличению тока разряда. Известно, что оксид церия имеет более высокий коэффициент вторичной электронной эмиссии, чем церий [253].

Для изучения зависимости  $I_p$  от частоты импульсов были получены осциллограммы тока при частотах от 1,45 до 2,9 кГц, показанные на рисунке 4.8а. Во время эксперимента разрядное напряжение было 380 В, длительность импульса - 50 мкс, расход  $O_2$  - 2,3 мл/мин. При уменьшении частоты импульсов значение  $I_p$  начинает увеличиваться при частоте 1,7 кГц, а самой низкой частоте (1,45 кГц) соответствует наибольший пиковый ток.

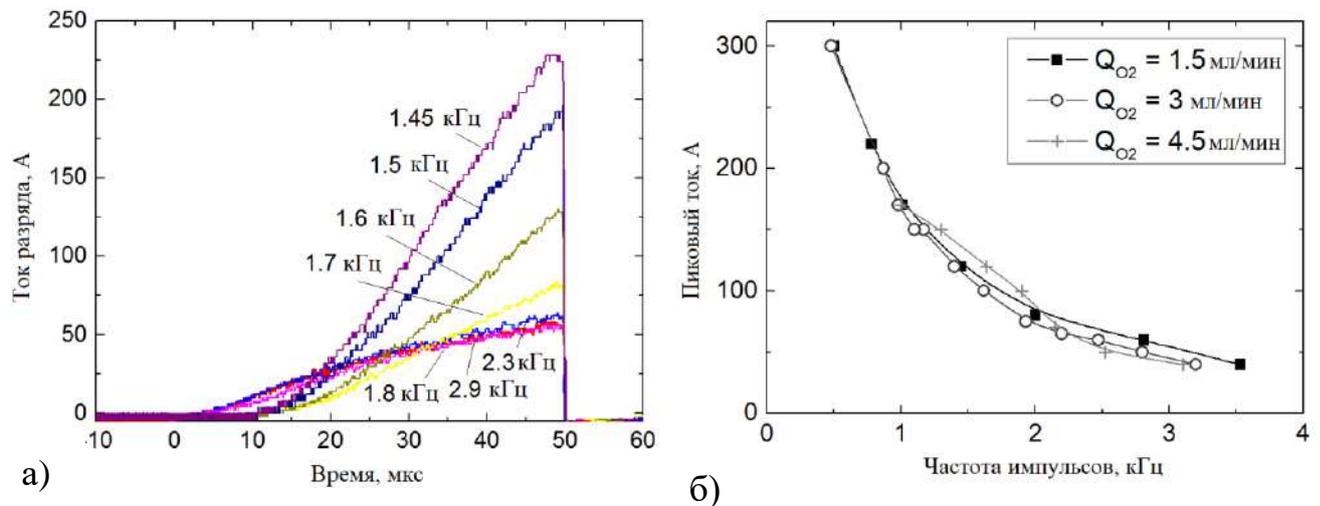


Рисунок 4.8 – Зависимости формы тока от частоты импульсов (а) при длительности импульсов 50 мкс и расходе  $O_2$  – 3 мл/мин; зависимости  $I_p$  от частоты импульсов (б) при длительности импульсов 50 мкс, средней мощности 1,4 кВт и нескольких расходах  $O_2$ .

На рисунке 4.8б показаны изменения пикового тока от частоты импульсов при нескольких значениях расхода  $O_2$ . Видно, что расход  $O_2$  в диапазоне 1,5–4,5 мл/мин не влияет на зависимость пикового тока от частоты. Как и следовало ожидать,  $I_p$  уменьшается с увеличением частоты импульсов поскольку оксидный слой на поверхности мишени уменьшается из-за интенсификации процесса распыления. Это говорит о том, что можно управлять состоянием поверхности мишени, изменением частоты импульсов.

Чтобы продемонстрировать стабилизацию процесса реактивного NiPIMS в переходном режиме, пиковые токи разряда величиной 100 и 150 А поддерживались постоянными путем ручной регулировки частоты импульсов при изменении расхода  $O_2$  от 0,3 до 3,4 мл/мин. Изменения контролируемой частоты импульсов с увеличением расхода газа  $O_2$  представлены на рисунке 4.9. Данные были получены при напряжении 360 В. С увеличением расхода кислорода окисление поверхности мишени увеличивается. Это приводит к увеличению пикового тока. Для того чтобы поддерживать пиковый ток неизменным необходимо увеличить

скорость распыления мишени за счет повышения частоты. При этом увеличивается средний ток разряда и средняя мощность. При определенных значениях расхода  $O_2$  частота увеличивалась почти линейно с увеличением расхода  $O_2$ . При пиковом токе 150 А частота начинает расти при более высоком расходе кислорода, поскольку количество распыляемого металла в этом случае больше, чем при  $I_p = 100$  А.

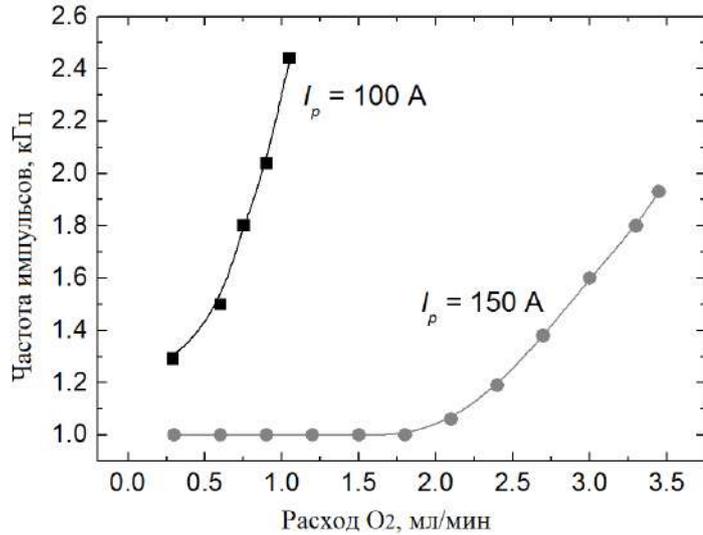


Рисунок 4.9 – Зависимости частоты импульсов от расхода  $O_2$  при стабилизации разрядного тока на значениях 100 и 150 А.

Применимость метода регулирования  $I_p$  с помощью изменения частоты импульсов при нанесении пленок GDC оценивалась сравнением свойств пленок, осажденных при расходе  $O_2$  3 мл/мин с регулировкой  $I_p$  и без нее. Оба процесса проводились при напряжении разряда 360 В. Изменения пикового тока во время осаждения с регулированием его и без регулирования показаны на рисунке 4.10. Без регулирования оператором пиковый ток в начале процесса составлял 120 А, а частота 1,8 кГц не менялась в процессе напыления. Со временем  $I_p$  начинает расти из-за окисления поверхности мишени, пока не достигнет значения, ограниченного источником питания. Одновременно с этим скорость осаждения пленки значительно снижается из-за отравления мишени. В результате, осажденная на стеклянную подложку пленка имела толщину около 20 нм (скорость осаждения 1 нм/мин), а прозрачность стеклянного образца с пленкой составила 79 % (прозрачность измерена спектрометром AvaSpec-2048 (Avantes)).

При участии оператора пиковый ток величиной 120 А поддерживался постоянным регулированием частоты импульсов в диапазоне от 1,7 до 1,95 кГц. В этом случае скорость осаждения пленки практически не менялась со временем и составила 40 нм/мин. В результате была получена пленка GDC толщиной 800 нм прозрачность которой составила 74 %. Меньшее

значение прозрачности образца в данном случае связано с большей толщиной пленки, но, несмотря на это, оно соответствует стехиометричной оксидной пленке.

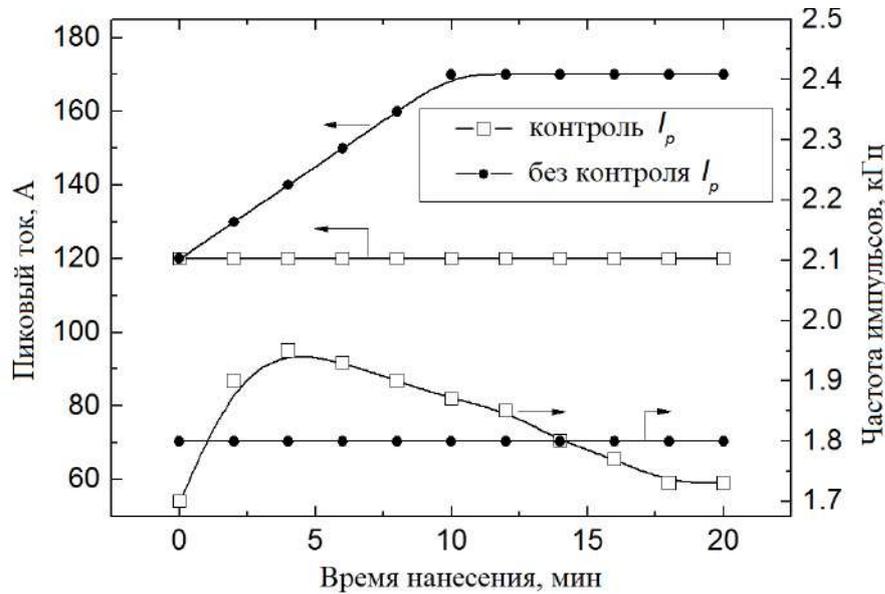


Рисунок 4.10 – Изменения во времени  $I_p$  и частоты импульсов в процессе осаждения GDC при расходе  $O_2$  3 мл/мин. С использованием и без использования регулирования  $I_p$  путем изменения частоты импульсов

Таким образом, исследование изменения формы импульсного тока в зависимости от расхода реактивного газа и частоты импульсов в процессе реактивного HiPIMS осаждения пленок GDC в атмосфере  $Ar+O_2$  показало, что процесс может быть стабилизирован во времени путем поддерживая постоянного значения пикового тока разряда. Это объясняется тем, что пиковое значение тока связано с состоянием поверхности мишени (металлическая, частично покрытая оксидом или отравленная (полностью окисленная)) и начинает увеличиваться по мере покрытия мишени оксидной пленкой. Поэтому пиковый ток разряда может служить контрольным параметром для стабилизации реактивного процесса в любой заданной точке переходного режима.

В результате проведенных экспериментов, конструкция источника питания магнетрона была модернизирована. В нее добавлена система обратной связи, которая автоматически в процессе нанесения оксидной пленки регулирует частоту следования импульсов для поддержания постоянным пикового тока разряда, который задается оператором в начале процесса осаждения.

*Сильноточное импульсное магнетронное осаждение GDC электролита среднетемпературных ТОТЭ*

В данном разделе тонкие пленки GDC были осаждены методами реактивного импульсного среднечастотного и сильноточного магнетронного распыления на NiO/YSZ аноды фирмы SOFCMAN при комнатной температуре. Целью работы было изучение влияния пиковой плотности мощности разряда на структуру электролита и производительность единичных топливных элементов с тонкопленочным GDC электролитом.

Проведено три серии осадений пленок GDC, параметры которых приведены в таблице 4.1. Увеличение плотности мощности на мишени достигалось путем уменьшения частоты следования импульсов с одновременным увеличением амплитуды импульсов тока. Образцы S1 и S2 были получены в режиме так называемого среднечастотного распыления. Образец S3 – в режиме классического сильноточного распыления.

Таблица 4.1 – Параметры осаждения пленок GDC (средняя мощность разряда 1 кВт)

Образец	Плотность мощности разряда $P$ , Вт/см <sup>2</sup>	Частота импульсов, кГц	Длительность импульсов, мкс	Напряжение разряда, В	Пиковый ток разряда, А	Скорость осаждения, мкм/ч
S1	52	100	10	370	8	4,8
S2	100	40	12	320	18	4,5
S3	490	2.5	50	350	80	3,6

Для того чтобы лучше понять отличия плазмы магнетронного разряда в указанных режимах использовали метод оптической эмиссионной спектроскопии. В плазме магнетронного разряда распыленные атомы мишени, атомы и молекулы рабочих газов, испытывая соударения с электронами, частично переходят в возбужденное состояние. Обратный переход частиц из возбужденного в основное состояние сопровождается испусканием оптического излучения. При этом атом каждого элемента имеет свой характерный спектр, и относительная интенсивность спектральной линии зависит от плотности излучающих частиц и вероятности оптического перехода [254]. На рисунке 4.11 представлены спектры излучения из плазмы, полученные при различных пиковых плотностях мощности. Для оценки и сравнения характеристик плазмы были выбраны линии нейтральных (возбужденных) атомов и ионов Ag (Ag<sup>0</sup>: 763,5 нм, Ag<sup>+</sup>: 480,6 нм) и Ce (Ce<sup>0</sup>: 500,91 нм, Ce<sup>+</sup>: 418,66 нм). Отношение интенсивности излучения ионизированных и нейтральных частиц приведено в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Отношение интенсивности излучения ионизированных и нейтральных частиц Ar и Ce

Плотность мощности разряда $P$ , Вт/см <sup>2</sup>	Ar <sup>+</sup> /Ar <sup>0</sup>	Ce <sup>+</sup> /Ce <sup>0</sup>
52	0,18	0,8
100	0,26	0,7
490	1,71	2,08

Из таблицы 4.2 и рисунка 4.11 видно, что распыление в режиме HiPIMS с пиковой плотностью мощности 490 Вт/см<sup>2</sup> позволяет получить плазму с существенно большей степенью ионизации, чем в MF режиме с плотностью мощности 52 и 100 Вт/см<sup>2</sup>. В MF режиме плазма состоит в основном из нейтральных атомов Ar и очень небольшого количества нейтральных атомов Ce и ионов Ce<sup>+</sup>. Линии Ar<sup>0</sup> преобладают в области длин волн 700–780 нм. В режиме HiPIMS интенсивность линий Ar<sup>0</sup> в этой области уменьшается, но резко возрастает интенсивность линий Ce<sup>+</sup> и Ar<sup>+</sup> в области 400–550 нм. Ярво выраженных линий атомарного или молекулярного кислорода в спектрах не наблюдалось, так как интенсивность этих линий очень мала по сравнению с линиями аргона.

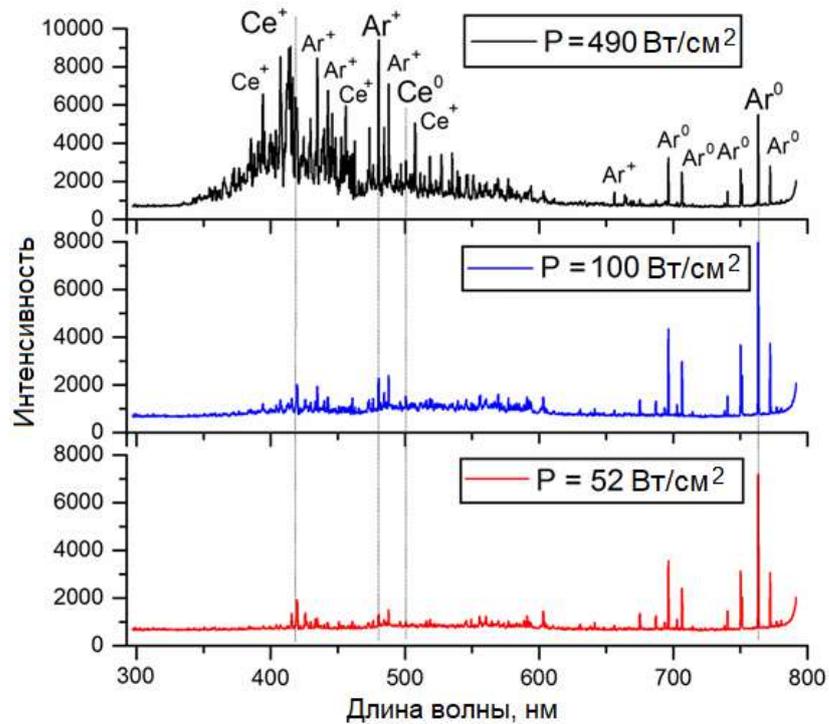


Рисунок 4.11 – Спектры излучения из плазмы во время магнетронного осаждения пленок GDC при различных пиковых плотностях мощности разряда

Из-за увеличения степени ионизации плазмы скорость осаждения пленок в режиме HiPIMS, как и следовало ожидать, уменьшается (таблица 4.1). Этот недостаток режима HiPIMS, обусловлен тем, что часть распыленного материала частично ионизируется и возвращается обратно в мишень под действием электрического поля [255].

На рисунке 4.12 представлены рентгеновские дифрактограммы пленок GDC. Пунктирными линиями показаны положения рефлексов GDC согласно карте JCPDS-PDF № 75-0162. Все рефлексы относятся к кубической фазе GDC, наибольшую интенсивность имеют рефлексы (111). Также наблюдаются рефлексы (200), (220) и (311) небольшой интенсивности. Для количественной оценки дифрактограмм был использован такой параметр как коэффициент текстуры  $R$  [256]. Он определялся как отношение интенсивности самого большого рефлекса к сумме интенсивностей всех рефлексов. Поскольку дифрактограммы содержат рефлексы (111), (200), (220), (311), коэффициент  $R_{111}$  равняется:

$$R_{111} = I_{111}/(I_{111} + I_{200} + I_{220} + I_{311}). \quad (5)$$

Интенсивность рефлекса (111), коэффициент текстуры и размер ОКР увеличиваются с ростом плотности мощности разряда (таблица 4.3). При этом все рефлексы сдвинуты в сторону меньших углов  $2\theta$ , что свидетельствует о наличии сжимающих остаточных напряжений в пленках независимо от плотности мощности разряда, при которой они наносились.

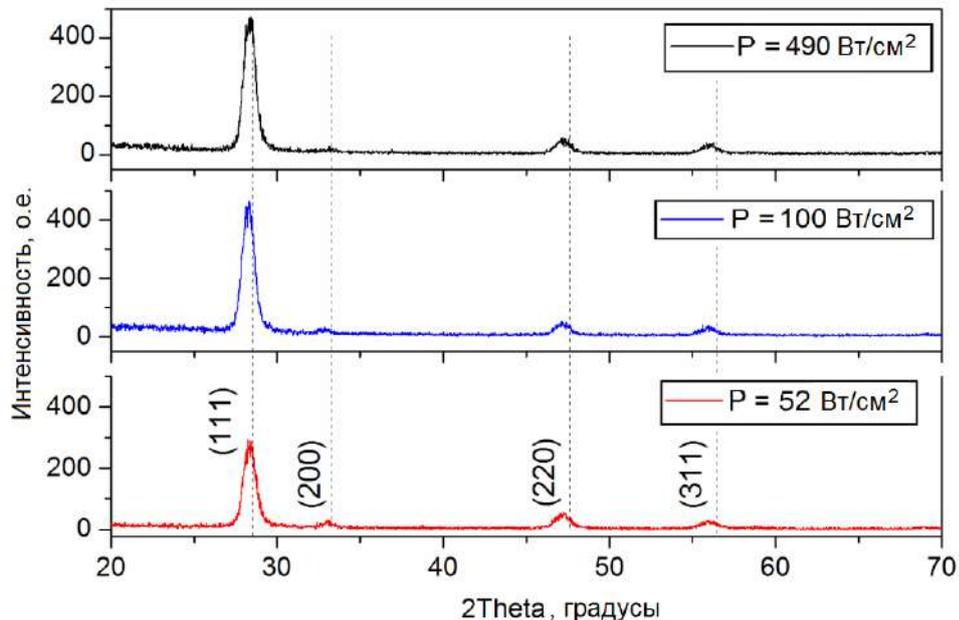


Рисунок 4.12 – Дифрактограммы пленок GDC, полученных при различной плотности мощности разряда

Предыдущие исследования показали, что размер кристаллитов влияет на ионную проводимость [257] и может быть использован как способ повышения ионной проводимости.

Юнг и др. [257] показали, что тонкие пленки YSZ с нанокристаллической структурой демонстрируют неожиданное улучшение проводимости в отличие от микрокристаллического объемного YSZ. Исследования показали, что размер зерна влияет на ионную проводимость, так как проводимость по границам зерен выше, чем по объему зерен [258]. Помимо размера кристаллитов, считается, что большая поверхностная плотность границ зерен повышает коэффициент поверхностного обмена кислорода, предоставляя больше мест для встраивания ионов кислорода в электролит [259, 260, 261]. Тем не менее, влияние размера кристаллитов на проводимость все еще обсуждается, поскольку в опубликованных данных встречаются противоречивые сведения.

Таблица 4.3 – Результаты рентгеноструктурного анализа пленок GDC

Образец	Постоянная решетки, Å	Размер ОКР, нм	$\Delta d/d \times 10^{-3}$	Коэффициент текстуры $R_{111}$
S1	$a = 5,4057$	9	3,8	0,73
S2	$a = 5,3942$	10	3,4	0,81
S3	$a = 5,4036$	11	3,2	0,81

Арункумар с соавторами [262] показали, что пленки оксида церия, допированного самарием с преобладающей ориентацией в направлении (111) обладают самой высокой ионной проводимостью и пониженной энергией активации проводимости. Это объясняется уменьшением степени анизотропии и плотности границ зерен в направлении перпендикулярном плоскости пленки, что облегчает движение ионов кислорода в электролите.

СЭМ изображения поперечного сечения пленок GDC (образцы S1–S3) представлены на рисунке 4.13. Видно, что все пленки представляет собой однородный, непрерывный слой без заметных пор и дефектов, хотя в образце S1 видны признаки столбчатых зерен. Столбчатая структура характерна для пленок, наносимых магнетронным распылением даже на плотные подложки, и возникает из островков, образующихся на начальном этапе роста пленки [263]. На пористых подложках столбчатая структура пленок, как правило, еще более выражена. В данном случае, когда подложки не подвергались специальному нагреву, микроструктура пленок GDC должна соответствовать зоне 1 структурной диаграммы Торнтонна. В низкотемпературной зоне 1 отношение между температурой подложки и температурой плавления материала пленки ( $T/T_p$ ) меньше 0,3. В этой зоне пленки обычно имеют структуру с параллельными столбчатыми кристаллитами, ориентированными перпендикулярно подложке [264]. Морфология поверхности таких пленок обычно имеет структуру, напоминающую цветную капусту [265]. В данном случае

все осажденные пленки имеют достаточно гладкую и плотную поверхность без межстолбчатых пустот даже на пористых подложках, как показано на рисунке 4.13г для образца S3.

Более плотная микроструктура пленок, нанесенных методом HiPIMS при высоких плотностях мощности обусловлена повышенной поверхностной диффузией адсорбирующихся атомов вследствие большего количества энергии, поступающей на подложку в процессе HiPIMS [266]. Коэффициент диффузии адатомов может увеличиться в несколько раз за счет того, что при бомбардировке ионами Ag в процессе осаждения пленки образуются вакансии. Кроме того, взаимодействие с плазмой может нагревать поверхность подложки до температур около 200 °С, что, в свою очередь, также увеличивает диффузию [256]. Пленки, выращенные при более высокой пиковой плотности мощности, становятся плотнее, поскольку ионная бомбардировка растущей пленки увеличивает подвижность адатомов и приводит к исчезновению пустот.

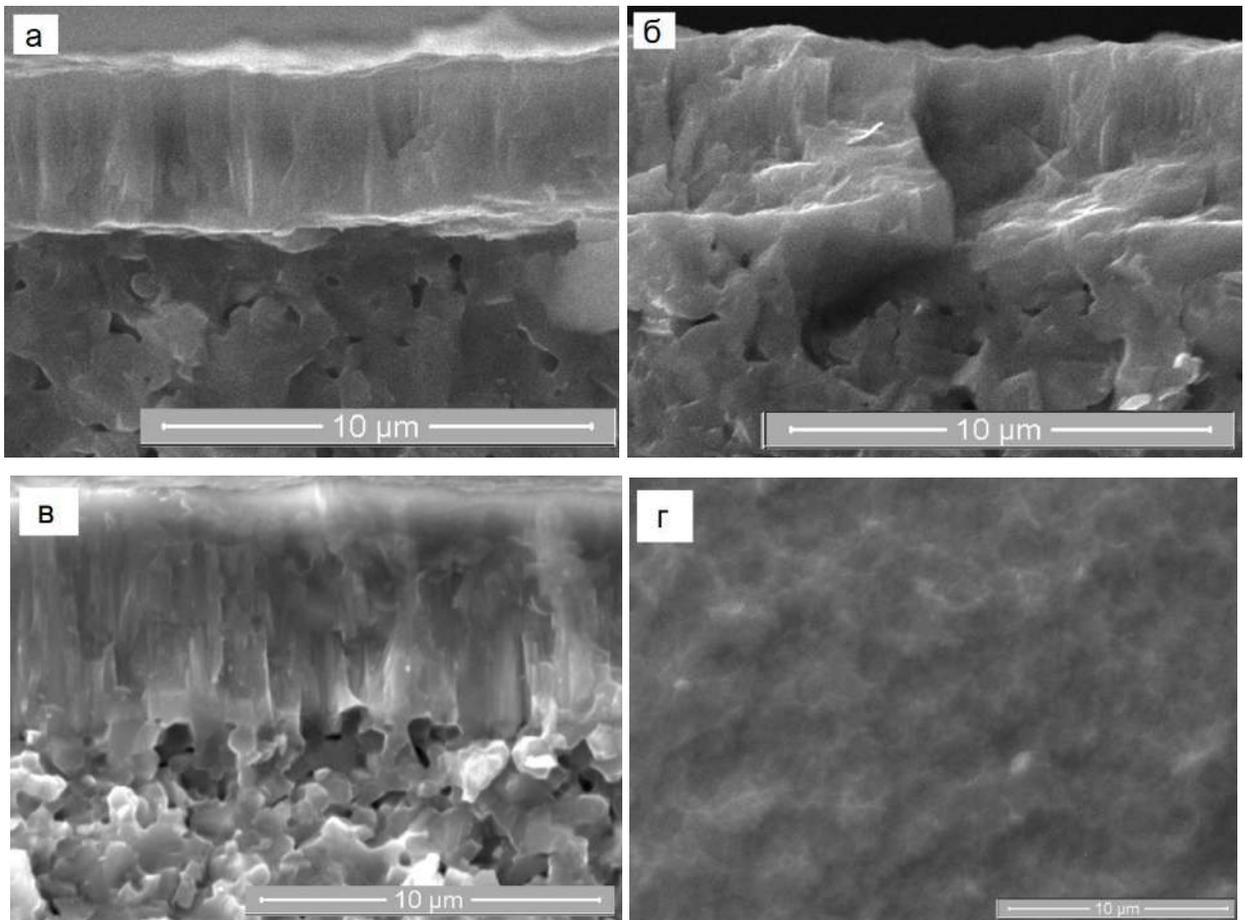


Рисунок 4.13 – СЭМ изображения поперечного сечения пленок GDC, осажденных на аноды NiO/YSZ при различных плотностях мощности: (а) 52 Вт/см<sup>2</sup>, (б) 100 Вт/см<sup>2</sup>, (в) 490 Вт/см<sup>2</sup>; поверхности пленки GDC, осажденной при  $P = 490$  Вт/см<sup>2</sup> (г)

Эти выводы подтверждаются результатами испытаний единичных ячеек ТОТЭ с напыленным электролитом GDC. На рисунке 4.14 представлены вольтамперные характеристики

ТЭ S2 и S3 с электролитом GDC, нанесенным при пиковых плотностях мощности 100 Вт/см<sup>2</sup> и 490 Вт/см<sup>2</sup>, соответственно, измеренные в диапазоне температур 600–750 °С. Напряжение разомкнутой цепи ТЭ S2 составляло от ~0,68 В до ~0,7 В (рисунок 4.14а). Максимальная плотность мощности варьировалась между 0,25 Вт/см<sup>2</sup> при 600 °С и 0,49 Вт/см<sup>2</sup> при 750 °С. Вольтамперные характеристики имеют выпуклую форму, характерную для электролитов на основе оксида церия [267]. ТОТЭ с YSZ электролитом имеют вольтамперные кривые вогнутой формы в области низких плотностей тока. Наблюдаемая выпуклая форма ВАХ и низкие значения НРЦ связаны со смешанной ионно-электронной проводимостью GDC [268].

На рисунке 4.14б показаны вольтамперные кривые ТЭ S3 с электролитом GDC, осажденным в режиме с плотностью мощности на мишени 490 Вт/см<sup>2</sup>. НРЦ этой ячейки несколько выше (0,77–0,8 В). Максимальная плотность мощности увеличивается от 0,25 Вт/см<sup>2</sup> при 600 °С до 1,07 Вт/см<sup>2</sup> при 750 °С. Более высокие характеристики ТЭ S3 объясняются более высоким НРЦ и лучшей микроструктурой слоя электролита, осажденного в режиме HiPIMS.

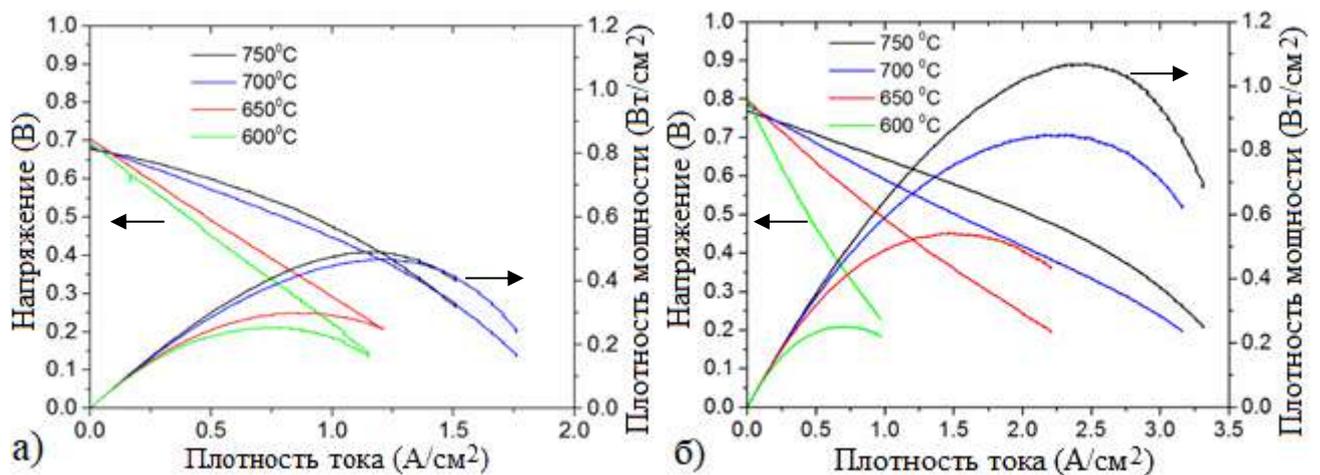


Рисунок 4.14 – Вольтамперные характеристики ТЭ с электролитом GDC, нанесенным при пиковой плотности мощности на мишени: (а) 100 Вт/см<sup>2</sup>, (б) 490 Вт/см<sup>2</sup>. Катод – LSC

### 4.3 Формирование тонкопленочных YSZ и GDC электролитов методом реактивного среднечастотного магнетронного распыления с последующим высокотемпературным отжигом

Как было показано выше, из-за увеличения степени ионизации плазмы скорость осаждения пленок в режиме HiPIMS уменьшается вследствие возврата части ионизованных атомов распыляемого материала на мишень (таблица 4.1). Поэтому в данном разделе исследовалось формирование тонкопленочных YSZ и GDC электролитов методом реактивного среднечастотного магнетронного распыления, как наиболее подходящего для промышленного

применения [269]. В отличие от раздела 4.1, в данной части работы осаждение тонкопленочных однослойных YSZ и GDC электролитов осуществлялось на аноды фирмы KCERACELL.

На рисунке 4.15 представлены СЭМ изображения поперечных сечений и поверхности полученных GDC и YSZ электролитов [212]. Изображения были сделаны после тестирования ТЭ. В обоих случаях структура электролита достаточно плотная, а его адгезия к аноду высокая. В пленке YSZ присутствуют закрытые поры, но они изолированы друг от друга и не образуют сквозных каналов. Оба электролита не имеют трещин и явной столбчатой структуры, характерной для пленок YSZ после осаждения (рисунок 4.15д).

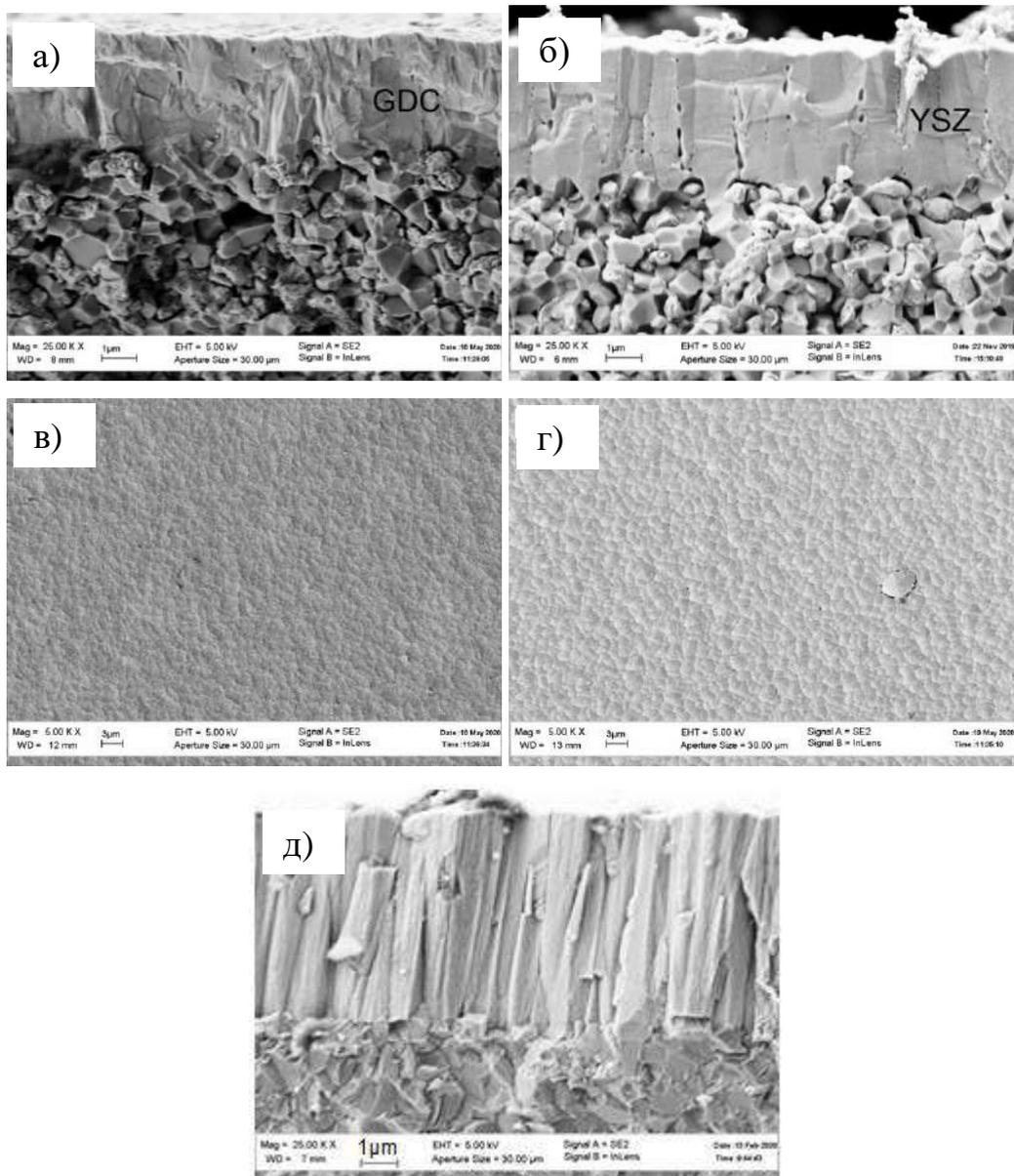


Рисунок 4.15 – СЭМ изображения микроструктуры поперечного сечения и поверхности электролитов GDC (а, в) и YSZ (б, г) после высокотемпературного отжига и тестирования ТЭ.

Микроструктура YSZ электролита после осаждения (без отжига) (д)

Вольтамперные характеристики ТОТЭ с электролитом GDC представлены на рисунке 4.16а. ВАХ были измерены в диапазоне температур от 600 до 800 °С при подаче сухого водорода (120 мл/мин) и воздуха (350 мл/мин) на анод и катод, соответственно.

Напряжение разомкнутой цепи ТЭ уменьшается с 0,97 до 0,93 В с ростом температуры от 600 до 800 °С. Максимальная мощность составляет 560, 1375 и 2250 мВт/см<sup>2</sup> при температурах 600, 700 и 800 °С, соответственно.

Значения НРЦ ТЭ с тонкопленочным GDC электролитом на аноде фирмы KCERACELL значительно превышают НРЦ ТЭ на аноде фирмы SOFCMAN (рисунок 4.14а) и являются одними из самых высоких из описанных в литературе. При температуре 600 °С они близки к теоретическому значению 0,98 В, указанному в работе [270]. Высокие значения НРЦ коррелируют с СЭМ изображениями, демонстрирующими плотную структуру пленки GDC электролита. Дункан и др. [271], например, сообщали о меньшем напряжении разомкнутой цепи (0,93 В), полученном при температуре 600 °С и значительно большей толщине GDC электролита (30 мкм).

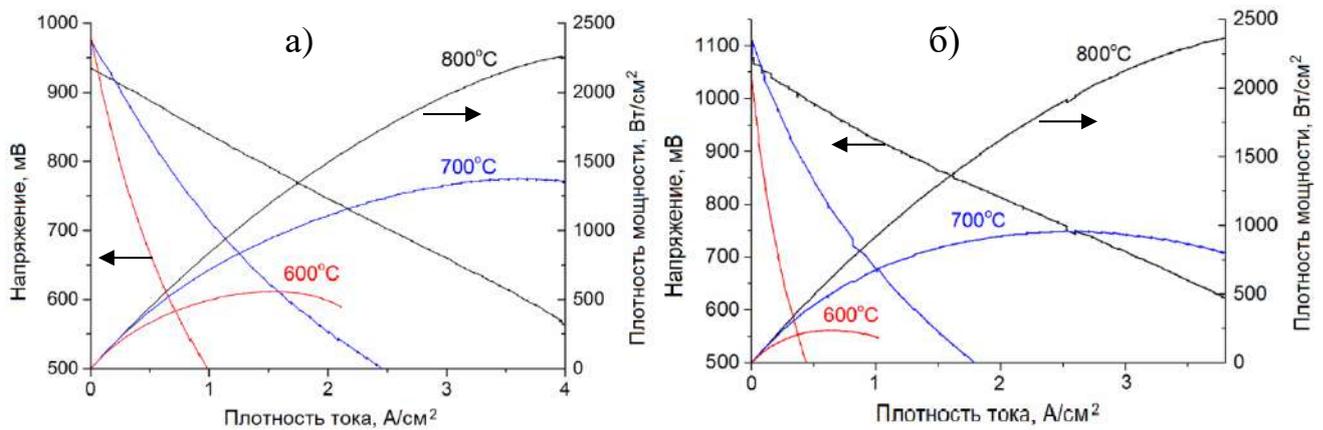


Рисунок 4.16 – Вольтамперные характеристики ячеек ТОТЭ с тонкопленочным GDC (а) и YSZ (б) электролитом (катод - LSC)

Максимальная плотность мощности ТЭ с тонкопленочным GDC электролитом при 600 °С оказалась также выше значений, представленных в литературе. В работах [272, 273] максимальные значения плотности мощности при 600 °С равнялись 370 и 380 мВт/см<sup>2</sup> для ТОТЭ с GDC электролитом толщиной 3,3 и 10 мкм, изготовленным методом пиролиза и ленточного литья, соответственно.

Используя NiO-GDC анод, GDC электролит толщиной 15 мкм и композитный LSCF/GDC

катод, Фу и др. [274] получили более высокую плотность мощности, а именно, 625 и 909 мВт/см<sup>2</sup>, при 600 и 650 °С соответственно. Более высокие характеристики, по-видимому, были достигнуты благодаря присутствию GDC как в композитном аноде, так и катоде.

Напряжение разомкнутой цепи ТЭ с YSZ электролитом варьируется в диапазоне от 1,08 до 1,1 В, в зависимости от температуры (рисунок 4.16б). Максимальная плотность мощности составляет 235, 950 и 2300 мВт/см<sup>2</sup> при температурах 600, 700 и 800 °С, соответственно. Таким образом, при температуре 800 °С, оба топливных элемента имеют сопоставимую плотность мощности. Однако с понижением температуры плотность мощности ТЭ с GDC электролитом становится выше, чем у ТЭ с YSZ электролитом. Чем ниже рабочая температура, тем большее преимущество ТЭ с электролитом GDC, которое при температуре 600 °С становится двукратным.

Топливные элементы как с GDC, так и YSZ электролитом, не прошедшим стадию предварительного отжига в воздушной атмосфере при 1200 °С, показали примерно в 2 раза меньшие плотности мощности по сравнению с отожженными аналогами.

На рисунке 4.17а показаны спектры импеданса ТЭ с GDC электролитом, измеренные при напряжении разомкнутой цепи в диапазоне температур 600–800 °С. На рисунке 4.17б представлены соответствующие графики Боде (зависимости мнимой части импеданса от частоты). Спектры импеданса имеют форму с двумя выраженными дугами, которая обычно наблюдается для ТОТЭ с Ni/YSZ анодами. Из спектров импеданса были определены омическое  $R_{\Omega}$  и поляризационное  $R_p$  сопротивления. При температурах 600, 700 и 800 С, омическое сопротивление равно 0,24, 0,1 и 0,06 Ом·см<sup>2</sup>, в то время как поляризационное сопротивление составляет 1,13, 0,2 и 0,03 Ом·см<sup>2</sup>, соответственно. Полное сопротивление ТЭ, представляющее собой сумму ( $R_{\Omega} + R_p$ ), уменьшается с ростом температуры. Омическое сопротивление уменьшается в 4 раза, а поляризационное в 38 раз. При температуре 800 °С омическое сопротивление, включающее в себя сопротивление электролита, омическое сопротивление электродов и контактное сопротивление между электродами и электролитом, вносит наибольший вклад в полное сопротивление ТЭ. При температуре 600 °С импеданс ТОТЭ в основном определяется поляризационным сопротивлением, зависящим от электродных процессов, таких как диффузия газов, реакции переноса заряда, окисления и восстановления на аноде и катоде.

Согласно рисунку 4.17б, при температуре 800 °С на графике наблюдаются два вклада: высокочастотный на частоте ~1000 Гц и низкочастотный на частоте ~2 Гц. При понижении температуры интенсивность высокочастотного вклада растет, и он смещается в область низких частот. Такое поведение означает термическую активацию и свойственно физико-химическим процессам на электродах [275]. Интенсивность низкочастотного пика начинает расти при температуре ниже 700 °С, что указывает на менее зависимое от температуры поведение.

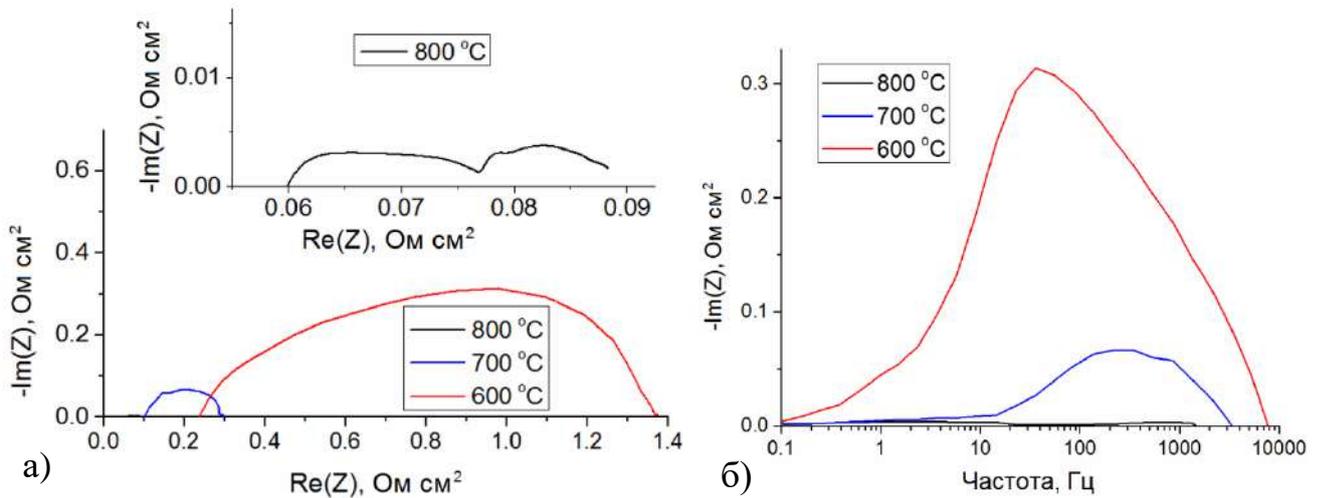


Рисунок 4.17 – Спектры импеданса (а) и графики Боде (б) ТОТЭ с GDC электролитом

При температурах до 800 °С плотность мощности ТЭ с GDC электролитом выше, чем с электролитом YSZ, несмотря на появляющуюся электронную проводимость GDC. Это можно объяснить следующими факторами. Во-первых, более высокой электропроводностью GDC электролита по сравнению с YSZ. Во-вторых, улучшение ионной проводимости приводит к увеличению скорости переноса кислорода на границе «электролит-электрод», что снижает электродное перенапряжение [276, 277] и позволяет улучшить производительность ТЭ. Согласно [276] плотность тока обмена увеличивается пропорционально квадрату ионной проводимости для всех электролитов, работающих в пределах 800–1000 °С. Таким образом, скорость переноса кислорода на границе раздела «электролит-электрод» увеличивается при использовании электролита с более высокой ионной проводимостью. В-третьих, скорость поверхностного обмена кислорода, как правило, возрастает в твердых электролитах с электронной проводимостью [278]. Показано, что электронная проводимость оксидов является одним из основных факторов, влияющих на скорость межфазного обмена кислородом [279]. Вышеперечисленные причины компенсируют потерю мощности, вызванную появлением электронной проводимости и соответствующим снижением КПД для ТОТЭ с GDC электролитом.

Удельная мощность полученного ТЭ с тонким GDC электролитом была сравнена с характеристиками других среднетемпературных ТЭ с GDC электролитом, которые описаны в литературе и были испытаны в диапазоне температур 700–800 °С. Результаты сравнения представлены в Таблице 4.4. Из таблицы видно, что в указанном диапазоне температур ранее были исследованы только ТЭ с относительно толстым GDC электролитом. Преимущество тонкопленочного GDC электролита при температурах 700–800 °С перед его более толстыми аналогами очевидно.

Таблица 4.4 – Плотности мощности среднетемпературных ТОТЭ с GDC электролитом

Структура ТЭ анод электролит катод	Плотность мощности, мВт/см <sup>-2</sup>	Температура, °С	Ссылка
NiO-GDC GDC 180 мкм BSFC	510	700	[280]
NiO-GDC GDC 300 мкм  PBFN	520	700	[281]
NiO-GDC GDC 320 мкм PNO-PCO	570	800	[282]
NiO-GDC GDC 250 мкм  PSFN	699	800	[283]
NiO/YSZ GDC 3 мкм LSC	1375	700	Данная работа

где BSFC - Ba<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,8</sub>Cu<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub>, PBFN - Pr<sub>0,5</sub>Ba<sub>0,5</sub>Fe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>, PNO-PCO - Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4-Pr<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>1,9</sub></sub>, PSFN - Pr<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Fe<sub>1-y</sub>Ni<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub>

Таким образом, преимущества однослойного электролита GDC перед однослойным YSZ электролитом в генерируемой мощности распространяется не только на низкие рабочие температуры (600–650 °С), но и на относительно высокие (до 800 °С) температуры. Однако следует учитывать, что YSZ электролит обладает гораздо большей стабильностью в восстановительной атмосфере. Долговременная стабильность работы ТОТЭ с однослойным GDC электролитом в данной работе не исследовалась, поскольку более перспективными, как будет показано далее, являются многослойные варианты тонкопленочных электролитов.

#### 4.4 Формирование тонкопленочных двухслойных YSZ|GDC электролитов методом реактивного магнетронного распыления

В разделе 1.2.3 отмечалось, что одним из способов повышения эффективности ТОТЭ является стратегия использования многослойного электролита, позволяющая преодолеть недостатки, связанные с использованием одного материала электролита. Поэтому данный раздел посвящен результатам исследования двухслойных YSZ|GDC электролитов [284, 285] или, как их еще иногда называют в литературе, YSZ электролитов с барьерным GDC слоем. Во втором случае подразумевается, что тонкий слой GDC служит для предотвращения твердофазного взаимодействия YSZ с кобальтсодержащими катодами (LSCF и LSC), которое ведет к формированию нежелательных фаз.

*Формирование тонкопленочного YSZ|GDC электролита комбинацией методов реактивного среднечастотного магнетронного распыления и электронно-пучковой обработки*

Для того чтобы сравнить свойства двухслойного YSZ|GDC электролита с однослойными YSZ и GDC вариантами, на анодах фирмы SOFCMAN комбинацией методов реактивного

среднечастотного магнетронного распыления и электронно-пучковой обработки были получены двухслойные электролитные структуры [203, 286]. Была изготовлена серия образцов с различным соотношением толщин слоев YSZ и GDC. На их основе были изготовлены и испытаны единичные ТЭ с LSCF/GDC катодом. Формирование последнего осуществлялось путем нанесения пасты катодного материала на поверхность электролита и спекания катодного слоя при первом включении ТЭ при температуре 850 °С в течение 1 часа.

На рисунке 4.18 приведены типичные изображения микроструктуры поперечного излома ТЭ с двухслойным электролитом. У всех образцов пленка двухслойного электролита имела плотную структуру без открытых или закрытых пор и отслаиваний. Наблюдалась хорошая адгезия как между электролитом и анодом, так и между слоями электролита.

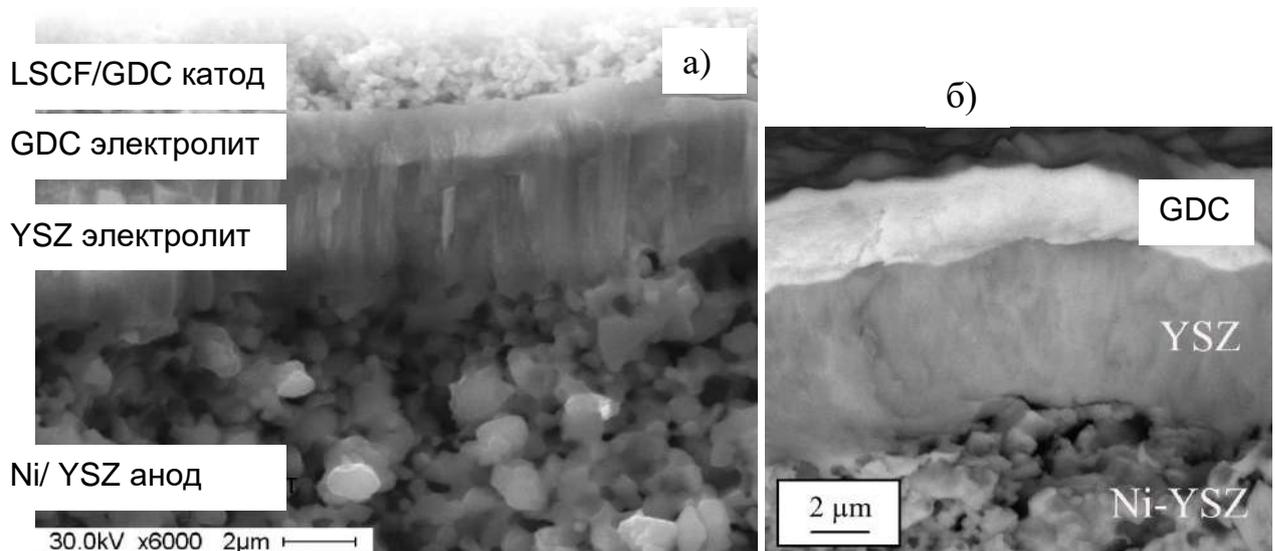


Рисунок 4.18 – Изображение микроструктуры поперечного излома ТЭ на несущем NiO/YSZ аноде фирмы SOFCMAN с двухслойным электролитом YSZ|GDC (толщина слоев YSZ и GDC составляет 4 и 1,5 мкм (а); 5,6 и 2,7 мкм (б))

Результаты рентгенофазового анализа (рисунок 4.19) образца YSZ|GDC электролита на восстановленном аноде показали наличие кубической фазы YSZ и GDC с параметрами решетки 5,1415 и 5,4169 Å соответственно. Также на дифрактограмме присутствуют рефлексы металлического Ni, который содержится в подложке.

Результаты исследования электрохимических характеристик ТЭ с двухслойным электролитом представлены в Таблице 4.5 и на рисунке 4.20. Было исследовано четыре ТЭ с толщиной слоев YSZ от 3 до 4,8 мкм и GDC от 0,8 до 2 мкм. Самые низкие характеристики были получены для ТЭ 1 (рисунок 4.20а). По-видимому, это связано с тем, что суммарной толщины слоя электролита оказалось недостаточно для обеспечения его полной газонепроницаемости и,

как результат, наблюдалось относительно низкое значение НРЦ (1,02 В) и наименьшая плотность мощности при температуре 750 °С.

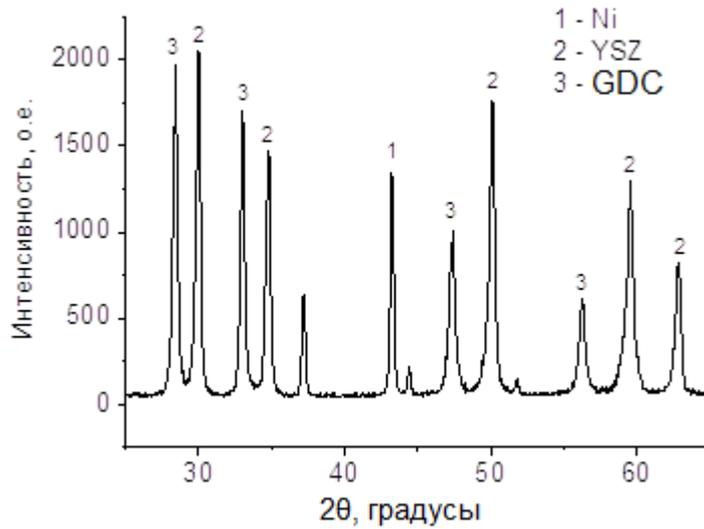


Рисунок 4.19 – Дифрактограмма двухслойного YSZ|GDC электролита на восстановленном Ni/YSZ аноде

Таблица 4.5 – Характеристики ТЭ с двухслойным YSZ|GDC электролитом при температуре 750 °С

ТЭ	Толщина электролита, мкм		Напряжение разомкнутой цепи, В	Максимальная плотность мощности мВт/см <sup>2</sup>
	YSZ	GDC		
1	3,5	0,8	1,020	930
2	3	1,1	1,100	1000
3	4	1,5	1,150	1150
4	4,8	2	1,082	1050

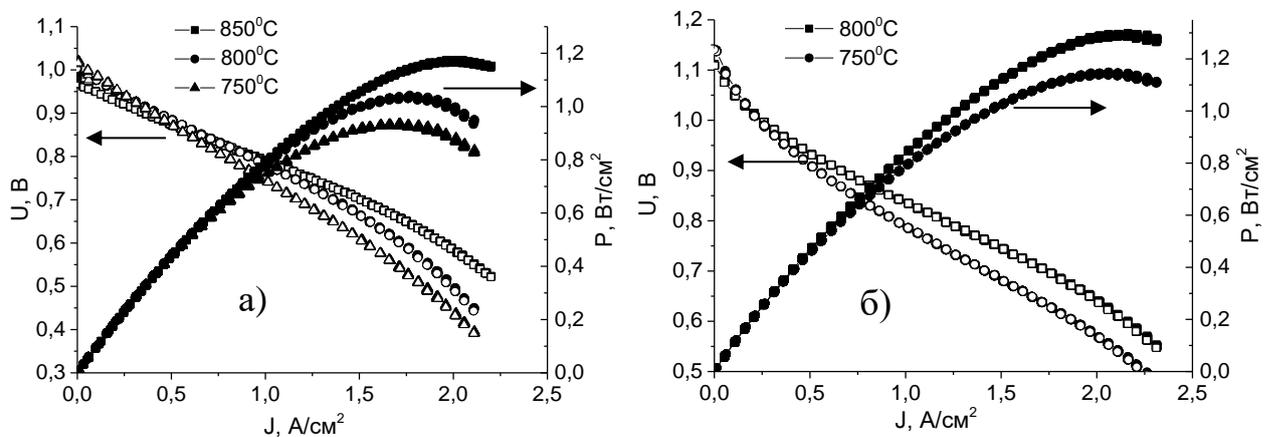


Рисунок 4.20 – Вольтамперные (светлые маркеры) и мощностные (темные маркеры) характеристики ТЭ с двухслойным YSZ|GDC электролитом: а – ТЭ 1; б – ТЭ 3 (Таблица 4.5)

Наилучшие характеристики были получены для ТЭ 3, у которого толщина YSZ слоя электролита составляла 4 мкм, а толщина слоя GDC – 1,5 мкм. Для ТЭ 3 при температуре 800 °С и 750 °С были получены значения напряжения разомкнутой цепи 1,124 и 1,140 В и максимальной плотности мощности 1,35 и 1,15 Вт/см<sup>2</sup> соответственно. Следует отметить, что увеличение толщины слоев как YSZ, так и GDC у ТЭ 4 не привело к улучшению электрических параметров. Это говорит о том, что существует оптимальная толщина слоев электролита, ниже которой не достигается газонепроницаемость электролита, а выше которой увеличивается омическое сопротивление электролита ТЭ.

Если сравнить полученные результаты с характеристиками ТЭ с однослойными YSZ (рисунок 4.5б) и GDC (рисунок 4.6б) электролитами, которые имеют аналогичные электроды и отличаются только количеством слоев электролита, то очевидно преимущество ТЭ с двухслойным YSZ|GDC электролитом. При температуре 750 °С ТЭ с однослойным YSZ (4 мкм) и GDC (3 мкм) электролитом продемонстрировали плотность мощности 500 и 620 мВт/см<sup>2</sup>, что вдвое меньше чем у ТЭ с двухслойным электролитом (1,15 Вт/см<sup>2</sup>) суммарная толщина которого равна 5,5 мкм. Казалось бы, увеличение суммарной толщины двухслойного электролита должно привести к увеличению омического сопротивления электролита и снижению плотности мощности. Однако двухслойный электролит обеспечивает более высокое значение НРЦ чем GDC электролит вследствие того, что слой YSZ предотвращает прямой контакт слоя GDC с водородом. С другой стороны, как отмечалось выше, в случае с двухслойным электролитом с катодом контактирует слой GDC, что обеспечивает более высокую скорость переноса кислорода на границе «электролит-катод» и скорость поверхностного обмена кислорода [278, 279].

Полученные значения плотности мощности для ТЭ с двухслойным электролитом превосходят результаты, представленные в других работах. Например, в [287] был исследован ТЭ с несущим Ni/YSZ анодом, YSZ электролитом толщиной около 20 мкм, сформированным методом шликерного литья, и слоем GDC толщиной 1 мкм, нанесенным методом реактивного магнетронного распыления. При температуре 800 °С плотность мощности составила около 1 Вт/см<sup>2</sup>.

#### **4.5 Формирование тонкопленочных трехслойных GDC|YSZ|GDC электролитов методом реактивного магнетронного распыления**

Перспективным подходом увеличения эффективности ТОТЭ является использование тонкопленочного электролита, в котором тонкий слой YSZ наносится между двумя слоями GDC или SDC [288] для блокировки электронной проводимости допированного оксида церия.

Судзуки и др. [289] сформировали трехслойный GDC|ScSZ|GDC электролит ТОТЭ трубчатой конструкции с несущим анодом используя метод многократного окунаия и совместного отжига. Толщина каждого слоя электролита составляла примерно 3, 3 и 12 мкм соответственно. ТОТЭ продемонстрировал напряжение разомкнутой цепи более 1 В и плотность мощности  $0,35 \text{ Вт/см}^2$  при напряжении 0,7 В и рабочей температуре 650 °С.

Хорита и др. [290] использовали метод шликерного литья и процесс совместного отжига для изготовления толстого электролита GDC|YSZ|GDC (70/7/70 мкм). Основными проблемами этого подхода были различная усадка слоев оксидов церия и циркония при спекании и неудовлетворительная механическая прочность многослойного электролита. Кроме того, высокотемпературное спекание приводило к неизбежной химической реакции между GDC и YSZ.

Наиболее впечатляющие результаты для трехслойного GDC|YSZ|GDC электролита были получены Нох и др. [291]. Электролит с толщиной слоев 1/0,1/1 мкм был нанесен на NiO/YSZ анод с помощью импульсного лазерного осаждения. Тонкопленочный твердооксидный топливный элемент продемонстрировал напряжение разомкнутой цепи 1,05 В и максимальную плотность мощности около  $2,1 \text{ Вт/см}^2$  при 650 °С.

В данном разделе описаны результаты исследования трехслойного GDC|YSZ|GDC электролита, который впервые был нанесен на несущие аноды методом реактивного магнетронного распыления. Характеристики изготовленных ТЭ были сравнены с характеристиками ТЭ с однослойным (YSZ) и двухслойным (YSZ|GDC) электролитом. Во всех случаях электролит после нанесения был подвержен отжигу в воздушной атмосфере при температуре 1200 °С в течение двух часов. Исследовано влияние количества и толщины слоев электролита на характеристики ТЭ. Электролит наносился на NiO/YSZ аноды фирмы KCERACELL. Для измерения ВАХ ТЭ на электролит трафаретной печатью наносился LSC катод, который спекался во время нагрева ТЭ до рабочей температуры 800 °С.

Обязательным условием формирования газонепроницаемых электролитов субмикронной толщины методом магнетронного распыления является очень гладкая и однородная поверхность анодов с малой пористостью и минимальным размером пор (от нескольких сотен до нескольких десятков нанометров). На рисунке 2.2б представлен скол анода фирмы KCERACELL в исходном (окисленном) виде. Изображение получено в режиме со вторичными электронами. Пористый анод толщиной 500 мкм имеет анодный функциональный слой толщиной 10 мкм, имеющий гораздо более плотную структуру по сравнению с основным слоем анода. Однако, как видно на рисунке 4.21, после восстановления в водороде АФС становится достаточно пористым, с размером пор около 1–1,5 мкм.

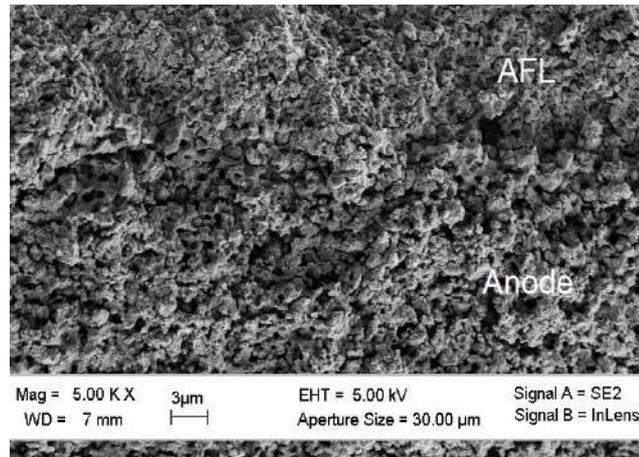


Рисунок 4.21 – Микрофотография скола анода фирмы KCERACELL после восстановления NiO в водороде

Для оценки минимальной толщины электролита для этого анода, надежно обеспечивающей газонепроницаемость, были изготовлены ТЭ с однослойным YSZ электролитом толщиной 3,2 и 5,3 мкм [213]. Значения НРЦ и плотности мощности ТЭ с данным электролитом, измеренные при различных температурах, приведены в таблице 4.6. НРЦ величиной 1,08–1,13 В было получено во всем диапазоне температур (от 600 °С до 800 °С) для обоих ТЭ. Это говорит о том, что толщина электролита 3 мкм достаточна для обеспечения его газонепроницаемости. Наибольшие значения плотности мощности во всем диапазоне температур показал ТЭ с более тонким электролитом. При уменьшении толщины электролита с 5,3 до 3,2 мкм плотность мощности увеличилась с 1857 до 2300 мВт/см<sup>2</sup> при температуре 800 °С и с 115 до 235 мВт/см<sup>2</sup> при 600 °С. Это, очевидно, объясняется более низким омическим сопротивлением ТЭ с более тонким электролитом.

Таблица 4.6 – Значения НРЦ и максимальной плотности мощности ( $P_{\max}$ ) ТОТЭ с однослойными и многослойными электролитами при различных рабочих температурах

Электролит (толщина)	Параметры	Рабочая температура				
		800 °С	750 °С	700 °С	650 °С	600 °С
YSZ (3,2 мкм)	НРЦ, мВ	1080	1130	1133	1121	1100
	$P_{\max}$ , мВт/см <sup>2</sup>	2300	1590	950	480	235
YSZ (5,3 мкм)	НРЦ, мВ	1098	1123	1127	1121	1097
	$P_{\max}$ , мВт/см <sup>2</sup>	1857	1088	589	280	115
YSZ GDC (3,2/1мкм)	НРЦ, мВ	1097	1104	1113	1113	1105
	$P_{\max}$ , мВт/см <sup>2</sup>	2510	1850	1331	804	390
YSZ GDC (5,3/1,8 мкм)	НРЦ, мВ	1122	1160	1170	1175	1180
	$P_{\max}$ , мВт/см <sup>2</sup>	2400	1915	1220	633	290

GDC YSZ GDC (3/0,5/1 мкм)	НПЦ, мВ	878	901	905	896	884
	$P_{\max}$ , мВт/см <sup>2</sup>	2000	1790	1368	754	353
GDC YSZ GDC (3/1/1 мкм)	НПЦ, мВ	1060	1070	1080	1081	1076
	$P_{\max}$ , мВт/см <sup>2</sup>	2580	2100	1506	911	460

Были изготовлены и сравнены характеристики двух ТЭ с двухслойным YSZ|GDC электролитом. В одном ТЭ толщина слоев YSZ и GDC составляла 3,2 и 1 мкм соответственно. В другом ТЭ толщина этих слоев составляла 5,3 и 1,8 мкм (таблица 4.6).

На рисунке 4.22 показана микроструктура анодной подложки с осажденным YSZ|GDC (3,2/1 мкм) электролитом (после отжига на воздухе при 1200°C). Видно, что двухслойный электролит имеет хорошую адгезию к аноду, и граница между ними едва различима. Поверхность слоя GDC имеет зернистую структуру, с плотно упакованными зернами размером от 200 нм до 1,5 мкм. На рисунке 4.22в для получения фазового контраста был использован режим съемки с помощью детектора обратно рассеянных электронов. Светлый слой GDC четко выделяется на фоне более темного слоя YSZ. Это изображение было получено после тестирования ТЭ, поэтому анод находится в восстановленном состоянии. Можно наблюдать хорошую адгезию между слоями YSZ и GDC, а также хороший контакт электролита с анодом, даже после его восстановления и образования пор. Контакт между электролитом и катодом, наоборот, не очень хорош, что объясняется низкой температурой спекания катода (800 °C). Но оптимизация температуры спекания LSC катода не входила в задачи данной работы.

Несмотря на то, что общая толщина двухслойного электролита увеличивалась по сравнению с однослойным, ТЭ с двухслойным электролитом демонстрируют более высокие характеристики (таблица 4.6). В обоих случаях (со слоями YSZ толщиной 3,2 и 5,3 мкм) нанесение барьерного слоя GDC привело к увеличению плотности мощности ТЭ при сохранении высокого уровня НПЦ. Осаждение слоя GDC толщиной 1 мкм на электролит YSZ толщиной 3,2 мкм привело к увеличению максимальной плотности мощности с 2300 до 2510 мВт/см<sup>2</sup> при температуре 800 °C и с 235 до 390 мВт/см<sup>2</sup> при температуре 600 °C, по сравнению с ТЭ с однослойным электролитом. Стоит отметить, что наибольшее увеличение мощности наблюдалось при более низких температурах. Аналогичное явление наблюдалось выше (в разделе 4.4) при нанесении YSZ|GDC электролита на аноды фирмы SOFCMAN.

Мукаи с соавторами [292] получили близкие значения плотности мощности (400 мВт/см<sup>2</sup> при 600 °C) для ТЭ с несущим анодом, двухслойным электролитом YSZ|GDC (3/5 мкм) и катодом Gd<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>CoO<sub>3</sub>, которые были нанесены методом импульсного лазерного осаждения.

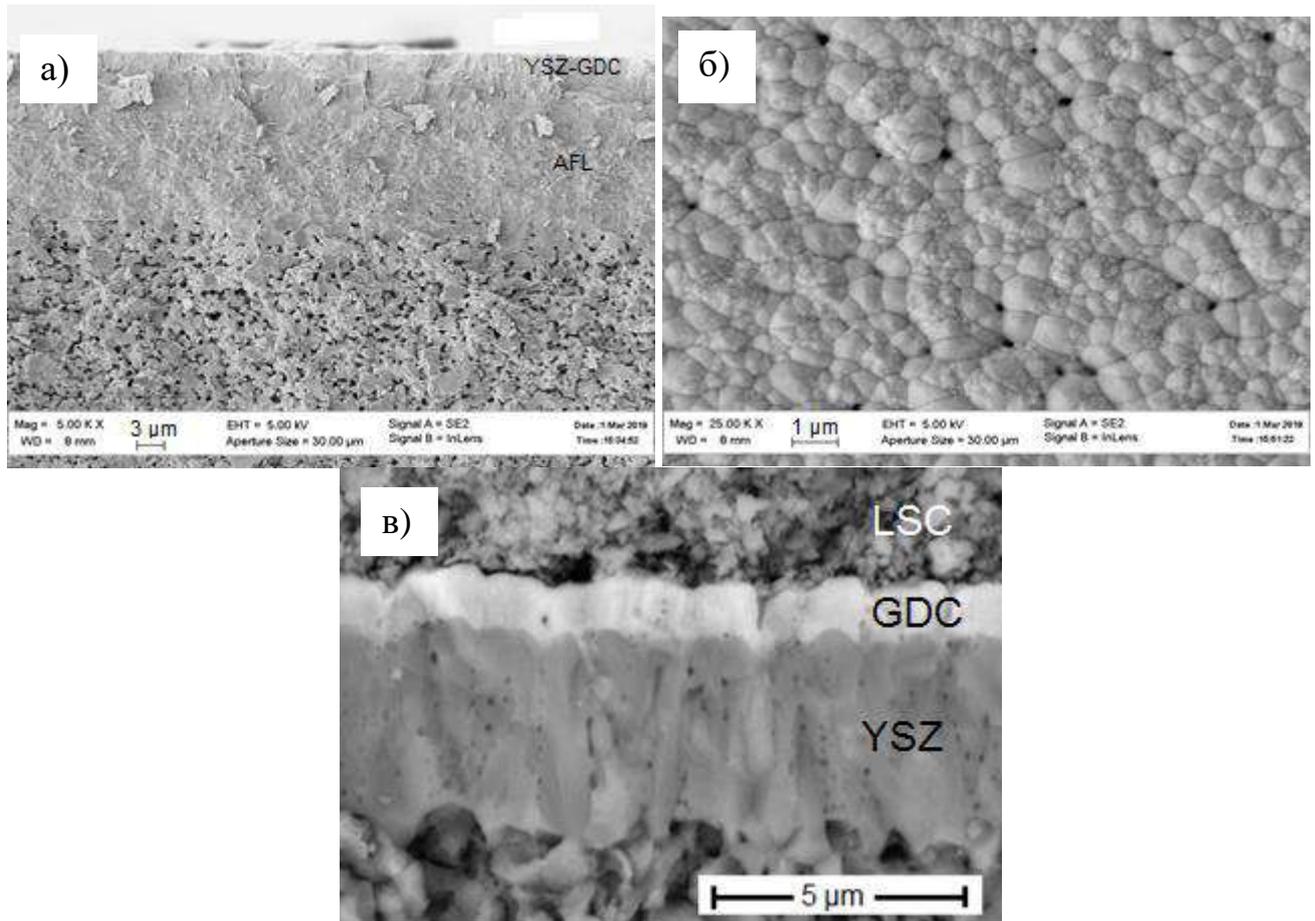


Рисунок 4.22 – Микрофотографии поперечного сечения двухслойного электролита YSZ|GDC на окисленной анодной подложке (а); поверхность слоя GDC (б); увеличенное изображение YSZ|GDC электролита после тестирования ТЭ (в)

Причина увеличения мощности при использовании двухслойного электролита была обсуждена выше и заключается в том, что сопротивление границы электролит-катод уменьшается после осаждения слоя GDC. Парк [55] и Фан [56] с соавторами показали, что осаждение тонких пленок GDC или YDC на YSZ электролит приводит к увеличению плотности тока обмена кислорода. Ким и др. [293] обнаружили, что энергия активации для внедрения кислорода в электролит составляет около 0,38 эВ для YSZ и только 0,07 эВ для YDC. Это приводит к более высоким характеристикам LSC катода в контакте с GDC электролитом по сравнению с YSZ электролитом.

Сравнение характеристик двух топливных элементов, у которых двухслойный электролит YSZ|GDC был сформирован без стадии высокотемпературного отжига в воздушной атмосфере и с последующим после нанесения отжигом, показало двукратное увеличение плотности мощности ТЭ после высокотемпературного отжига электролита (рисунок 4.23). Аналогичная тенденция наблюдалась и для однослойных YSZ и GDC электролитов. Это связано с тем, что независимо от

архитектуры (количества слоев) и материала электролита с анионной проводимостью высокотемпературный отжиг приводит к повышению плотности структуры (за счет рекристаллизации столбчатых зерен), увеличению степени кристалличности, стабилизации химического состава (улучшению стехиометрии по кислороду) слоев, нанесенных методом магнетронного распыления.

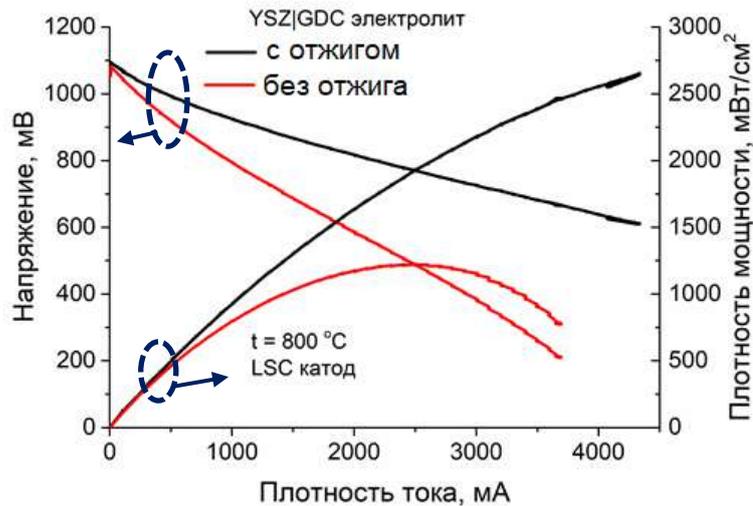


Рисунок 4.23 – Вольтамперные и мощностные характеристики топливных элементов с двухслойным YSZ|GDC (5,3|1,8 мкм) электролитом, сформированным без отжига и с отжигом. Температура 800 °C

Чтобы уменьшить омическое сопротивление электролита на основе слоев YSZ и GDC, необходимо уменьшить толщину слоя YSZ, так как YSZ имеет более высокое сопротивление, чем GDC. В трехслойном электролите слой YSZ должен быть не только тонким, но и сплошным, чтобы блокировать электронную проводимость GDC. Слой GDC со стороны анода должен быть достаточно толстым, чтобы перекрыть дефекты на поверхности анода, которые могут нарушить сплошность слоя YSZ. Исходя из этих соображений, были изготовлены два ТЭ с трехслойным электролитом GDC|YSZ|GDC, в которых толщина слоев составляла 3/0,5/1 мкм и 3/1/1 мкм (таблица 4.6).

На рисунке 4.24 представлено изображение скола ТЭ с GDC|YSZ|GDC электролитом (3/1/1 мкм) после тестирования. Электролит имеет визуально плотную структуру без выраженных столбчатых зерен, в которой три слоя хорошо сцеплены друг с другом и граница между ними плохо различима. В электролите присутствуют закрытые, изолированные друг от друга поры небольшого размера.

Как видно из таблицы 4.6, ТЭ с трехслойным электролитом (3/0,5/1 мкм), в которой слой YSZ имеет толщину 0,5 мкм, имеет низкие значения НРЦ (0,87–0,9 В) во всем диапазоне

температур. Это означает, что толщины слоя YSZ 0,5 мкм недостаточно для обеспечения его сплошности и блокировки электронной проводимости электролита. ТЭ с трехслойным электролитом, толщина слоев которого составляет 3/1/1 мкм, демонстрирует стабильные значения НРЦ выше 1,06 В. Это свидетельствует о сплошности YSZ слоя и его эффективности для блокировки тока утечки, который вызывает падение НРЦ.

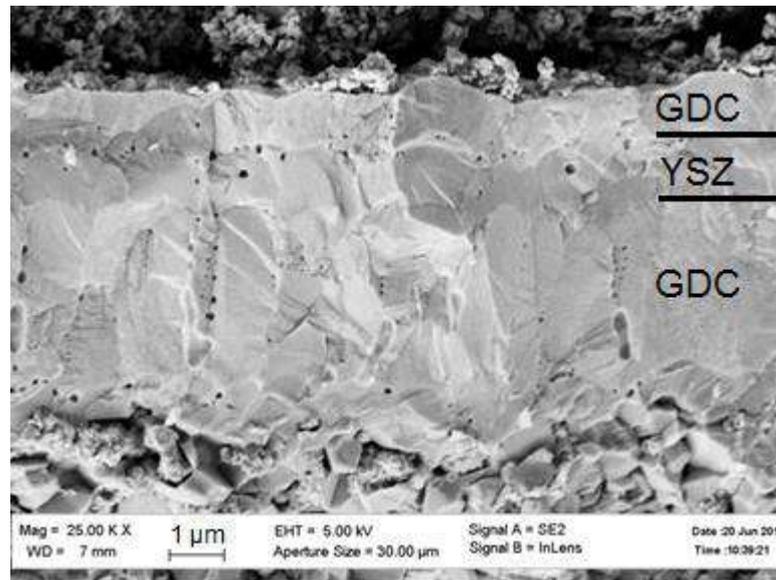


Рисунок 4.24 – Изображение трехслойного GDC|YSZ|GDC электролита после тестирования ТЭ (снимок сделан в режиме со вторичными электронами)

На рисунке 4.25а показаны вольтамперные и мощностные характеристики ТЭ с трехслойным GDC|YSZ|GDC (3/1/1 мкм) электролитом. Максимальная плотность мощности находится в диапазоне от 460 мВт/см<sup>2</sup> при 600 °С до 2580 мВт/см<sup>2</sup> при 800 °С. Этот топливный элемент демонстрирует наибольшую эффективность среди всех ТЭ, представленных в таблице 4.6.

Спектры импеданса ТЭ с трехслойным электролитом, измеренные при напряжении разомкнутой цепи, приведены на рисунке 4.25б. При снижении рабочей температуры омическое и поляризационное сопротивления увеличивались из-за снижения проводимости материала и скорости протекания реакций. Омическое сопротивление при снижении температуры с 800 °С (0,053 Ом·см<sup>2</sup>) до 700 °С (0,102 Ом·см<sup>2</sup>) увеличилось в 2 раза. Поляризационное сопротивление увеличилось почти в 3,5 раза, с 0,15 Ом·см<sup>2</sup> при 800 °С до 0,52 Ом·см<sup>2</sup> при 700 °С. Чем ниже температура, тем больший вклад вносит поляризационное сопротивление катода в общее поляризационное сопротивление, поскольку катод обычно проявляет очень низкую электрохимическую активность при низких температурах.

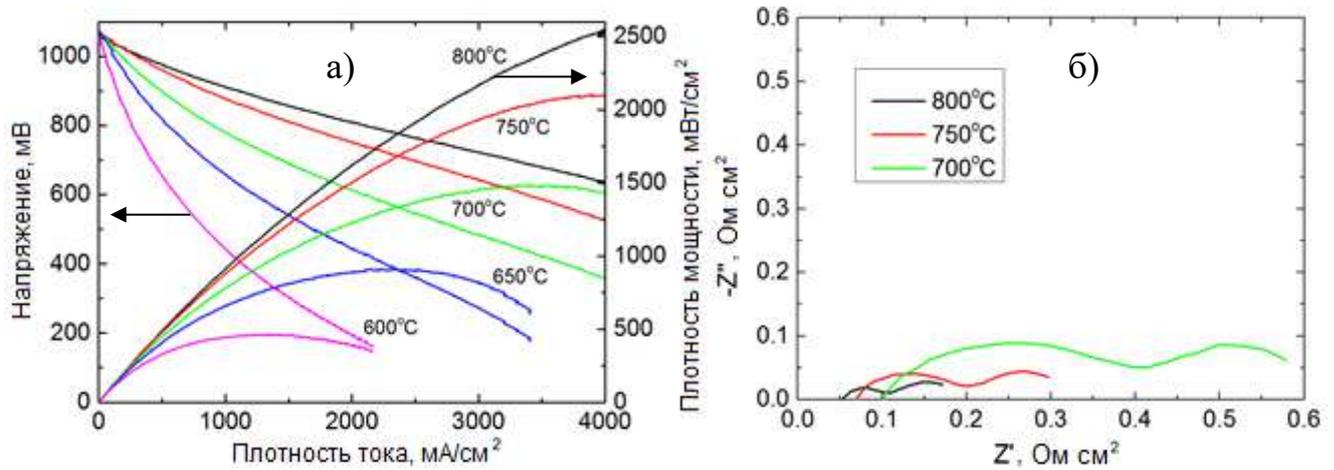


Рисунок 4.25 – Вольтамперные и мощностные характеристики ТЭ с трехслойным GDC|YSZ|GDC (3/1/1 мкм) электролитом, измеренные в диапазоне температур 600–800 °С (а) и спектры импеданса данного ТЭ при различных рабочих температурах (б).

Расход водорода - 120 мл/мин, воздуха - 350 мл/мин

В таблице 4.7 приведено сравнение плотности мощности ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции с тонкопленочным двухслойным YSZ|GDC и трехслойным GDC|YSZ|GDC электролитом, изготовленным различными технологиями. ТЭ с электролитом, полученным магнетронным напылением, демонстрируют более высокие характеристики, чем ТЭ с электролитом, изготовленным методом трафаретной печати, окунания и, в некоторых случаях, импульсного лазерного осаждения. Хотя еще большие характеристики, например, плотность мощности более 2 Вт/см<sup>2</sup> при 650 °С можно достичь, используя более тонкий слой электролита [291] или тонкие катоды с нано- или градиентной структурой [297].

Таблица 4.7 – Сравнение характеристик ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции с тонкопленочным двухслойным YSZ|GDC и трехслойным GDC|YSZ|GDC электролитом

Электролит	Толщина слоев электролита	Метод изготовления электролита	Катод	Максимальная плотность мощности ТЭ	Ссылка
YSZ GDC	3/5 мкм	Импульсное лазерное осаждение	Gd <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> CoO <sub>3</sub>	P <sub>max</sub> = 400, 450 and 500 мВт/см <sup>2</sup> при 600 °С, 650 °С и 700 °С	[292]
YSZ GDC	0,33/6 мкм	Импульсное лазерное осаждение	LSC/GDC	P <sub>max</sub> = 188, 430 and 587 мВт/см <sup>2</sup> при 650 °С, 700 °С и 750 °С	[294]
YSZ GDC	5/5 мкм	Трафаретная печать	LSCF/GDC	P <sub>max</sub> = 1400 мВт/см <sup>2</sup> при 750 °С. Показано изготовление ТЭ большой площади (10 см × 10 см <sup>2</sup> )	[295]
YSZ GDC	6/0,15 мкм	Трафаретная печать (YSZ) и аэрозольное	LSC	P <sub>max</sub> = 850 мВт/см <sup>2</sup> при 650 °С	[296]

Электролит	Толщина слоев электролита	Метод изготовления электролита	Катод	Максимальная плотность мощности ТЭ	Ссылка
		химическое осаждение из газовой фазы (GDC)			
YSZ GDC	6/0,5 мкм	Метод центрифугирования	Тонкий наноструктурированный LSCF	$P_{\max} = 2140$ and $1290$ мВт/см <sup>2</sup> при $650$ °C и $550$ °C	[297]
YSZ GDC	3,2/1 мкм	Магнетронное распыление	LSC	$P_{\max} = 2510$ и $390$ мВт/см <sup>2</sup> при $800$ °C и $600$ °C	Данная работа
GDC ScSZ GDC	3/3/12 мкм	Метод окунания	LSCF	$P_{\max} = 400$ мВт/см <sup>2</sup> при $650$ °C	[289]
GDC YSZ GDC	1/0,1/1 мкм	Импульсное лазерное осаждение	LSC/GDC с градиентной структурой	$P_{\max} = 2100$ мВт/см <sup>2</sup> при $650$ °C	[291]
GDC YSZ GDC	3/1/1 мкм	Магнетронное распыление	LSC	$P_{\max} = 2580$ и $911$ мВт/см <sup>2</sup> при $800$ °C и $650$ °C	Данная работа

#### 4.6 Формирование методом магнетронного распыления двухслойных YSZ|GDC электролитов на анодах размером $50 \times 50$ мм<sup>2</sup>

В данном разделе рассмотрены результаты исследования характеристик ТЭ анод-поддерживающей конструкции с двухслойным YSZ|GDC электролитом, нанесенным методом реактивного магнетронного распыления на подложки площадью  $50 \times 50$  мм<sup>2</sup>. ТЭ такого размера являются промежуточным вариантом между малоразмерными ТЭ, создаваемыми с исследовательской целью, и ТЭ площадью  $100 \times 100$  мм<sup>2</sup> и более, из которых собираются стеки твердооксидных топливных элементов для автономных энергоустановок. Основным отличием топливных элементов размером  $50 \times 50$  мм<sup>2</sup> от малоразмерных ТЭ диаметром 20 мм, исследуемых выше, является необходимость их испытания с токосъемными пластинами из нержавеющей стали, т.е. без использования токосъемных сеток из благородных металлов. Это делает условия испытаний с точки зрения токосъема, распределения температур и газов по площади ТЭ максимально близкими к условиям реальной эксплуатации стеков ТОТЭ.

*Топливные элементы размером  $50 \times 50$  мм<sup>2</sup> с YSZ|GDC электролитом на анодах фирмы SOFCMAN.*

Слои электролита наносились на анодные подложки методом биполярного среднечастотного магнетронного распыления, после чего отжигались при температуре  $1100$  °C на воздухе [298]. Катодный слой формировали методом трафаретной печати с использованием пасты LSCF/GDC. Для ТЭ № 1–3 (Таблица 4.8) катодный слой предварительно высушивался при температуре  $100$  °C, а затем спекался при рабочей температуре ТЭ ( $750$  °C) в процессе его первого

включения. Для образцов № 4–6 (Таблица 4.8) катод спекали в воздушной атмосфере при температуре 1100 °С в течении 2 часов.

Исследование электрохимических характеристик ТЭ (рисунок 4.26а) проводилось в испытательном стенде, описанном в разделе 2.3. Токовые коллекторы с шириной и глубиной газовых каналов 1,6 и 0,8 мм, соответственно, были изготовлены из коррозионностойкой нержавеющей стали марки SS430 (рисунок 4.26б). Защитное проводящее покрытие на катодном токовом коллекторе отсутствовало. В качестве уплотнения использовалась стекловуаль М524-С114 с температурой плавления около 600 °С.

При испытании ТЭ нагревались со скоростью 250 °С/час при подаче в анодную полость азота с расходом 400 мл/мин до температуры 750 °С. Затем азот заменяли на азотно-водородную смесь (скорость подачи азота и водорода была 400 и 250–300 мл/мин, соответственно), а на катодную сторону подавали осушенный воздух с расходом 600 мл/мин, и в течение 2 часов происходило восстановление анода.

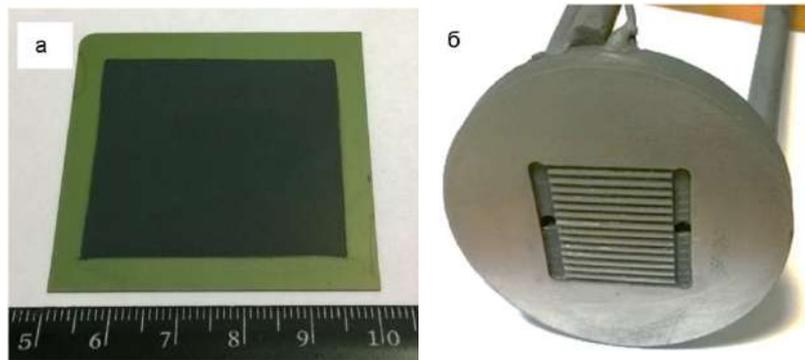


Рисунок 4.26 – Внешний вид ТЭ размером 50×50 мм<sup>2</sup> с YSZ|GDC электролитом на аноде фирмы SOFCMAN (а) и токового коллектора из стали марки SS430 (б)

Был изготовлен ряд ТЭ с различным соотношением толщин слоев YSZ и GDC (Таблица 4.8).

Таблица 4.8 – Описание и характеристики исследуемых ТЭ при температуре 750 °С

ТЭ, №	Толщина слоев		Площадь катода	НРЦ, В	$P_{max}$ , мВт/см <sup>2</sup>
	YSZ, мкм	GDC, мкм			
1	5	1,8	12 см <sup>2</sup> , спечен при 750 °С	1,11	467
2	6	3		1,09	591
3	4	2,5		1,04	516
4	5	0,8	16 см <sup>2</sup> , спечен при 1100 °С	1,05	443
5	3,4	0,7		1,05	522
6	3,2	11		1,05	462

где  $P_{\max}$  – это максимальная плотность мощности ТЭ.

На рисунке 4.27 представлено изображение скола ТЭ № 1 и № 6. Видно, что слои двухслойного электролита имеют достаточно плотную и однородную структуру без трещин и отслаиваний, а также хорошую адгезию, как с анодом, так и между собой.

Напряжение разомкнутой цепи в первые часы испытаний для всех ТЭ находилось в интервале от 1,04 до 1,1 В, что близко к теоретически возможному значению при данной температуре и расходах газов. Это свидетельствует о газонепроницаемости сформированного электролита, и о том, что слой YSZ имеет достаточную толщину и сплошность для предотвращения контакта слоя GDC с водородом. После 24 часов испытаний напряжение разомкнутой цепи немного увеличивалось (на 0,01 – 0,03 В), что может быть связано с более полным восстановлением Ni в аноде.

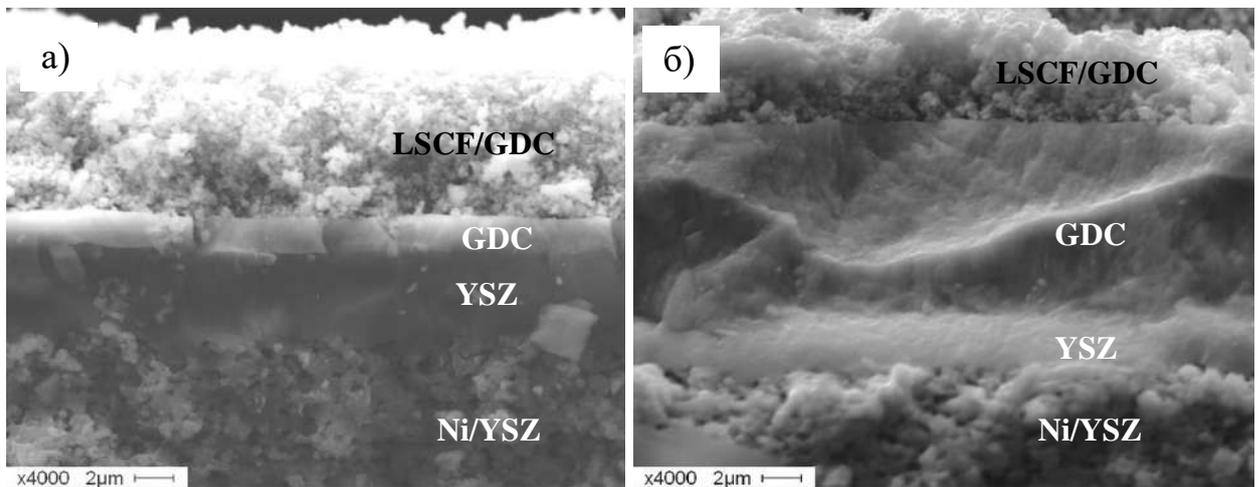


Рисунок 4.27 – Изображение скола ТЭ со структурой NiO/YSZ анод + YSZ|GDC электролит + LSCF/GDC катод: ТЭ № 1 (а); ТЭ № 6 (б)

На рисунке 4.28 представлены вольтамперные характеристики ТЭ № 1–6. Из приведенных графиков и таблицы 4.8 видно, что явная зависимость плотности мощности от температуры спекания катода отсутствует. Максимальная плотность мощности ТЭ находится в диапазоне 443–591 мВт/см<sup>2</sup>. Наибольшее значение  $P_{\max}$  продемонстрировал ТЭ № 2. Наименьшую плотность мощности из исследуемых ТЭ продемонстрировал ТЭ № 6, у которого электролит имеет наибольшую толщину. Поэтому полученные значения плотности мощности согласуются с тем фактом, что увеличение толщины электролита приводит к увеличению омического сопротивления электролита.

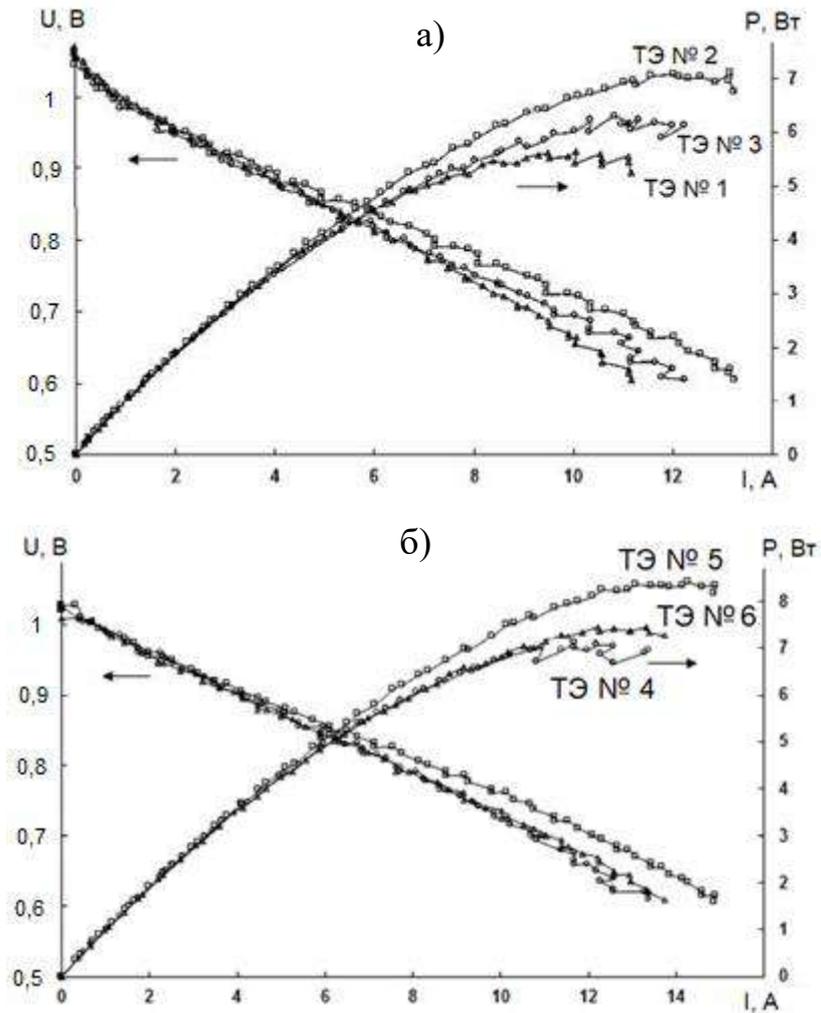


Рисунок 4.28 – Вольтамперные и мощностные характеристики ТЭ со структурой NiO/YSZ анод + YSZ|GDC электролит + LSCF/GDC катод: а - катод спечен при температуре 750 °С; б - катод спечен при 1100 °С

При малых токах (до 1 А) на ВАХ рисунка 4.28а видны активационные потери, связанные с перенапряжением на катоде. Этот вид потерь отсутствует на рисунке 4.28б для ТЭ №3–6 с предварительно спеченным при 1100 °С катодом, где вольтамперные характеристики изменяются линейно. Это, по-видимому, связано с тем, что спекание при большей температуре улучшает контакт между гранулами внутри катода и контакт между катодом и электролитом.

Если сравнить максимальные значения плотности мощности топливных элементов размером  $50 \times 50 \text{ мм}^2$  с YSZ|GDC электролитом на анодах фирмы SOFCMAN ( $443\text{--}591 \text{ мВт/см}^2$ ) с ТЭ аналогичного состава, но диаметром 20 мм (см. Таблицу 4.5), то видно, что увеличение площади ТЭ приводит к существенному (в два и более раз) уменьшению  $P_{\text{max}}$ . В этом нет ничего удивительного, поскольку с увеличением площади ТЭ труднее обеспечить надежный

электрический контакт между электродами и токосъемами (интерконнекторами), что проявляется в росте контактного сопротивления на границе «электрод-токосъем».

Была исследована стабильность работы изготовленных ТЭ, для чего измерялась зависимость их мощности от времени непрерывной работы (рисунок 4.29). При этом напряжение на нагрузке поддерживалось постоянным (0,7 В). Для всех топливных ячеек в первые 24 часа работы происходит существенное снижение мощности (примерно на 20%). В дальнейшем падение мощности хоть и не прекращается, но становится более медленным. Падение мощности в первые часы работы может быть связано с окислением токового коллектора из нержавеющей стали со стороны катода, которое приводит к увеличению омического сопротивления на границе катода с токосъемом. После формирования оксидной пленки доступ кислорода к металлу затрудняется, и рост оксидной пленки замедляется.

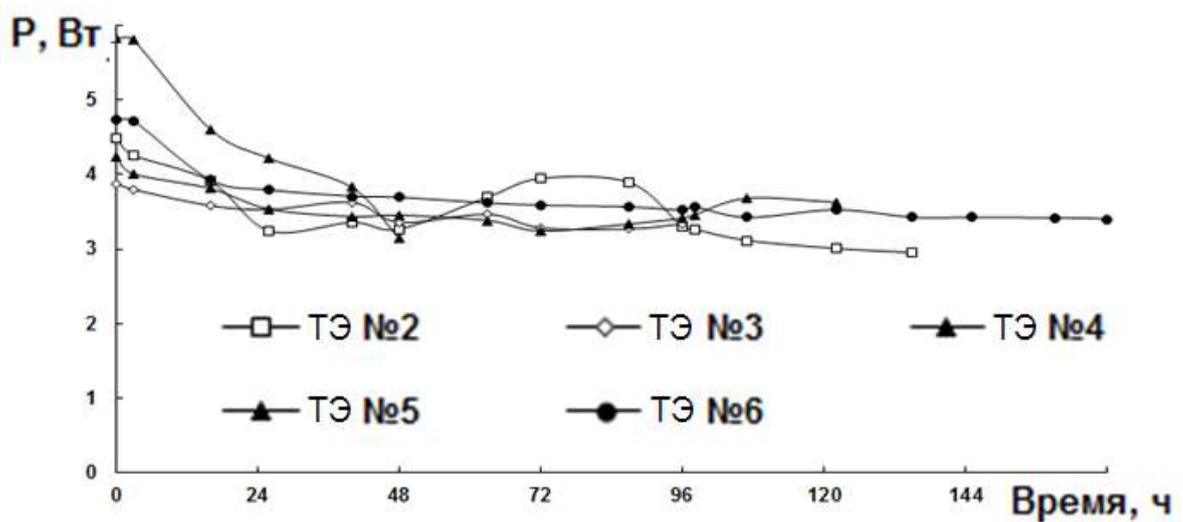


Рисунок 4.29 – Зависимости мощности ТЭ  $50 \times 50 \text{ мм}^2$  со структурой NiO/YSZ анод + YSZ|GDC электролит + LSCF/GDC катод от времени работы под постоянной нагрузкой ( $U = 0.7 \text{ В}$ ).

Расход топлива:  $\text{H}_2$  – 250 мл/мин,  $\text{N}_2$  – 350 мл/мин; воздуха – 600 мл/мин. Температура  $750 \text{ }^\circ\text{C}$

Существенного отличия в стабильности работы ТЭ №2–6 не выявлено. Через 24 часа непрерывной работы плотность мощности всех ТЭ под нагрузкой ( $U = 0.7 \text{ В}$ ) имеет среднее значение около  $300 \text{ мВт/см}^2$ .

*Топливные элементы размером  $50 \times 50 \text{ мм}^2$  с YSZ|GDC электролитом на анодах фирмы KCERACELL.*

Слой YSZ|GDC ( $4/2 \text{ мкм}$ ) электролита наносился на анодные подложки методом дуального среднечастотного магнетронного распыления, после чего отжигались при температуре  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе [207].

Двухслойный катод, состоящий из слоев LSCF/GDC и LSCF площадью  $40 \times 40$  мм<sup>2</sup> был нанесен на электролит методом трафаретной печати. Катод спекался при температуре 1100 °С в течение 2 часов. В результате формировались слои толщиной 10 мкм. Для улучшения контакта между LSCF/GDC|LSCF катодом и токосъемной пластиной перед испытанием топливного элемента на катод наносился контактный слой LSC.

Электрохимические характеристики единичных ТЭ были исследованы на испытательном стенде в ИФТТ РАН (г. Черноголовка). ТЭ помещался между двумя токосъемными пластинами с газовыми каналами. Пластины были изготовлены из нержавеющей стали Crofer 22 APU (ThyssenKrupp AG, Германия). Обе пластины были покрыты защитными Ni покрытиями для эффективного подавления диффузии хрома на границу раздела с электродами ТЭ [299]. Токосъемные пластины имели ребра и каналы шириной 1 и 2 мм, соответственно (рисунок 4.30). Для улучшения электрического контакта и уменьшения гидравлического сопротивления потоку топливного газа, со стороны анода была установлена никелевая сетка (УГМК, Россия).

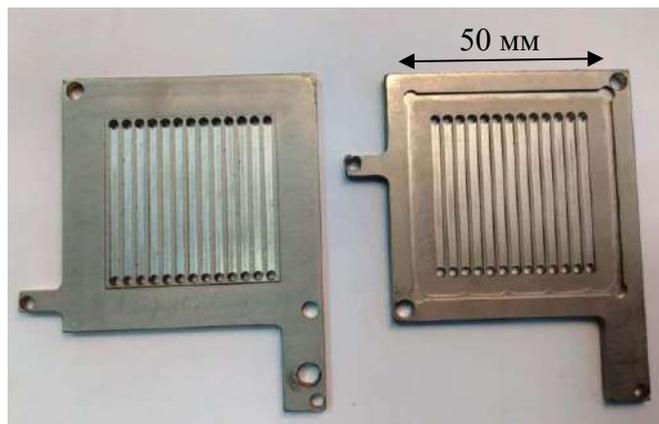


Рисунок 4.30 – Фотография катодной (слева) и анодной (справа) токосъемных пластин

Для герметизации использовались компрессионные уплотнения, вырезанные из листов Thermiculite® 866 (Flexitallic, Великобритания) толщиной 0,7 мм. ТЭ нагревался и охлаждался со скоростью 2 °С/мин. Контрольная термопара располагалась на 3 мм ниже токосъемной анодной пластины. Измерения проводились в диапазоне температур 600–800°С. В качестве окислителя на катод подавался воздух с расходом 1000 мл/мин, а топливом служил увлажненный (3 %) водород с тем же расходом. После восстановления анода и получения стабильного сигнала напряжения разомкнутой цепи проводились измерения ВАХ. ВАХ и спектры импеданса были измерены с помощью потенциостата-гальваностата и импедансметра Reference 3000 с приставкой Reference 30K Booster (Gamry, Италия). Спектры импеданса измерялись в диапазоне частот 0,1 Гц – 300 кГц при разомкнутой цепи; амплитуда сигнала переменного напряжения равнялась 20 мВ.

СЭМ изображение скола изготовленного и испытанного ТЭ показано на рисунке 4.31а.

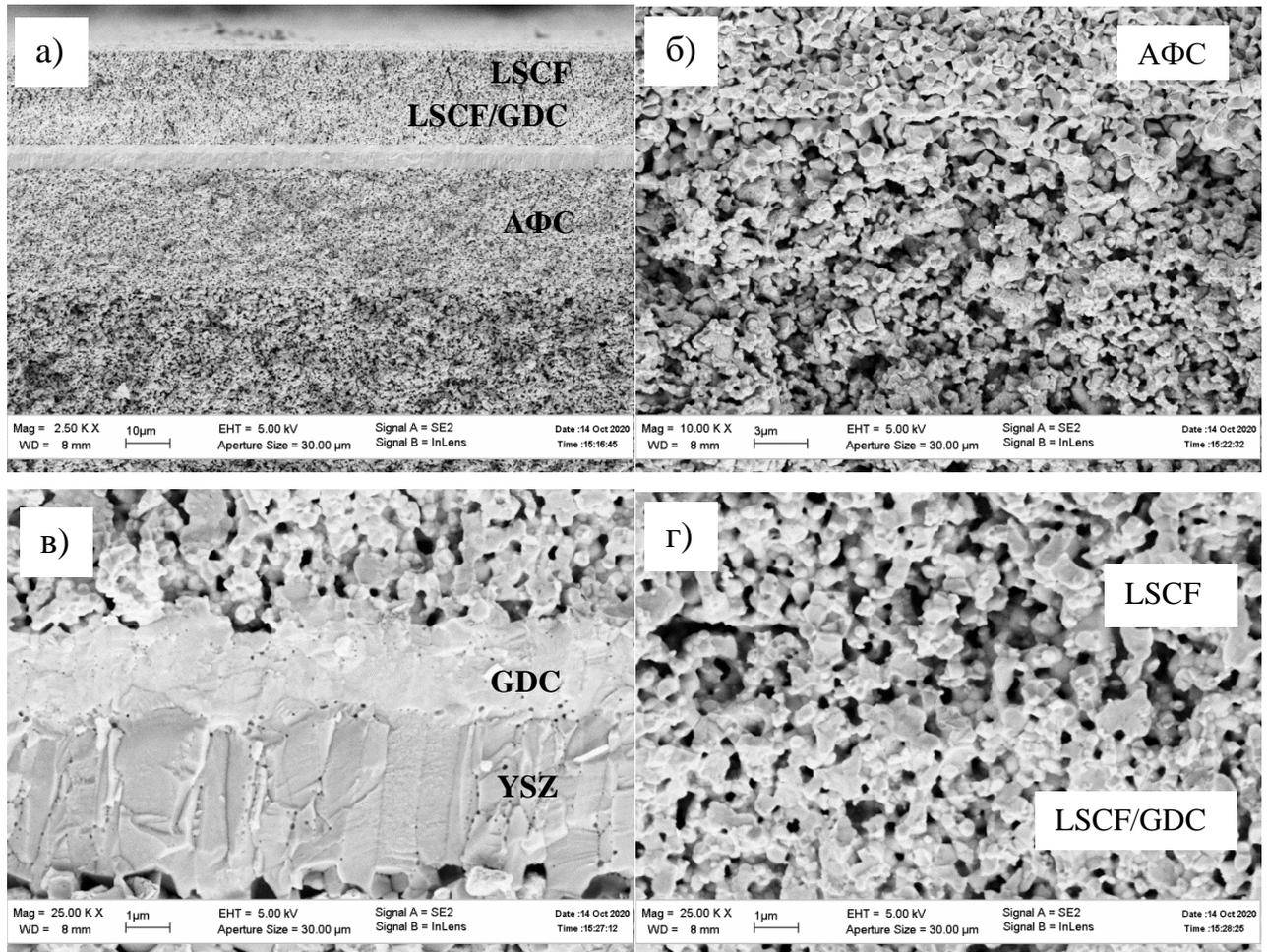


Рисунок 4.31 – Микроструктура топливного элемента (а), анода (б), YSZ|GDC электролита (в) и LSCF/GDC|LSCF катода (г) после испытаний

Тонкие слои YSZ и GDC электролита с плотной структурой равномерно нанесены на анодную подложку (рисунок 4.31в). Слои электролита содержат небольшие закрытые поры диаметром около 90 нм. Они образуются после отжига электролита и рекристаллизации в результате трансформации столбчатых структур в зерна с образованием закрытых пор между зернами [119]. Небольшие закрытые поры могут немного увеличить путь ионов кислорода от катода к аноду. Однако значительное увеличение сопротивления электролита в результате закрытых пор маловероятно, поскольку как размер пор, так и величина пористости не высоки. Напыленный слой GDC имеет плотную структуру в отличие от слоев, полученных высокотемпературным спеканием. Последние часто имеют высокую пористость, что увеличивает омическое сопротивление из-за плохого контакта между YSZ и GDC и диффузии Sr из катода на границу YSZ|GDC с образованием изолирующего слоя [300].

Размер пор на поверхности восстановленного анодного функционального слоя не превышает 1 мкм (рисунок 4.31б), что способствует механической стабильности тонкого электролита. Анодный и катодный слои имеют пористую структуру и хорошее сцепление с

электролитом. Это свидетельствует о том, что тонкий электролит сохраняет свою микроструктуру после высокотемпературных измерений. Катодные слои LSCF/GDC и LSCF имеют одинаковую толщину (10 мкм), но слой LSCF более пористый (рисунок 4.31г).

На рисунке 4.32а показаны измеренные вольтамперные характеристики ТЭ. Напряжение разомкнутой цепи меняется в зависимости от температуры в пределах 1,08–1,1 В, что близко к теоретическому значению. Под нагрузкой ( $U = 0,7$  В) достигаются высокие значения плотности мощности 0,29, 0,55, 0,83, 1,16 и 1,4 Вт/см<sup>2</sup> при температуре 600 °С, 650 °С, 700 °С, 750 °С и 800 °С, соответственно. Эквивалентное удельное сопротивление, вычисленное по наклону кривой ВАХ, составляет 0,725, 0,393, 0,276, 0,201 и 0,168 Ом·см<sup>2</sup> при температуре 600 °С, 650 °С, 700 °С, 750 °С и 800 °С, соответственно. Таким образом, при температуре 750 °С ТЭ площадью 50×50 мм<sup>2</sup> имеет соизмеримую плотность мощности с ТЭ диаметром 20 мм с таким же YSZ|GDC электролитом (см. Таблицу 4.5). Основные отличия полученного ТЭ от представленных в Таблице 4.5 заключается в анодных подложках (аноды фирмы KCERACELL более эффективные) и катодных слоях (двухслойная структура катода LSCF/GDC|LSCF более эффективна по сравнению с однослойной). Оба эти фактора увеличивают производительность ТЭ, компенсируя падение мощности, связанной с увеличением его площади.

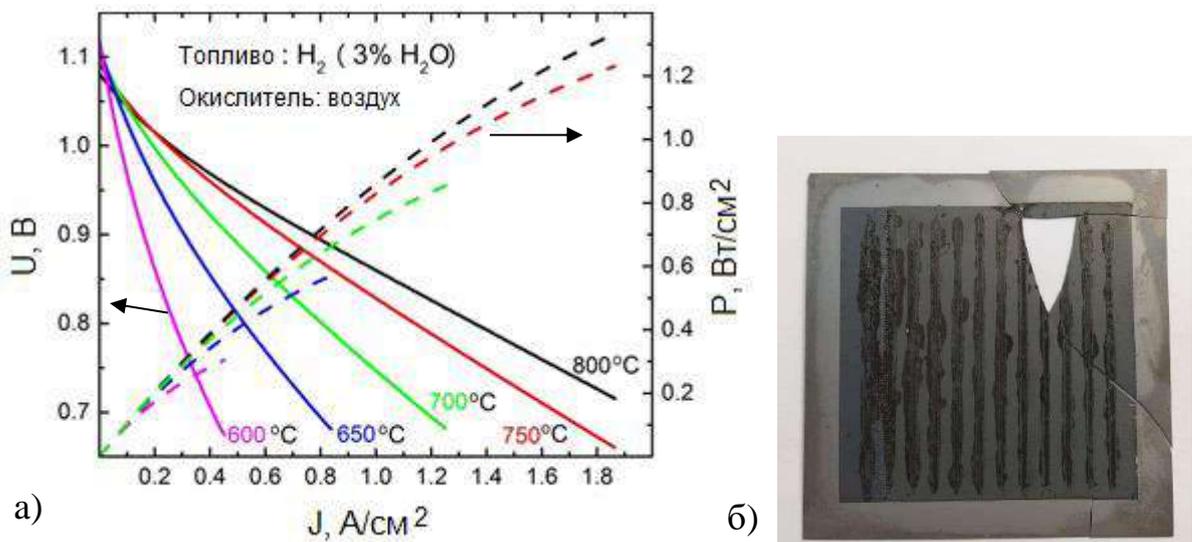


Рисунок 4.32 – Вольтамперные и мощностные характеристики ТЭ 50×50 мм<sup>2</sup> с YSZ|GDC электролитом и LSCF/GDC|LSCF катодом (а); фотография ТЭ после тестирования (б)

На рисунке 4.32б показана фотография ТЭ после тестирования. Вертикальные черные полосы представляют собой остатки пасты LSC, нанесенной на катодную токосъемную пластину для снижения контактного сопротивления на границе катода и токосъема. Используя их размеры, можно оценить площадь контакта между двумя сопрягаемыми поверхностями.

Полученная плотность мощности немного ниже, чем у самого передового ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции из научно-исследовательского центра Юлиха с электролитом толщиной 1 мкм [301]. Полученная в Юлихе плотность мощности служит основным референсным значением для многих разработчиков ТОТЭ. Плотность мощности ТЭ со структурой Ni/YSZ|YSZ|GDC|LSCF, разработанных в Юлихе, имеющих активную площадь катода 16 см<sup>2</sup> составляет 1,89 Вт/см<sup>2</sup> при напряжении 0,7 В и температуре 800 °С.

Плотность мощности разработанных ТЭ 50×50 мм<sup>2</sup> превышает значения, полученные в [302] для ТЭ со структурой Ni/YSZ|YSZ(1 мкм)|GDC(300 нм)|LSCF. В работе [302] плотность мощности составила 150 и 250 мВт/см<sup>2</sup> при напряжении 0,7 В и температурах 600 и 650 °С, соответственно (активная площадь ТЭ составляла 7,085 см<sup>2</sup>).

На рисунке 4.33 показаны спектры электрохимического импеданса ТЭ 50×50 мм<sup>2</sup>, измеренные в условиях разомкнутой цепи при различных температурах. Полученные значения импеданса представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Значения омического  $R_{\Omega}$  и поляризационного  $R_p$  сопротивления ТЭ 50×50 мм<sup>2</sup>

Температура, °С	$R_{\Omega}$ , Ом·см <sup>2</sup>	$R_p$ , Ом·см <sup>2</sup>
800	0,055	0,385
750	0,070	0,450
700	0,095	0,570
650	0,165	0,875
600	0,260	1,700

Из рисунка 4.33б видно, что при низких температурах (600–650 °С) наибольший вклад в импеданс вносят процессы в диапазоне частот 10<sup>2</sup>–10<sup>3</sup> Гц. Однако при более высоких температурах (700–800 °С) наибольший вклад в импеданс вносят процессы в диапазоне частот 10<sup>0</sup>–10<sup>1</sup> Гц.

Результаты импедансной спектроскопии показывают, что при всех температурах омическое сопротивление составляет небольшую часть (около 11–15 %) от общего сопротивления ТЭ, представляющего собой сумму омического и поляризационного сопротивлений ( $R_{\Omega} + R_p$ ). Это означает, что производительность ТЭ ограничивается не проводимостью электролита, а кинетикой электродных реакций. То же самое наблюдается в работе Канга с соавторами [302] для ТЭ с тонкопленочным электролитом.

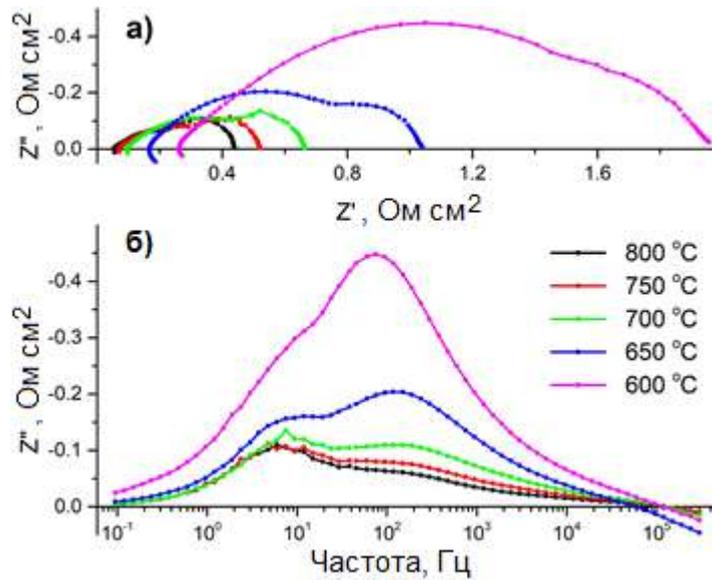


Рисунок 4.33 – Спектры импеданса (а) и графики Бодэ (б) ТЭ 50×50 мм<sup>2</sup> при напряжении разомкнутой цепи и температуре 600–800 °С

#### 4.7 Влияние режимов осаждения и термического отжига на остаточные напряжения в YSZ электролите, формируемом методом магнетронного распыления

Данный раздел посвящен исследованию остаточных внутренних напряжений в пленках YSZ электролита, наносимых методом магнетронного распыления на аноды ТОТЭ [214]. Остаточные напряжения, как правило сжимающие, характерны для пленок, формируемых методом магнетронного распыления и обычно не являются проблемой при использовании подложек малой площади, если конечно не приводят к отслаиванию пленки. Однако, при нанесении электролита на аноды большой площади (100×100 мм<sup>2</sup>), как оказалось, остаточные напряжения в электролите могут создавать серьезные проблемы, приводя к деформации (изгибу) анодных пластин (рисунок 4.34). Топливные элементы планарной конструкции находятся в батарее ТОТЭ между плоскими биполярными пластинами. Для обеспечения надежного электрического контакта между ТЭ и биполярными пластинами к батарее прикладывается достаточно большая механическая нагрузка. Эта нагрузка может привести к разрушению топливных элементов, что ведет к выходу из строя всей батареи. Разрушение или появление трещин в деформированных полуэлементах может произойти еще на стадии формирования катода методом трафаретной печати или сборки батареи. Поэтому при изготовлении топливных элементов большого размера, используемых для сборки батарей ТОТЭ необходимо уделять повышенное внимание к их плоскостности. Чтобы уменьшить изгиб анодных пластин необходимо минимизировать остаточные напряжения в слое электролита.

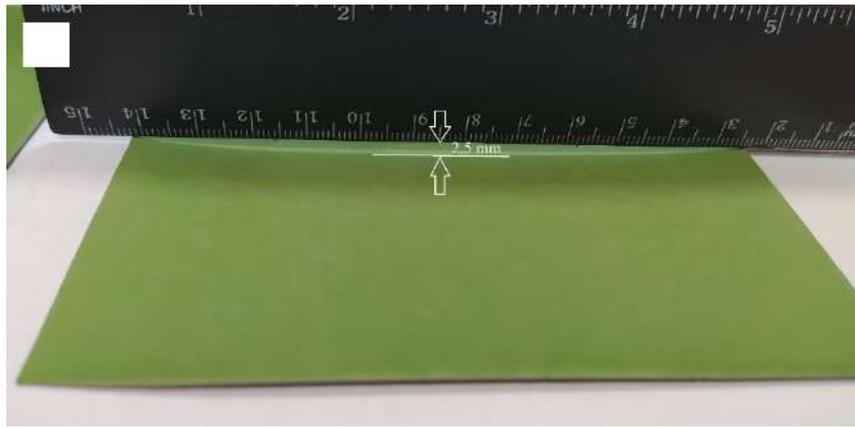


Рисунок 4.34 – Фото анодной пластины фирмы KCERACELL ( $100 \times 100 \text{ мм}^2$ ) с нанесенным магнетронным распылением YSZ электролитом (электролит снизу)

Проблема изгиба анодных пластин в меньшей степени актуальна для тонких и гибких пластин (толщиной около 500 мкм и менее), поскольку они при расположении между плоскими биполярными пластинами способны деформироваться под нагрузкой без разрушения. Однако для анодных пластин фирмы KCERACELL толщиной 700 мкм эта проблема проявилась в полной мере.

Остаточные напряжения в электролите ТОТЭ могут быть обусловлены различием коэффициентов термического расширения слоев мембранно-электродного блока [303] или окислением (восстановлением) Ni (NiO) в аноде [304]. В ТЭ анод-поддерживающей конструкции, изготавливаемых методом совместного спекания анода и тонкого электролита при  $1400\text{--}1500 \text{ }^\circ\text{C}$  остаточные напряжения в основном вызваны разницей КТР анода и электролита. Типичные значения остаточных сжимающих напряжений в электролите в таком случае  $500\text{--}650 \text{ МПа}$  при комнатной температуре [305]. Например, в электролите толщиной 10 мкм на окисленном аноде толщиной 0,5 мм остаточные напряжения при комнатной температуре составляли около  $-600 \text{ МПа}$ , а при увеличении температуры до  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  наблюдалось уменьшение напряжений до  $-100 \text{ МПа}$  [306].

Остаточные напряжения в пленках YSZ, полученных магнетронным распылением на анодах ТОТЭ, изучены в меньшей степени, что являлось мотивацией для проведения экспериментов, описанных ниже.

Остаточные напряжения в пленках YSZ электролита, полученных магнетронным распылением, могут быть внутренними и термическими. Первые, как правило, обусловлены потоками ионов и нейтральных атомов на подложку, а вторые - разницей в КТР пленки и подложки в случае нагрева последней в процессе осаждения. Такие дефекты, как междоузельные атомы, вакансии, дислокации, вносят значительный вклад во внутренние напряжения тонких пленок, полученных распылением [307]. Например, в пленках TiN полученных импульсным

сильноточным магнетронным распылением, остаточные сжимающие напряжения достигали величины 10 ГПа [308]. Согласно [309], одним из основных механизмов формирования напряжений в тонких пленках, осажденных высокоэнергетическими частицами, является атомный или ионный наклеп (peening). После столкновения с растущей пленкой некоторые атомы проникают в ее поверхность, что приводит к искажению кристаллической решетки и избыточному уплотнению пленки. Остаточные напряжения могут быть снижены высокотемпературным отжигом, что часто используется на практике [310].

Несмотря на то, что достаточно качественные пленки YSZ электролита осаждаются при комнатной температуре, последующая термическая обработка улучшает их ионную проводимость за счет повышения степени кристалличности и плотности [311, 312, 313]. Целью данного раздела было исследование остаточных напряжений в пленках YSZ электролита толщиной 4-6 мкм после их реактивного магнетронного осаждения и высокотемпературного отжига на воздухе.

В зависимости от концентрации кислорода в вакуумной камере процесс осаждения может осуществляться в трех режимах: металлическом, переходном и оксидном. Диапазоны режимов осаждения, определяемые концентрацией кислорода, зависят от напыляемого материала, размера вакуумной камеры и скорости откачки, конфигурации магнетрона (цилиндрический или планарный), размера мишени, источника питания, степени износа мишени и других параметров. Металлический режим подразумевает распыление атомов металла ионами аргона при самой высокой скорости осаждения. В переходном режиме поверхность мишени частично покрывается оксидным слоем, толщина которого неконтролируема. Нестабильность параметров процесса осаждения в этом режиме приводит к плохой воспроизводимости, если не принимать специальных мер, таких как система обратной связи на базе оптического эмиссионного спектрометра [314]. В переходном режиме электролит формируется, как правило, с дефицитом кислорода. В оксидном режиме поверхность мишени практически полностью покрывается оксидным слоем, что приводит к резкому снижению скорости осаждения электролита. Однако пленка осаждается с содержанием кислорода, близким к стехиометрическому. На практике для нанесения оксидных пленок используются все три режима, каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки. Далее будет проведено сравнение пленок YSZ электролита, полученных в переходном и оксидном режимах при различных расходах кислорода в камере и, соответственно, различных скоростях осаждения.

Пленки YSZ электролита были получены в трех режимах, обозначенных буквами А, В и С на рисунке 4.35а, представляющем собой схематическое изображение типичной зависимости скорости осаждения оксидной пленки от расхода кислорода. Пример такой зависимости для пленок  $Nb_2O_5$  приведен в [315]. В точке А переходного режима, находящейся вблизи границы с

металлическим режимом, скорость осаждения оксидной пленки максимальна (35–45 нм/мин). В то же время в пленке наблюдается существенный дефицит кислорода, свидетельством которого является низкая прозрачность пленки в видимом диапазоне длин волн (рисунок 4.35б). В точке В, находящейся в центре переходного режима, скорость осаждения составляет 16–25 нм/мин, а полученная пленка имеет небольшой дефицит кислорода, что подтверждается высокой прозрачностью пленки. В точке С оксидного режима скорость осаждения минимальна (6–7 нм/мин), а ее состав должен быть близок к стехиометрическому по кислороду.

В таблице 4.10 приведены параметры процесса осаждения и значения остаточных напряжений в пленках YSZ, измеренные по методике, описанной в разделе 2.6. Пленки № 1–3 получены при давлении 0,4 Па в точках А, В, С, указанных на рисунке 4.35.

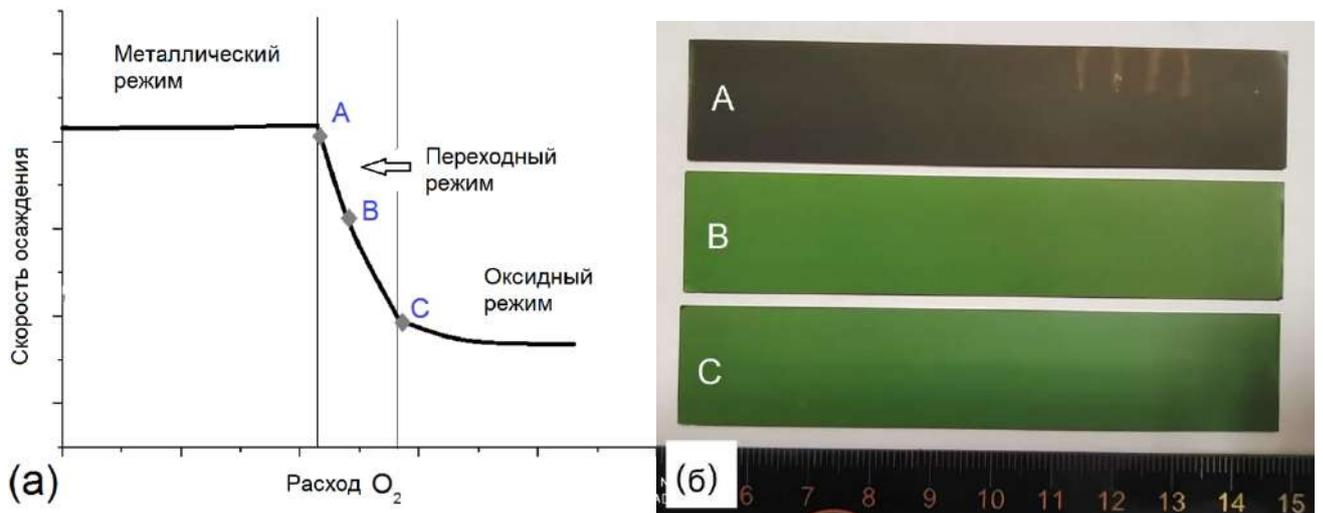


Рисунок 4.35 – Зависимость скорости осаждения пленки YSZ от расхода кислорода (а); фото пленок YSZ, осажденных в точках А, В и С на анодные подложки (б)

Таблица 4.10 – Параметры осаждения и остаточные напряжения в пленках YSZ

№ образца	Режим осаждения	Давление, Па	Скорость осаждения, нм/мин	Толщина пленки, мкм	Остаточные напряжения, МПа	
					После осаждения	После отжига при 1200 °С
1	оксидный	0,4	6,1	4	-1780	-947
2	переходный	0,4	16	4	-690	-166
3	переходный	0,4	45	5	-670	-6631
4	переходный	0,2	25	6,1	-455	-6336
5	переходный	0,2	25	6,1	-505	-1764*
6	переходный	0,2	35	4,7	-930	-371*

Примечание: \* - отжиг проводился с использованием нагрузки (пластины весом 600 г).

После осаждения пленки все образцы деформируются в сторону пленки как показано на рисунке 4.36. Это указывает на наличие остаточных сжимающих напряжений в пленках. В пленках электролита, изготовленных в переходном режиме (№ 2 и № 3), т.е. при недостатке кислорода, обнаружены умеренные напряжения величиной 670–690 МПа. У пленки, полученной в оксидном режиме, остаточные напряжения значительно выше (1780 МПа).



Рисунок 4.36 – Вид сбоку на подложки: 1 - исходная анодная подложка; 2 - после осаждения пленки YSZ (№ 3 в Таблице 4.10), 3 - после отжига пленки YSZ № 3 при 1200 °С (электролит сверху)

После нанесения, пленки YSZ, были подвержены отжигу в воздушной атмосфере при температуре 1200 °С в течение двух часов. Из рисунка 4.37 видно, что пленки YSZ, полученные в точках В и С (т.е. с небольшим дефицитом кислорода), после отжига визуально не изменяются и остаются прозрачными. В то же время, пленка, полученная при большом дефиците кислорода (в точке А), после отжига становится непрозрачной и приобретает матовую поверхность. Обычно матовыми являются пленки на поверхности или внутри которых существуют микроскопические дефекты, размеры которых близки к длинам волн видимого света. При падении света на матовую поверхность он рассеивается во все стороны. Поскольку кислород обладает высокой растворимостью в цирконии, то пленка, имеющая изначально дефицит кислорода, после отжига легко восполняет этот дефицит.

После отжига остаточные напряжения в пленке YSZ, осажденной в оксидном режиме (пленка № 1) уменьшаются в 2 раза и составляют -947 МПа. В пленке YSZ, осажденной с небольшим дефицитом кислорода (пленка № 2), остаточные напряжения снижаются до -166 МПа. Уменьшение напряжений после отжига, вероятно, связано с диффузией междоузельных атомов в узлы кристаллической решетки, что уменьшает ее искажение. Кроме того, Куинн с соавторами [316] указали на другие возможные причины уменьшения остаточных напряжений после отжига. Во-первых, осажденная пленка может иметь смешанную кристаллическую/аморфную структуру, которая кристаллизуется после отжига. Во-вторых, из пленки может выделиться аргон, внедрившийся в нее в процессе нанесения.



Рисунок 4.37 – Фотографии образцов с пленками YSZ после отжига при температуре 1200 °С:  
А - пленка № 3, В - пленка № 2, С - пленка № 1 (Таблица 4.10)

Интересно, что остаточные напряжения в пленке YSZ, осажденной с большим дефицитом кислорода (пленка № 3), после отжига возрастают в 10 раз, до -6631 МПа. Вероятно, это связано с тем, что в процессе отжига в кристаллическую решетку внедряется большое количество кислорода, вносящее в нее сильные искажения.

Морфология поверхности и структура скола пленок YSZ, осажденных в различных режимах, была исследована после отжига при 1200 °С. СЭМ изображения этих пленок представлены на рисунке 4.38.

Согласно модели Торнтонна [317], описывающей структуру пленок в зависимости от температуры подложки  $T$  и температуры плавления пленки  $T_m$ , полученные при  $T/T_m = 0,2-0,3$  пленки, имеют столбчатую структуру с пустотами по границам зерен. Такая столбчатая структура характерна для всех пленок YSZ, осажденных магнетронным распылением [255, 318]. Однако ранее было показано, что в процессе высокотемпературного отжига происходит слияние столбчатых зерен и столбчатая структура становится практически неразличимой [319].

Как видно из рисунка 4.38, режим осаждения, а значит количество кислорода в исходной пленке, сильно влияют на морфологию поверхности пленки и ее структуру после отжига. Пленка, полученная в оксидном режиме (рисунок 4.38а) имеет зернистую поверхность, состоящую из округлых зерен размером около 2 мкм, которые, в свою очередь, состоят из более мелких субзерен. Зерна, составляющие пленку YSZ, тесно прилегают друг к другу. Скол этой пленки рисунке 4.38б подтверждает, что отжиг пленки приводит к ее рекристаллизации, т.е. столбчатые зерна соединяются в более плотные структурные образования. Тем не менее, можно увидеть сферические и вытянутые закрытые поры, образовавшиеся в результате рекристаллизации на границах столбчатых зерен.

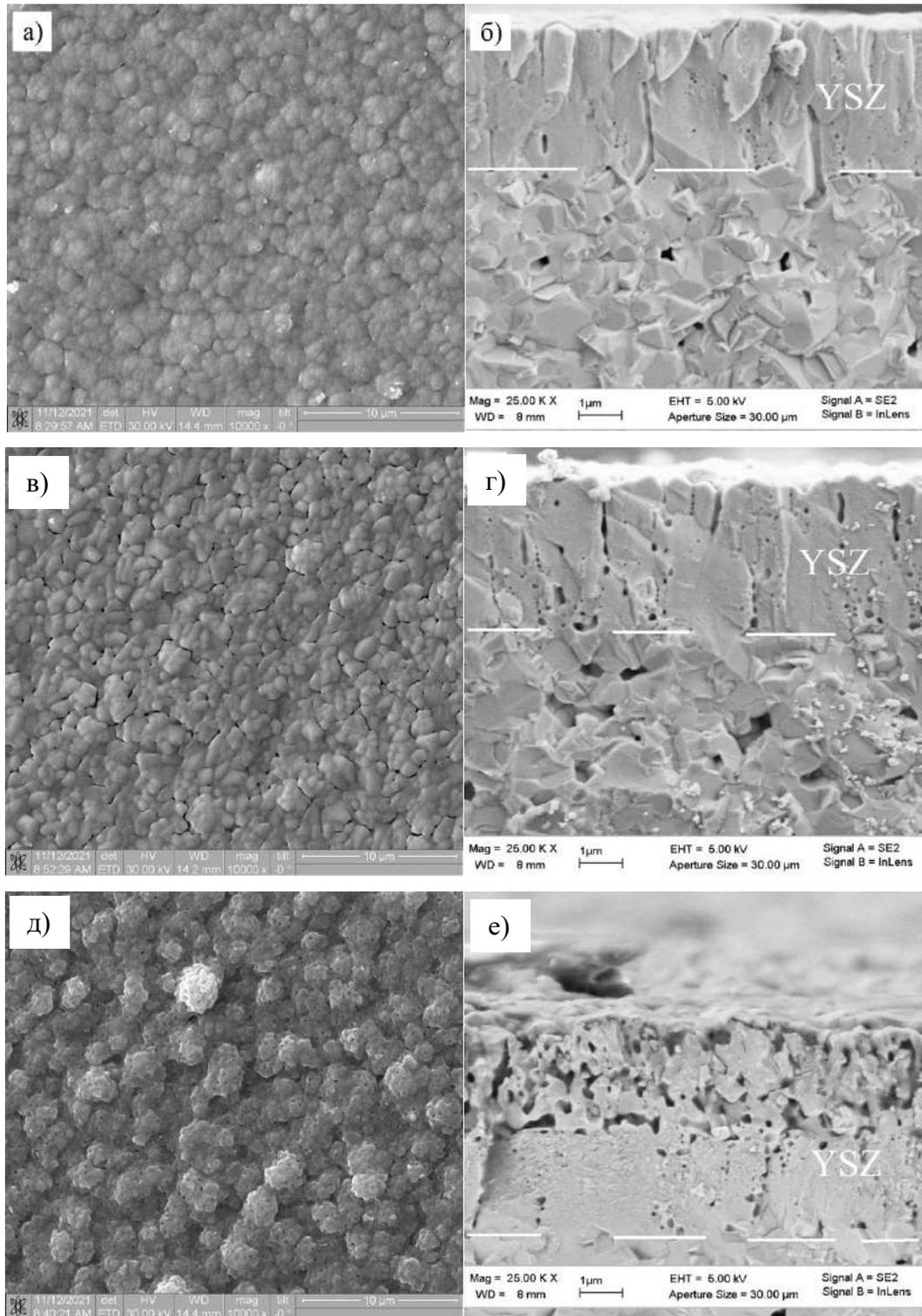


Рисунок 4.38 – СЭМ изображения поверхности и скола пленок YSZ после отжига при 1200 °С:  
пленка № 1 (а, б), пленка № 2 (в, г), пленка № 3 (д, е)

Поверхность пленки YSZ, осажденной при небольшом дефиците кислорода в точке В рисунка 4.35, состоит из зерен с закругленными краями, которые менее плотно прилегают друг к другу (рисунок 4.38в). На сколе пленки (рисунок 4.38г) видно большее количество закрытых пор, и они крупнее тех, что наблюдаются у пленки, нанесенной в оксидном режиме.

Поверхность пленки YSZ, осажденной при большом дефиците кислорода в точке А рисунка 4.35, более неоднородна и состоит из округлых зерен размером около 5 мкм (рисунок 4.38д). На сколе пленки можно различить два слоя с разной плотностью (рисунок 4.38е). Нижний слой более плотный, с закрытыми порами. Структура верхнего слоя - высокопористая, с открытыми каналами и порами. Причину формирования этих слоев можно объяснить следующим образом. Во время осаждения пленки произошло неконтролируемое изменение параметров магнетронного разряда, которое привело к переходу в режим с большим дефицитом кислорода, чем предполагалось. Тем не менее, несмотря на большой дефицит кислорода в пленке, ее отжиг не привел к ее растрескиванию, которое часто происходит после окисления пленок Zr из-за сильного изменения объема пленки [320]. Коддет и др. [69] утверждают, что коэффициент объемного расширения при переходе от циркония к его оксиду составляет 1,57.

Чтобы определить влияние рабочего давления в камере на остаточные напряжения, пленки YSZ электролита № 4 и № 5 были получены в переходном режиме при меньшем суммарном давлении (0,2 Па). В переходном режиме при скорости осаждения 25 нм/мин, пленки продемонстрировали самые низкие остаточные напряжения после осаждения: -455 и -505 МПа, соответственно (Таблица 4.10). Однако, как и в случае пленки № 3, после отжига пленки № 4 в ней возникли высокие остаточные напряжения (-6336 МПа), что привело к сильному изгибу подложки.

Для того чтобы ограничить изгиб подложки, пленка № 5 была подвержена отжигу под с механической нагрузкой. Такой подход часто используется при спекании слоистой керамики [321, 322]. Для этого подложку с пленкой во время отжига поместили между двумя плоскими пластинами из оксида алюминия размером  $120 \times 120 \times 20$  мм<sup>3</sup> (весом 600 г каждая). Это привело к тому, что после отжига изгиб подложки уменьшился, а значение остаточных напряжений в пленке № 5 составило -1764 МПа, что примерно в 3,5 раза меньше, чем у пленки № 4, полученной в тех же условиях.

Для пленки YSZ № 6 осажденной при давлении 0,2 Па со скоростью 35 нм/мин также был использован отжиг под нагрузкой. Если после осаждения остаточные напряжения в пленке составляли -930 МПа, то после отжига под нагрузкой они уменьшились до -371 МПа (Таблица 4.10).

Высокая плоскостность топливного элемента является важным требованием, но не менее важными характеристиками являются газонепроницаемость и высокая проводимость слоя электролита. Поэтому было проведено сравнение характеристик ТЭ, изготовленных из полуэлементов с пленками YSZ № 1–6. Для этого из образцов размером  $100 \times 20$  мм<sup>2</sup> с помощью лазера были вырезаны образцы диаметром 20 мм, а на них нанесен слой  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$  пасты фирмы Kсегасell размером  $10 \times 10$  мм<sup>2</sup>. Спекание катодного слоя проводилось перед измерением

ВАХ при температуре 800 °С в течение 1 часа. Электрохимические исследования проводились при температуре 800 °С с подачей сухого водорода на анод и воздуха на катод с расходами 120 и 350 мл/мин, соответственно. Результаты измерения ВАХ представлены в Таблице 4.11 и на рисунке 4.39.

Таблица 4.11 – Характеристики ТОТЭ с YSZ электролитом

YSZ электролит	НПЦ, мВ	Максимальная плотность мощности, мВт/см <sup>2</sup>
1	1043	586
2	816	462
3	1083	896
4	1051	678
5	1082	1225
6	1057	1063

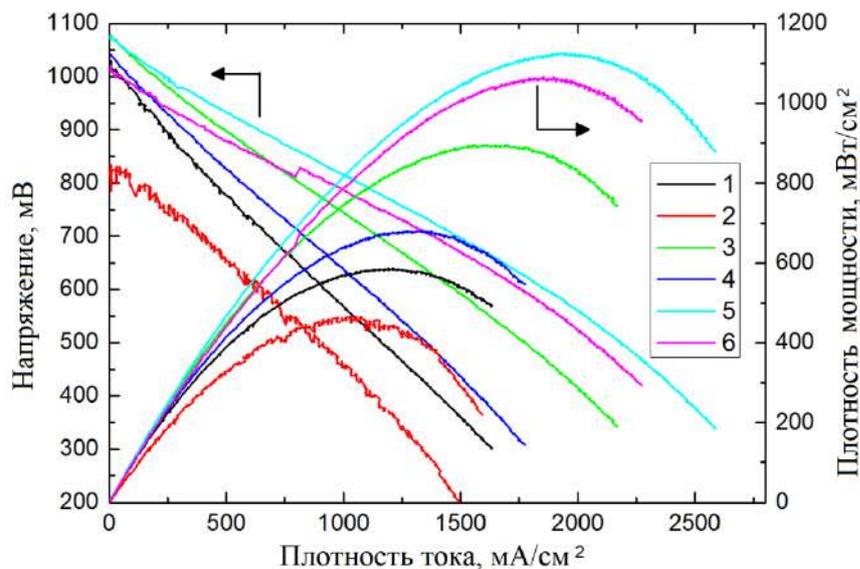


Рисунок 4.39 – Вольтамперные характеристики ТЭ с пленками YSZ электролита № 1–6, измеренные при температуре 800 °С

Напряжение разомкнутой цепи в ТОТЭ с газонепроницаемым электролитом обычно составляет от 1,08 до 1,1 В. Более низкие значения НПЦ указывают на наличие трещин или сквозных пор в слое электролита, которые приводят к прямому контакту топлива и окислителя. Согласно Таблице 4.11, ТЭ с электролитом № 2 имеет самое низкое значение НПЦ, равное 816 мВ, что указывает на недостаточную газонепроницаемость электролита. С одной стороны, это коррелирует с внешним видом поверхности пленки YSZ, изображенной на рисунке 4.38в, где

можно увидеть неплотно прилегающие друг к другу зерна. По этой причине ТЭ с электролитом № 2 имеет самую низкую плотность мощности ( $462 \text{ мВт/см}^2$ ). С другой стороны, ТЭ с электролитом № 3, имеющим очень пористую структуру имеет наибольшее значение НРЦ ( $1083 \text{ мВ}$ ) и плотности мощности ( $896 \text{ мВт/см}^2$ ) из первых трех топливных элементов. По-видимому, это объясняется тем, что прилегающий к аноду слой YSZ электролита № 3 обладает достаточной газонепроницаемостью.

Напряжение разомкнутой цепи других топливных элементов приближается к своему теоретическому значению и может быть увеличено после нанесения барьерного слоя GDC на пленку YSZ электролита.

Наибольшую плотность мощности (более  $1000 \text{ мВт/см}^2$ ), наряду с высокими значениями НРЦ, показали ТЭ с YSZ электролитом № 5 и № 6, отожженным под механической нагрузкой. Это значит, что отжиг под нагрузкой позволяет не только увеличить плоскостность ТЭ, но и не нарушает газонепроницаемости электролита.

На рисунках 4.40а,б показана морфология поверхности пленки YSZ № 5 после отжига при температуре  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  под нагрузкой. Поверхность пленки плотная, с отсутствием трещин. Эта поверхность состоит из субмикронных зерен с острыми гранями. Скол ТЭ с YSZ электролитом № 5, сделанный после электрохимических испытаний, показан на рисунке 4.40в. Электролит имеет достаточно плотную и однородную структуру.

Далее было исследовано изменение кристаллической решетки пленки YSZ электролита (на примере пленки № 2) в процессе ее отжига при высокой температуре. Для этого был использован метод рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения. Исследования проводились на накопительном кольце ВЭПП-3 Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения Института ядерной физики имени Г.И. Будкера СО РАН (Новосибирск). В ходе эксперимента анодная подложка с пленкой YSZ нагревалась от  $30$  до  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью  $15 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ . Длина волны синхротронного излучения равнялась  $0,172 \text{ нм}$ . После измерений угол дифракции  $2\theta$  рентгеновского излучения был пересчитан на угол при длине волны  $0,1541 \text{ нм}$  (Cu K $\alpha$  излучение) для сравнения полученных результатов с результатами, измеренными на обычном рентгеновском дифрактометре.

На рисунке 4.41 показаны рентгенограммы пленки YSZ (получена в режиме № 2 Таблицы 4.10 и не подвергнута термообработке), измеренные в диапазоне углов  $2\theta = 48\text{--}64^\circ$  в процессе нагрева на воздухе и охлаждении до комнатной температуры. После осаждения пленка YSZ демонстрирует дифракционную картину типичную для  $\text{Y}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_{1.92}$  с кубической кристаллической решеткой (согласно базе данных ICDD, номер файла - PDF 04-001-9395). Рефлексы на углах  $2\theta = 50,2, 59,6$  и  $62,6$  градусов однозначно соответствуют плоскостям (220), (311) и (222), соответственно. Рентгенограмма диоксида циркония тетрагональной модификации

демонстрирует расщепление рефлекса на углах  $2\theta$  около  $60^\circ$  [323], чего в данном случае не наблюдается. Рефлексы пленки сдвинуты в сторону малых углов  $2\theta$  по сравнению со стандартными положениями, что указывает на остаточные сжимающие напряжения в пленке. При нагреве до  $1300^\circ\text{C}$  рефлексы YSZ постепенно смещаются влево из-за теплового расширения кристаллической решетки. На рисунке 4.41 уменьшение интенсивности рефлексов при увеличении температуры объясняется дрейфом пучка синхротронного излучения в процессе измерения. После нагрева до  $1300^\circ\text{C}$  монохроматор был скорректирован и интенсивность рефлексов возросла до первоначального значения.

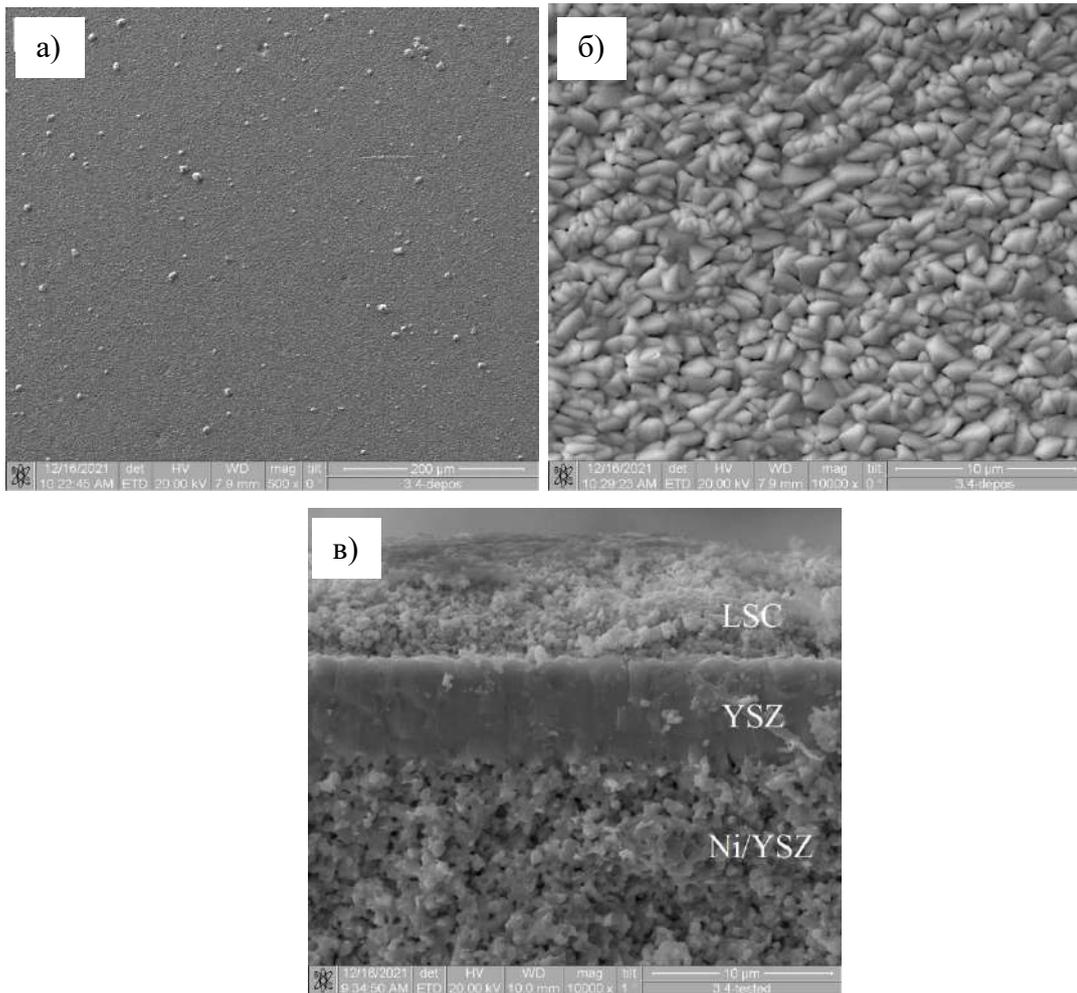


Рисунок 4.40 – СЭМ изображения пленки YSZ № 5 после отжига при температуре  $1200^\circ\text{C}$ :

а, б – поверхность пленки, в – скол ТЭ

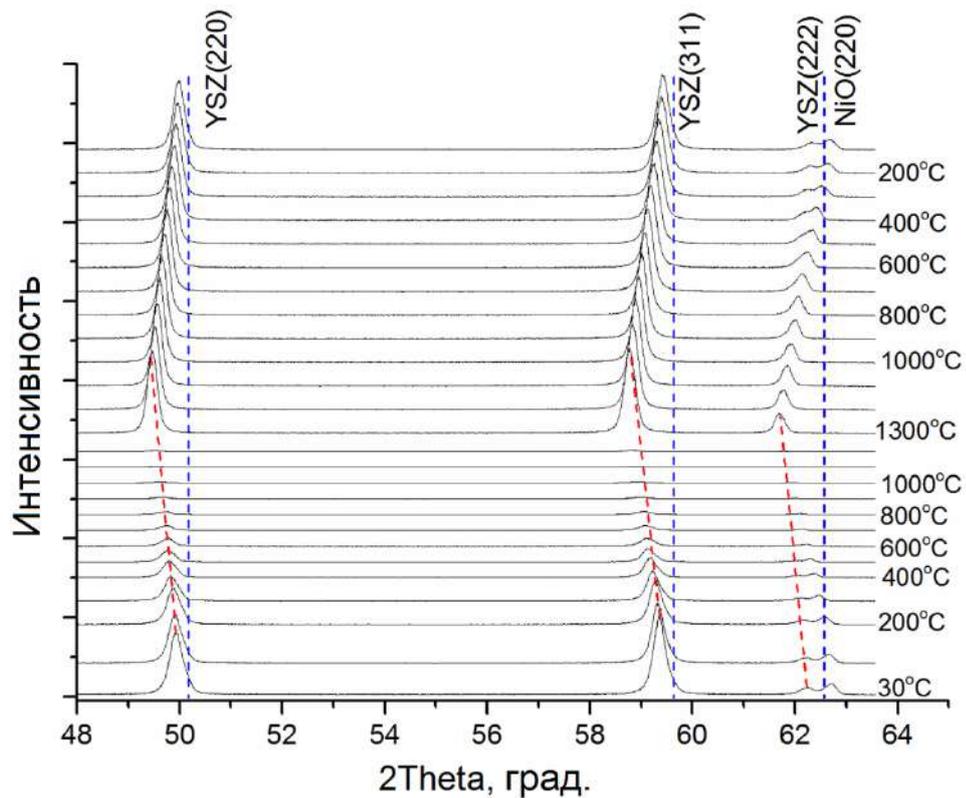


Рисунок 4.41 – Дифрактограммы пленки YSZ № 2, полученные с помощью синхротронного излучения в процессе нагрева до 1300 °С на воздухе и охлаждения до комнатной температуры (синими пунктирными линиями показаны положения рефлексов 8YSZ с кубической решеткой согласно PDF Card 04-001-9395)

При охлаждении пленки рефлексы плавно возвращаются в исходное положение. Смещение рефлексов пленки YSZ после нагрева до температуры 1300 °С показано на рисунке 4.42. После нагрева и охлаждения рефлексы пленки немного смещаются в сторону больших углов  $2\theta$  из-за уменьшения параметра решетки, вызванного отжигом. Это указывает на то, что величина остаточных сжимающих напряжений в пленке уменьшается, что согласуется с экспериментальными данными, приведенными в таблице 4.10. После нагрева ширина пика уменьшается, что свидетельствует об увеличении размера областей когерентного рассеяния в пленке до ~55–60 нм. После нагрева интенсивность рефлекса (220) увеличивается, а интенсивность рефлекса (311) уменьшается. Отношение интенсивности рефлексов (220)/(311) после нагрева до 1300 °С увеличивается с 0,92 до 1,02, т.е. приближается к значению 1,62, характерному для ненапряженного состояния согласно базе данных ICDD (PDF файл 04-001-9395).

Для проверки эффективности отжига под нагрузкой пленка YSZ электролита толщиной 5 мкм была нанесена на аноды размером 100×100 мм<sup>2</sup> толщиной 700 мкм в переходном режиме при скорости осаждения 34 нм/мин. Полученный образец поместили между двумя плоскими

пластинами из оксида алюминия размером  $120 \times 120 \times 20$  мм<sup>3</sup> и весом 600 г, а затем отожгли в воздушной атмосфере при температуре 1200 °С. На рисунке 4.43 видно, что изготовленный полуэлемент после нанесения электролита и отжига остается плоским.

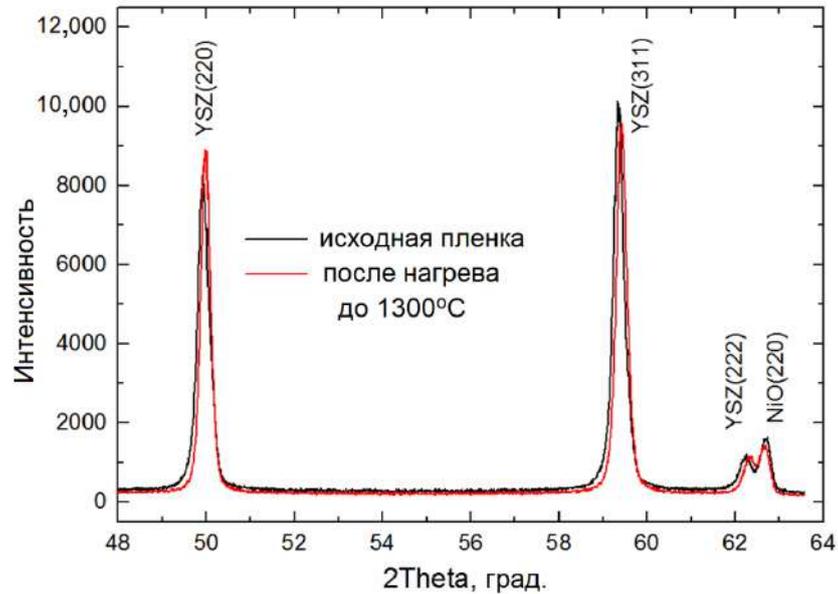


Рисунок 4.42 – Рентгенограммы пленки YSZ № 2 до и после нагрева до 1300 °С на воздухе



Рисунок 4.43 – Фото анодной пластины фирмы KCERACELL ( $100 \times 100$  мм<sup>2</sup>) с YSZ электролитом, нанесенным в переходном режиме распыления и отожженным при нагрузке (электролит сверху)

#### 4.8 Исследование остаточных напряжений в пленках GDC, полученных методом магнетронного распыления

По аналогии с вышеописанными исследованиями были изучены остаточные напряжения в слоях GDC электролита толщиной 4 мкм после его осаждения методом реактивного магнетронного распыления и высокотемпературного отжига на воздухе [324]. Проведено

сравнение остаточных напряжений в GDC пленках, полученных в переходном и оксидном режимах, с разной скоростью осаждения и различным содержанием кислорода.

Пленки GDC были получены в трех режимах осаждения на анодах фирмы KCERACELL размером  $100 \times 20 \times 0,7$  мм<sup>3</sup> (Таблица 4.12).

Таблица 4.12 – Параметры осаждения, остаточные напряжения в пленках GDC и характеристики ТОТЭ с GDC электролитом

№ образца	$U_d$ , В	$v_d$ , нм/мин	$t_f$ , мкм	$\sigma_{f0}$ , МПа	$\sigma_{f1}$ , МПа	НРЦ, мВ	$P_{max}$ , мВт/см <sup>2</sup>
1О	500	8	4,15	-2411	-1347	666	92
2П	345	11	4	-2270	-4896	636	97
3П	353	17	4,2	-2062	-42430**	538	66
4П	345	11	4	-1790	+2016*	693	126

где О – оксидный режим распыления, П – переходный режим распыления,  $U_d$  – напряжение разряда,  $v_d$  – скорость нанесения пленки,  $t_f$  – толщина пленки,  $\sigma_{f0}$  и  $\sigma_{f1}$  – остаточные напряжения после нанесения пленки и ее отжига при температуре 1200 °С, соответственно, НРЦ – напряжение разомкнутой цепи ТОТЭ,  $P_{max}$  – максимальная плотность мощности ТОТЭ с отожженным при 1200 °С электролитом при температуре 700 °С.

Примечание: \* – отжиг проводился под нагрузкой весом 600 г.

\*\* - полученное значение нереалистично и завышено вследствие неприменимости формулы Стоуни в случаях большого изгиба подложек.

На рисунке 4.44 показаны зависимости скорости осаждения пленок  $v_d$  и напряжения разряда  $U_d$  от расхода кислорода  $Q_{O_2}$ . Зависимость  $v_d = f(Q_{O_2})$  имеет типичный для магнетронного распыления вид, с резким падением скорости осаждения в переходном режиме распыления и небольшим изменением скорости осаждения в оксидном режиме. На границе металлического и переходного режима  $v_d \approx 40$  нм/мин, но из-за большого дефицита кислорода пленки имеют низкую прозрачность в видимом диапазоне длин волн и черный оттенок. На границе переходного и оксидного режимов  $v_d$  снижается до 7–8 нм/мин, но полученные пленки являются прозрачными, что говорит об их составе близком к стехиометрическому. Зависимость  $U_d = f(Q_{O_2})$  носит немонотонный характер, который определяется свойствами конкретного материала, в частности, коэффициентом ионно-электронной эмиссии. В переходном режиме распыления напряжение разряда при увеличении расхода кислорода сначала снижается с 400 до 313 В, а затем начинает увеличиваться и достигает 500 В в оксидном режиме. Пленки GDC были получены при напряжении разряда 345, 353 и 500 В. Пленка на Образце 1О наносилась в оксидном режиме со скоростью осаждения 8 нм/мин. Образцы 2П и 3П были получены в переходном режиме со скоростью осаждения 11 и 17 нм/мин. Образец 4П был получен в одних и тех же условиях, что и Образец 2П.

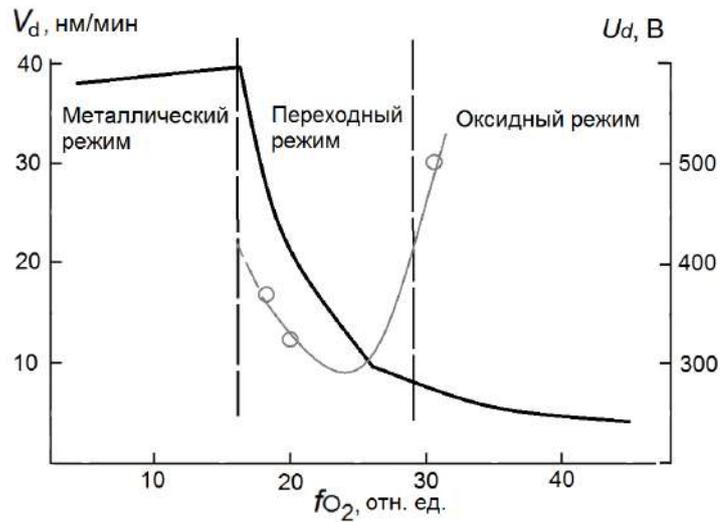


Рисунок 4.44 – Зависимости скорости осаждения пленок GDC и напряжения разряда от расхода кислорода при реактивном дуальном магнетронном распылении

Из таблицы 4.12 видно, что все пленки GDC после осаждения обладают достаточно высокими сжимающими остаточными напряжениями (более  $-2000$  МПа). При этом, чем ниже расход кислорода в камере при осаждении пленки, т.е. чем больше дефицит кислорода в полученной пленке, тем ниже по амплитуде остаточные напряжения. То же самое наблюдалось и для пленок YSZ.

Как и в случае с YSZ, после высокотемпературного отжига остаточные напряжения уменьшились в GDC пленке, осажденной в оксидном режиме. Такое же явление наблюдалось для пленок YSZ (толщиной 250 нм), полученных методом высокочастотного распыления, в работе [316], где нагрев до  $450$  °С и последующее охлаждение до комнатной температуры приводили к трансформации сжимающих напряжений величиной  $-500$  МПа в растягивающие напряжения величиной  $+550$  МПа. Это может быть вызвано диффузией междоузельных атомов в узлы решетки, которая уменьшает деформации несоответствия решетки.

У образцов, полученных в переходном режиме распыления (2П и 3П), остаточные напряжения после отжига увеличились до  $-4896$  и  $-42430$  МПа соответственно. Значение  $-42430$  МПа является нереалистичным и связано с тем, что формула Стоуни не применима в случаях большого изгиба подложек. Формула (6) справедлива при малых деформациях и линейной эластической модели. При больших изгибах и деформациях (например, при изгибе с радиусом, сравнимым с длиной подложки), возникают заметные неточности, так как основные предположения о малых деформациях и однородности напряжений нарушаются. Поэтому величина остаточных напряжений Образца 3П после отжига требует уточнения более точными численными или экспериментальными методами измерения.

Таким образом, наличие дефицита кислорода в осажденной пленке приводит к увеличению остаточных напряжений в пленке после ее отжига вследствие встраивания кислорода в кристаллическую решетку. При этом, чем больше дефицит кислорода в исходной пленке, тем выше по амплитуде остаточные напряжения после термообработки. Аналогичная ситуация наблюдалась и для пленок YSZ, описанных в предыдущем разделе, что говорит об общей природе этих явлений.

Для примера на рисунке 4.45 приведены фото образца 3П (длиной 100 мм) до и после отжига пленки, показывающие влияние остаточных напряжений на изгиб подложки. Интересно, что, несмотря на очень большие механические напряжения в пленке Образца 3П, приведшие к сильной деформации подложки, пленка не имеет видимых повреждений (трещин или отслаивания) и демонстрирует отличную адгезию к подложке (рисунок 4.46).



Рисунок 4.45 – Фото Образца 3П: исходная NiO/YSZ подложка (а), после нанесения пленки GDC (б), после отжига при температуре 1200 °С (в)

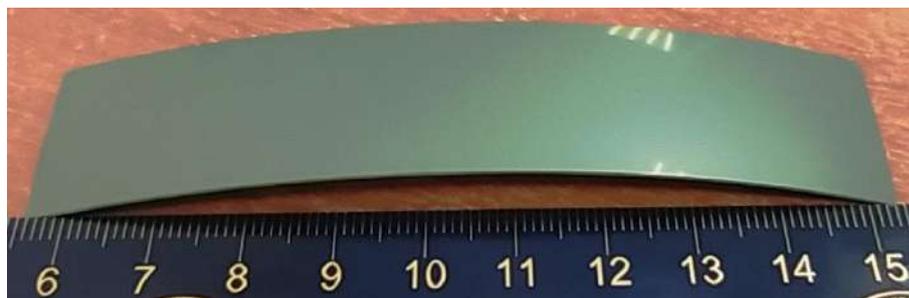


Рисунок 4.46 – Фото Образца 3П с пленкой GDC после отжига при температуре 1200 °С

Для того чтобы избежать чрезмерного изгиба образцов во время их отжига, был применен отжиг под механической нагрузкой. Для этого Образец 4П во время отжига располагался между двумя плоскими пластинами из оксида алюминия весом 600 г и размером 120×120×20 мм<sup>3</sup>. Отжиг под нагрузкой привел к тому, что Образец 4П после отжига имел изгиб даже меньший, чем у исходной подложки. Это означает трансформацию в процессе отжига сжимающих напряжений в растягивающие напряжения величиной +2016 МПа.

Для того чтобы выяснить влияние режимов осаждения на морфологию поверхности и структуру пленок GDC, было проведено исследование последних после отжига при 1200 °С методом сканирующей электронной микроскопии (Рисунок 4.47).

Обнаружено, что морфология поверхности и структура скола пленок после отжига слабо зависят от режима их осаждения. Поверхность пленок имеет зернистую структуру с размером зерен 1–2 мкм. При этом каждое зерно состоит из субзерен диаметром около 300 нм. На сколе пленок видны закрытые поры размером 20–60 нм. Они могли образоваться в результате рекристаллизации пленки во время ее отжига на местах границ зерен и пустот, которые сформировались в процессе роста пленки.

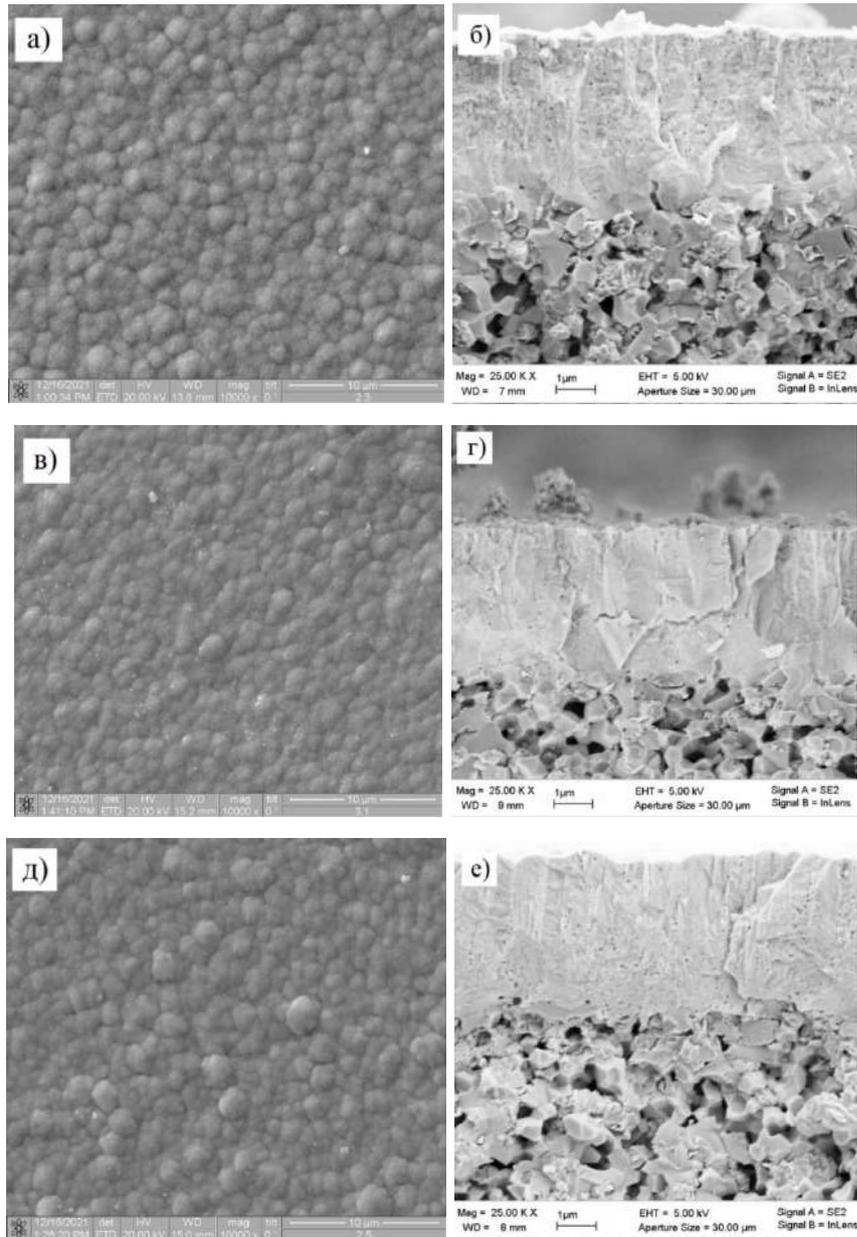


Рисунок 4.47 – СЭМ изображения поверхности (слева) и скола (справа) пленок GDC, полученных в режимах 1О (а, б), 2П (в, г) и 3П (д, е) и подвергнутых отжигу при температуре 1200 °С

На рисунке 4.48 показаны морфология поверхности и микроструктура скола пленки на Образце 4П после отжига под нагрузкой. Видно, что отжиг под нагрузкой, сопровождающийся трансформацией сжимающих напряжений в растягивающие, не приводит к разрушению или появлению трещин в пленке, а последняя имеет плотную и однородную структуру.

Поскольку основным назначением GDC пленок является использование в качестве электролита ТОТЭ, было проведено сравнение вольтамперных характеристик топливных элементов, изготовленных из Образцов 1О, 2П, 3П и 4П. Для этого из образцов  $100 \times 20 \text{ мм}^2$  лазером вырезались диски диаметром 20 мм. LSC катод (Kseracell Co.) площадью  $10 \times 10 \text{ мм}^2$  наносился на электролит методом трафаретной печати и спекался во время запуска и испытания топливного элемента. Вольтамперные характеристики измеряли при  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  и подаче сухого водорода (30 мл/мин) к аноду и воздуха (300 мл/мин) к катоду. Результаты измерения вольтамперных характеристик ТЭ представлены в Таблице 4.12.

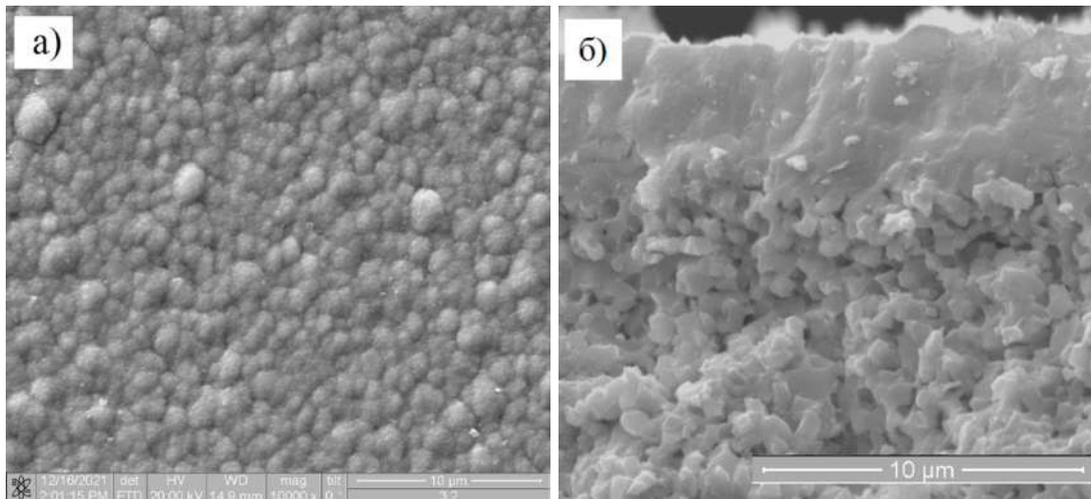


Рисунок 4.48 – СЭМ изображения поверхности (а) и скола (б) пленки GDC, полученной в режиме 4П и подвергшейся отжигу при температуре  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  под нагрузкой

Напряжение разомкнутой цепи ТЭ с GDC электролитом обычно меньше теоретически возможного (1,08–1,1 В) и находятся в диапазоне 0,7–0,8 В вследствие электронной проводимости, которая появляется в оксиде церия в восстановительной атмосфере. Из Таблицы 4.12 видно, что для образцов 1О, 2П и 3П значения НРЦ и максимальной плотности мощности зависят от режима осаждения GDC электролита и коррелируют со значениями остаточных напряжений. Чем меньше остаточные напряжения после отжига, тем больше плотность мощности ТЭ. Для всех исследуемых топливных элементов значения НРЦ были менее 0,7 В. Это говорит о неидеальной газонепроницаемости электролита, т.е. наличии в нем дефектов, которые не попали на снимки сканирующего электронного микроскопа или образовались в процессе

нагрева топливных элементов до рабочей температуры. Наименьшее значение НРЦ (0,53 В) и максимальной плотности мощности (66 мВт/см<sup>2</sup>) продемонстрировал Образец 3П, который характеризуется наибольшими остаточными напряжениями после отжига. В то же время, Образец 4П с растягивающими остаточными напряжениями в электролите после отжига под нагрузкой продемонстрировал наибольшие значения НРЦ (0,69 В) и максимальной плотности мощности (126 мВт/см<sup>2</sup>). Это говорит о том, что отжиг под нагрузкой не только трансформирует сжимающие напряжения в растягивающие, но и улучшает характеристики GDC электролита.

Араки с соавторами [325] показали, что механические растягивающие напряжения увеличивают ионную проводимость оксида циркония, стабилизированного 8 мол. % оксида иттрия за счет увеличения подвижности ионов кислорода. В структуре флюорита 8YSZ ион кислорода находится внутри тетраэдра из четырех катионов (рисунок 4.49), поэтому потенциальная энергия кислородного центра определяется этими катионами. Ион кислорода мигрирует к соседнему участку в другом тетраэдре, в основном в направлении  $\langle 100 \rangle$ . Механические напряжения вызывают различные деформации в двух тетраэдрах в зависимости от наличия в них иона кислорода, что приводит к различиям между потенциальными энергиями соседних центров кислорода. Таким образом, градиент потенциальных энергий, создаваемый механическими напряжениями, может способствовать миграции ионов кислорода и улучшению ионной проводимости. Более того, градиент потенциальных энергий может стать больше, если один или несколько ионов циркония вокруг иона кислорода заменены ионами иттрия. Миграция кислорода вблизи ионов иттрия может быть дополнительно облегчена приложенным механическим напряжением, что было показано результатами вычислений методом молекулярной динамики [325].

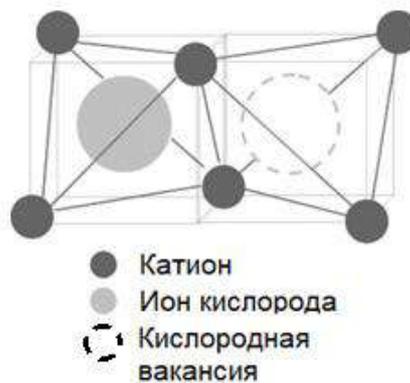


Рисунок 4.49 – Кислородный участок в тетраэдре катионов [325]

Для уточнения структуры пленок GDC после осаждения и отжига был применен метод рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения. На канале № 6 накопителя электронов ВЭПП-3 в ИЯФ СО РАН была исследована пленка GDC, полученная в

оксидном режиме распыления (Образец 10) и неподверженная термообработке. В процессе исследования образец нагревался от 30 до 1300 °С со скоростью 15 °С/мин и охлаждался со скоростью 50 °С/мин.

Поэтому эффект влияния механических напряжений на проводимость электролита требует дальнейшего более детального изучения, поскольку дает возможность улучшения характеристик ТОТЭ.

Анализ дифрактограмм (рисунок 4.50) показал, что параметр элементарной ячейки пленки GDC после осаждения превышает значения, приведённые в базе данных ICDD PDF-2 даже для степени допирования 0,3, что говорит о несовершенстве структуры пленки, малых значениях области когерентного рассеяния (25–28 нм) и наличии большой концентрации дефектов.

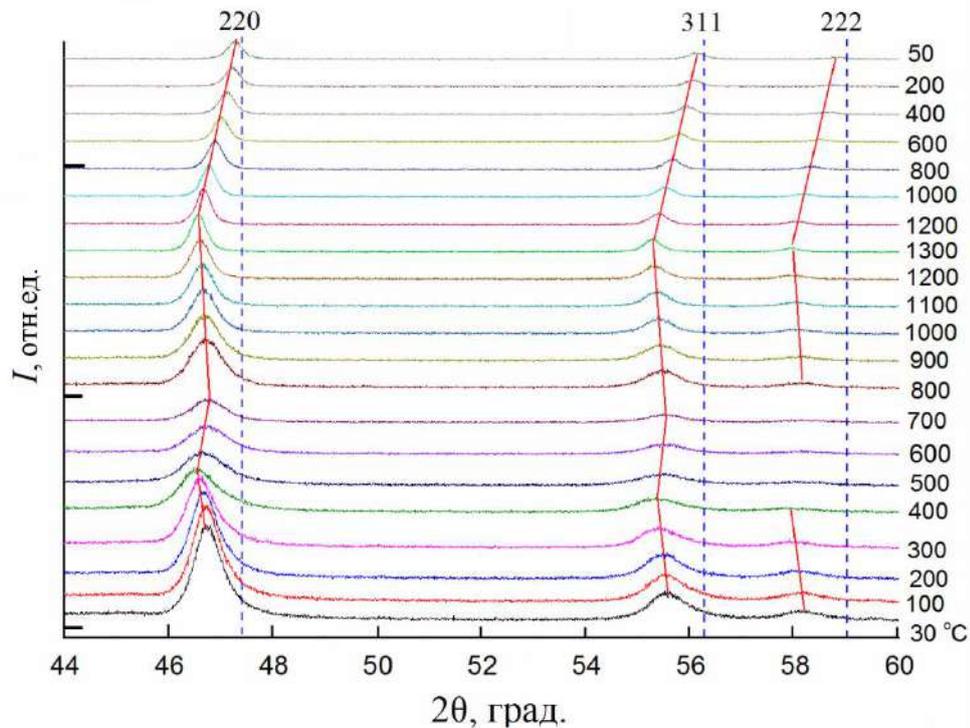


Рисунок 4.50 – *In situ* дифрактограммы пленки GDC, полученной в режиме 10 при нагреве/охлаждении на воздухе (пунктирными линиями показаны положения рефлексов  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$  при комнатной температуре, PDF Card 04-002-6160)

В диапазоне углов  $2\theta = 44\text{--}60^\circ$  были зафиксированы рефлексы оксида церия (220), (311) и (222). Для сравнения на рисунке 4.50 показаны положения рефлексов  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$  (PDF Card 04-002-6160).

Сравнение с положением рефлексов оксида церия допированного 10 ат.% гадолия проводили вследствие того, что распыляемая мишень содержала 10 ат.% Gd. Кроме того энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (рисунок 4.51) показала наличие в пленке

11,4 ат.% Gd, что близко к составу распыляемой мишени. Сдвиг в область меньших углов рефлексов оксида церия на дифрактограммах исходной пленки по сравнению со стандартными значениями, по-видимому, связан с остаточными сжимающими напряжениями в пленке, образующимися в процессе ее роста.

В процессе нагрева до 400 °С рефлексы оксида церия сдвигаются влево вследствие теплового расширения кристаллической решетки. Однако в диапазоне температур 400–700 °С рефлексы испытывают некоторое смещение вправо, демонстрируя сжатие решетки. Такое поведение рефлексов обычно связывают с упорядочением структуры материала или изменением его химического состава. При температуре ~800 °С возобновляется смещение рефлексов влево, свидетельствующее о дальнейшем тепловом расширении. После нагрева до 1300 °С и охлаждения до комнатной температуры параметр решетки  $a$  пленки  $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$  становится меньше исходного значения и составляет 0,54312 нм. Размеры ОКР вырастают примерно вдвое, до ~49–51 нм. Приближение рефлексов оксида церия на дифрактограммах к стандартным значениям после нагрева и охлаждения говорит об уменьшении остаточных напряжений в пленке, что согласуется с результатами их измерения по изгибу образцов.

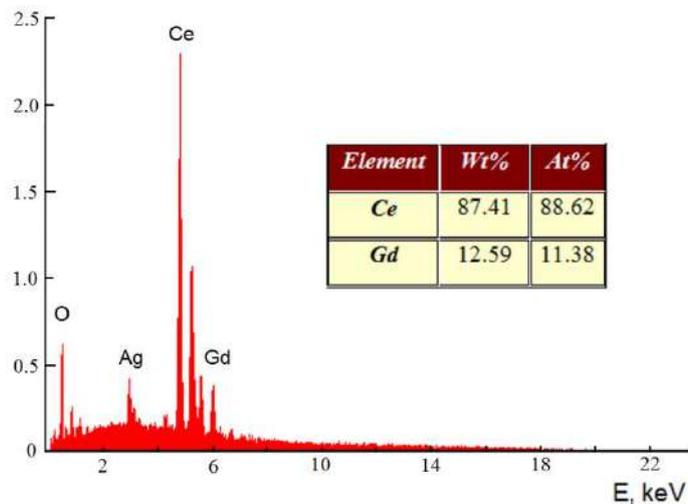


Рисунок 4.51 – Элементный анализ пленки GDC (Образец 10) методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (в таблице приведено содержание Ce и Gd без учета кислорода и атомов серебра, наносимых перед проведением сканирующей электронной микроскопии)

В работе [326] также наблюдалось увеличение размера ОКР с 18 до 26 нм после отжига при 900 °С пленки  $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ , полученной методом реактивного высокочастотного магнетронного распыления мишени состава 90 ат.% Ce и 10 ат.% Gd. После отжига при температуре 900–1100 °С в течение 2 часов дифракционные рефлексы оксида церия также смещались в сторону больших углов  $2\theta$ , отражая уменьшение параметра решетки.

## Выводы по главе 4

1. Тонкопленочные электролиты ТОТЭ сформированы на несущих анодных пластинах фирмы SOFCMAN комбинацией методов реактивного среднечастотного магнетронного распыления и электронно-пучковой обработки. Данный подход позволяет формировать бездефектные, достаточно плотные и однородные пленки однослойных YSZ и GDC электролитов. Оптимальная толщина однослойных YSZ и GDC электролитов, сформированных комбинацией методов магнетронного распыления и ЭПО на анодах фирмы SOFCMAN составляет 4 и 3 мкм, соответственно. Испытания единичных ТЭ с LSCF/GDC катодом показали, что оптимальные рабочие температуры ТЭ с однослойным GDC электролитом находятся в диапазоне 650–700 °С. Максимальная плотность мощности ТЭ с GDC электролитом при температуре 700 °С (650 мВт/см<sup>2</sup>) превышает плотность мощности ТЭ с YSZ электролитом (400 мВт/см<sup>2</sup>) и, при снижении температуры эта разница только увеличивается за счет меньшей проводимости YSZ электролита. Поэтому при рабочих температурах 650–700 °С использование GDC электролита является предпочтительным.

2. Исследован процесс реактивного HiPIMS осаждения пленок GDC в атмосфере Ar/O<sub>2</sub>. В частности, исследовано изменение формы импульсов разрядного тока в зависимости от расхода реактивного газа и частоты следования импульсов. Показано, что реактивный процесс HiPIMS в атмосфере Ar и O<sub>2</sub> может быть стабилизирован во времени путем поддержания постоянным пикового значения разрядного тока. Это объясняется тем, что пиковое значение тока разряда связано с состоянием поверхности мишени (металлическое, окисленное или промежуточное) и начинает увеличиваться по мере покрытия мишени оксидной пленкой. Поэтому величина тока разряда может служить опорным параметром для стабилизации реакционного процесса в любой заданной точке переходного режима. Пленки GDC были получены с использованием режима стабилизации тока разряда путем изменения частоты следования импульсов. Реализован стабильный процесс осаждения пленки GDC с более высокой скоростью осаждения по сравнению с традиционным процессом HiPIMS без стабилизации разрядного тока.

3. В процессе реактивного импульсного сильноточного магнетронного осаждения пленок GDC методом оптической эмиссионной спектроскопии исследован состав плазмы магнетронного разряда. Эмиссионные спектры, измеренные в переходном режиме реактивного распыления, выявили отчетливые изменения состава плазмы в окрестности мишени при увеличении пиковой плотности мощности разряда. Увеличение пиковой плотности мощности сопровождается уменьшением интенсивности линий возбужденных атомов Ar<sup>0</sup> и увеличением интенсивности линий Ce<sup>+</sup>, Ce<sup>0</sup> и Ar<sup>+</sup>.

Показано, что тонкие пленки GDC могут быть получены на анодных подложках NiO/YSZ методом реактивного импульсного сильноточного магнетронного распыления при комнатной температуре без последующей термообработки на воздухе. Получены пленки GDC электролита толщиной 3–5 мкм с плотной структурой и отсутствием трещин. Продемонстрировано влияние пиковой плотности мощности разряда на микроструктуру и скорость роста пленки. Увеличение пиковой плотности мощности разряда в диапазоне 52–490 Вт/см<sup>2</sup> подавляет столбчатую структуру осажденных пленок и способствует формированию более сплошной и плотной микроструктуры. Это объясняется увеличением количества ионов в плазме, бомбардировка которыми растущей пленки увеличивает подвижность адатомов. Экспериментальные данные показали, что пиковая плотность мощности является важным параметром процесса напыления, который улучшает качество GDC электролита для среднетемпературных ТОТЭ. Топливные элементы с несущим анодом фирмы SOFCMAN, однослойным GDC электролитом (нанесенным при пиковой плотности мощности разряда 490 Вт/см<sup>2</sup>) и LSC катодом продемонстрировали относительно высокие значения НРЦ (0,77–0,8 В) и максимальной плотности мощности (0,25 Вт/см<sup>2</sup> при 600 °С и 1,07 Вт/см<sup>2</sup> при 750 °С). Эти значения НРЦ и плотности мощности превышают данные характеристики ТЭ с однослойным GDC электролитом, нанесенным в среднечастотном режиме распыления, т.е. с меньшей плотностью мощности разряда.

4. Тонкопленочные электролиты ТОТЭ из GDC и YSZ сформированы методом реактивного среднечастотного магнетронного распыления с последующим высокотемпературным отжигом на несущих анодных пластинах фирмы KCERACELL. Проведено сравнение характеристик единичных ТЭ с электролитами GDC и YSZ в диапазоне температур 600–800 °С. Топливный элемент с GDC электролитом толщиной 3 мкм продемонстрировал высокие электрические характеристики как при низких (600 °С), так и при высоких (800 °С) рабочих температурах. Напряжение разомкнутой цепи составило 0,97 и 0,93 В при температурах 600 и 800 °С соответственно. Максимальная плотность мощности равнялась 560, 1375, и 2250 мВт/см<sup>2</sup> при температурах 600, 700 и 800 °С, соответственно. Впервые было показано, что при высокой рабочей температуре (до 800 °С), ТОТЭ с однослойным GDC электролитом, т.е. имеющим смешанную ионно-электронную проводимость, обладает характеристиками, сравнимыми с ТОТЭ с YSZ электролитом, имеющим чисто ионную проводимость. Это можно объяснить тем, что несмотря на снижение НРЦ ТЭ с GDC электролитом вследствие наличия в нем электронной проводимости, электролит из допированного оксида церия обладает по сравнению с YSZ более высокой ионной проводимостью, более высокой скоростью переноса кислорода на границе «электролит-электрод» и скоростью поверхностного обмена кислорода.

5. Показано, что метод реактивного магнетронного распыления в комбинации с импульсной электронно-пучковой обработкой позволяет формировать плотные, газонепроницаемые,

однородные по структуре и обладающие хорошей адгезией к несущим NiO/YSZ анодам пленки двухслойных YSZ|GDC электролитов. При рабочей температуре 750 °С ТЭ с анодом фирмы SOFCMAN и двухслойным YSZ|GDC электролитом генерируют плотность мощности величиной 1,15 Вт/см<sup>2</sup>, что вдвое больше, чем ТОТЭ с однослойным YSZ (500 мВт/см<sup>2</sup>) или GDC (620 мВт/см<sup>2</sup>) электролитом. Для анодов фирмы SOFCMAN оптимальная толщина слоев YSZ и GDC составила 4 и 1,5 мкм соответственно.

6. Проведено сравнение характеристик ТОТЭ с однослойным (YSZ), двухслойным (YSZ|GDC) и трехслойным (GDC|YSZ|GDC) электролитом различной толщины, осажденным методом реактивного среднечастотного магнетронного распыления с последующим высокотемпературным отжигом на несущие анодные пластины фирмы KCERACELL. ТЭ с двухслойным YSZ|GDC электролитом демонстрируют лучшие характеристики, чем ТЭ с однослойным электролитом YSZ, поскольку катод LSC имеет более высокую эффективность в контакте с GDC, чем с YSZ. Формирование трехслойного GDC|YSZ|GDC (3/1/1 мкм) электролита позволяет дополнительно увеличить мощность ТЭ в диапазоне температур 600–800 °С, особенно при более низких температурах. Это можно связать с изменением толщины слоя YSZ, которая в трехслойной структуре может быть уменьшена до 1 мкм. Максимальная плотность мощности ТЭ с трехслойным электролитом составила 460, 911, 1506, 2100 и 2580 мВт/см<sup>2</sup> при рабочих температурах 600 °С, 650 °С, 700 °С, 750 °С и 800 °С, соответственно, что находится на уровне лучших мировых аналогов.

7. Исследованы характеристики ТОТЭ размером 50×50 мм<sup>2</sup> с YSZ|GDC электролитом, нанесенным реактивным биполярным магнетронным распылением на аноды фирмы SOFCMAN. Независимо от температуры спекания LSCF/GDC катода (750 или 1100 °С) и соотношения толщин YSZ и GDC слоев электролита исследуемые ТЭ при температуре 750 °С продемонстрировали близкие по величине значения максимальной плотности мощности 443–591 мВт/см<sup>2</sup>. Показано, что спекание LSCF/GDC катода при температуре 1100 °С позволяет снизить активационные потери в топливном элементе. Испытания на долговременную стабильность показали снижение мощности для всех ТЭ в среднем на 20 % в течение первых 24 часов работы. Причина этой деградации возможно обусловлена окислением токовых коллекторов, выполненных из нержавеющей стали. Через 24 часа непрерывной работы снижение плотности мощности всех ТЭ замедляется, и она имеет приемлемое среднее значение около 300 мВт/см<sup>2</sup> под нагрузкой ( $U = 0,7$  В).

8. Исследованы характеристики ТОТЭ размером 50×50 мм<sup>2</sup> с YSZ|GDC (4/2 мкм) электролитом, нанесенным реактивным дуальным магнетронным распылением на аноды фирмы KCERACELL. ТЭ с двухслойным LSCF/GDC|LSCF катодом продемонстрировал НРЦ 1,08–1,1 В и плотность мощности 0,29, 0,83 и 1,4 Вт/см<sup>2</sup> при напряжении 0,7 В и температурах 600 °С, 700

°C и 800 °C, соответственно. Импедансная спектроскопия показала, что плотность мощности ограничена кинетикой реакций на электродах, а омическое сопротивление составляет всего 10–20 % от полного сопротивления топливного элемента.

9. При реактивном дуальном магнетронном распылении скорость осаждения пленки YSZ на движущиеся подложки может варьироваться от 6 до 45 нм/мин в зависимости от концентрации кислорода в вакуумной камере. Последняя также влияет на плотность пленки (количество и размер пор в ней) и остаточные сжимающие напряжения в ней. Самые низкие остаточные напряжения наблюдались в пленках, осажденных с дефицитом кислорода, а самые высокие - в стехиометрических пленках. Отжиг пленок YSZ с малым или отсутствующим дефицитом кислорода при 1200 °C на воздухе снижает остаточные напряжения в 2–3 раза. Напротив, отжиг пленок YSZ, осажденных с большим дефицитом кислорода приводит к многократному росту остаточных напряжений. Показано, что проблема избыточных остаточных напряжений в пленках YSZ, нанесенных на анодные пластины большой площади (размером 100×100 мм<sup>2</sup>) и приводящих к их деформации, может быть решена путем отжига полученных полуэлементов под механической нагрузкой.

Вольтамперные характеристики ТОТЭ с тонкопленочным YSZ электролитом зависят от режимов осаждения и отжига электролита. В зависимости от этих параметров максимальная плотность мощности находится в диапазоне от 0,58 до 1,2 Вт/см<sup>2</sup> при температуре 800 °C.

С практической точки зрения, при нанесении YSZ электролита на аноды большой площади оптимальнее использовать переходный режим реактивного распыления, в котором скорость осаждения значительно выше, чем в оксидном режиме, а полученные пленки имеют кубическую кристаллическую структуру, достаточно низкие остаточные напряжения и высокую газонепроницаемость.

9. Исследовано влияние режимов осаждения и высокотемпературного отжига в воздушной атмосфере на остаточные напряжения в пленках оксида церия, допированного гадолинием, полученных методом реактивного дуального магнетронного распыления. Установлено, что после осаждения в пленках GDC присутствуют остаточные сжимающие напряжения величиной более 2000 МПа. При этом их величина зависит от дефицита кислорода в пленке таким образом, что наименьшие напряжения наблюдаются в пленках с наибольшим дефицитом кислорода. Отжиг при температуре 1200 °C в воздушной атмосфере приводит к снижению остаточных напряжений в пленках, осажденных в оксидном режиме и увеличению в 2–20 раз в пленках, осажденных в переходном режиме. Однако было показано, что проблема остаточных напряжений успешно решается отжигом пленок под статической нагрузкой, в результате которого происходит трансформация сжимающих напряжений в растягивающие. Поэтому с практической точки зрения лучше осаждать GDC пленки в переходном режиме распыления, в котором скорость

осаждения значительно превышает значения, наблюдаемые в оксидном режиме, а затем проводить отжиг под статической нагрузкой.

## Глава 5 Формирование катодных слоев среднетемпературных твердооксидных топливных элементов

В данном разделе представлены результаты исследования ТОТЭ электролит- и анод-поддерживающей конструкции, у которых между электролитом и пористым катодом методом магнетронного распыления были сформированы тонкие слои из катодных материалов. В литературе их называют интерфейсными слоями. Исследовано влияние толщины, структуры и состава данных слоев на характеристики единичных ТЭ диаметром 20 мм. Из катодных материалов были выбраны феррит лантана-стронция-кобальта (LSCF) и кобальтит лантана-стронция (LSC). Помимо того, что они обладают отличными электрохимическими свойствами, их электронная проводимость достаточно велика для использования в качестве проводящей мишени магнетронной распылительной системы, питаемой постоянным или импульсным током.

### 5.1 Магнетронное осаждение тонких катодных слоев $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$

Эффективность работы катода оказывает большое влияние на производительность ТОТЭ. Поэтому существует потребность в улучшении свойств катодов, таких как термическая стабильность, электропроводность, каталитическая активность, скорость межфазного обмена кислородом, особенно при низких ( $<800\text{ }^\circ\text{C}$ ) температурах. Для улучшения характеристик катода при низких температурах, например, используют более тонкие катодные слои для снижения его омического сопротивления [327] или нанокристаллические структуры для улучшения диффузии ионов кислорода через катод по границам зерен [328].

LSCF является современным катодным материалом со смешанной ионно-электронной проводимостью, обладающим высокой ионной и электронной проводимостью [329]. Прямым следствием смешанной ионно-электронной проводимости является то, что восстановление кислорода может происходить как на поверхности зерен LSCF, так и в объеме электродного материала. В результате тонкие плотные пленки могут обеспечить сопоставимую или более высокую производительность катода, чем обычные толстые пористые катоды [135]. Стил и Бэ [330] измерили влияние плотного слоя  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$  (толщиной  $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ ), нанесенного между пористой пленкой LSCF и электролитом GDC на величину ASR. Они показали, что ASR катода с плотной пленкой LSCF было в два-три раза ниже, чем для однослойного пористого катода.

Большинство описанных в литературе пленок LSCF были синтезированы методами осаждения из суспензий, такими как напыление (spraying) [331], окрашивание [332] или центрифугирование [333]. Иногда пленки LSCF осаждаются методом физического осаждения из

газовой фазы, например, методом ВЧ магнетронного распыления [135] или импульсного лазерного осаждения [329]. Насколько известно, импульсное или постоянное магнетронное распыление, которые часто в литературе используются для осаждения тонкопленочного электролита ТОТЭ, ранее не использовались для формирования пленок LSCF. Известно, что скорость нанесения любой пленки при распылении на постоянном токе или импульсном режиме выше, чем при ВЧ распылении. Поэтому целью данного раздела являлось исследование тонких пленок  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ , полученных методом импульсного магнетронного распыления [334].

Мишень из LSCF для магнетронного распыления была приготовлена методом порошковой металлургии из однофазного сырья. Тем не менее, рентгеноструктурный анализ показал (рисунок 5.1), что мишень состоит из смеси различных оксидов, а именно  $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})(\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})\text{O}_3$ ,  $(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})\text{CoO}_3$ ,  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , с объемным содержанием 46, 24, 18 и 12%, соответственно (таблица 5.1). Появление этих оксидов в мишени, по-видимому, связано с взаимодействием и диффузией элементов в многокомпонентном материале в процессе длительного высокотемпературного спекания.

Напыление пленок LSCF на Si подложки проводилось в атмосфере Ar при комнатной температуре. Затем пленки отжигались при температуре от 200 до 1000 °C с шагом 200 °C. На рисунке 5.1 показан набор дифрактограмм пленок LSCF толщиной 550 нм, измеренных в геометрии скользящего пучка.

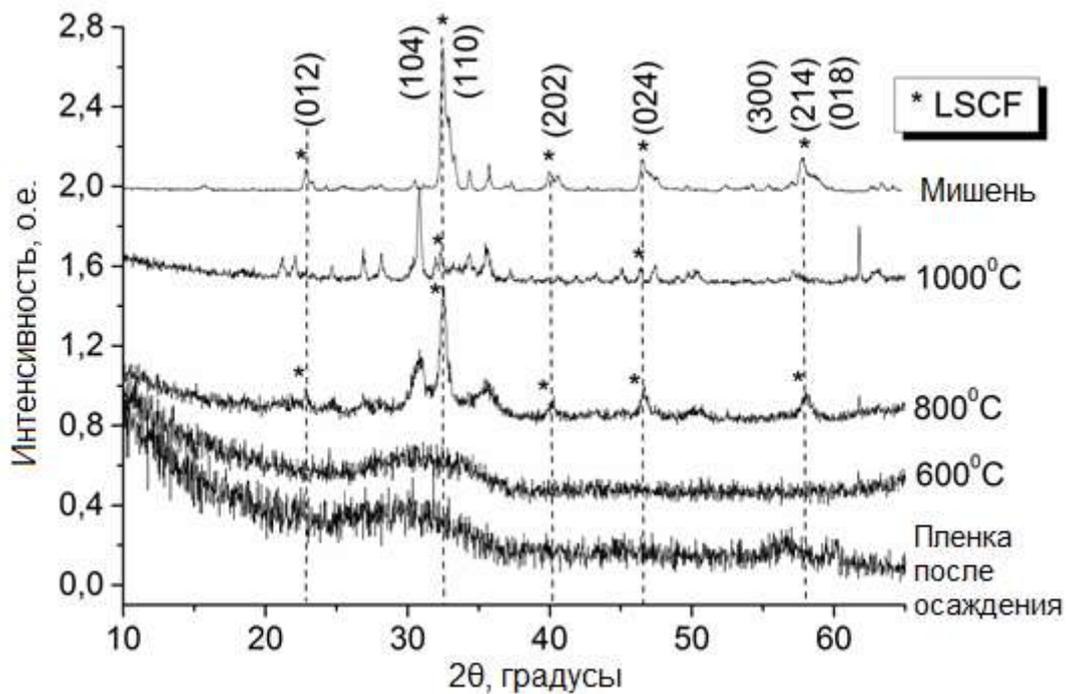


Рисунок 5.1 – Рентгеновские дифрактограммы мишени LSCF и пленок LSCF, осажденных в атмосфере Ar на Si подложку и отожженных при различных температурах

Непосредственно после осаждения пленки имеют аморфную структуру и остаются аморфными при отжиге при температуре 600 °С и менее. После отжига при 800 и 1000 °С пленки становятся кристаллическими. Наибольшее совпадение состава пленки с составом мишени было получено после отжига пленки при 800 °С. Эта пленка состоит из смеси оксидов, а именно,  $(La_{0,6}Sr_{0,4})(Co_{0,2}Fe_{0,8})O_3$ ,  $La_2CoO_4$ , и  $Fe_2O_3$  (таблица 5.1). После отжига при 800 °С на дифрактограмме появляются выраженные рефлексы LSCF на углах  $2\theta \sim 22,9^\circ$ ,  $\sim 32,5^\circ$ ,  $\sim 40,1^\circ$ ,  $\sim 46,7^\circ$  и  $\sim 57,9^\circ$ . Для  $(La_{0,6}Sr_{0,4})(Co_{0,2}Fe_{0,8})O_3$  с ромбоэдрической кристаллической структурой согласно JCPDS 48-0124 рефлекс на  $32,5^\circ$  идентифицируется как суперпозиция рефлексов от плоскостей (110) и (104), рефлекс на  $57,9^\circ$  идентифицируется как суперпозиция рефлексов от плоскостей (300), (214) и (018), а рефлексы на  $22,9^\circ$ ,  $40,1^\circ$  и  $46,7^\circ$  относятся к плоскостям (012), (202) и (024), соответственно. Объемное содержание фазы  $(La_{0,6}Sr_{0,4})(Co_{0,2}Fe_{0,8})O_3$  в пленке составляет 29%, а размер ОКР этой фазы, определенный по уравнению Шеррера, равен  $\sim 100$  нм.

Таблица 5.1 – Результаты рентгеноструктурного анализа мишени LSCF и пленок LSCF, нанесенных в атмосфере Ar

Образец	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, об.%	Параметр решетки, Å	Размер ОКР, нм	$(\Delta d/d) \cdot 10^{-3}$
Мишень LSCF	$(La_{0,6}Sr_{0,4})(Co_{0,2}Fe_{0,8})O_3$	46	a = 5,538 c = 13,477	73	2,5
	$(La_{0,9}Sr_{0,1})CoO_3$	24	a = 5,389 b = 5,459 c = 7,747	39	2,1
	$SrFe_{12}O_{19}$	18	a = 5,871 c = 23,019	51	0,8
	$Fe_2O_3$	12	a = 8,368 c = 25,008	16	3,7
Пленка LSCF отожженная при 800 °С	$(La_{0,6}Sr_{0,4})(Co_{0,2}Fe_{0,8})O_3$	29	a = 5,487 c = 13,438	104	6,7
	$La_2CoO_4$	22	a = 3,900 c = 12,891	24	7,4
	$Fe_2O_3$	49	a = 8,291 c = 25,134	14	6,1
Пленка LSCF отожженная при 1000 °С	$La_2O_3$	38	a = 9,6669 c = 7,2177	23	5,6
	$La_2CoO_4$	8	a = 3,9099 c = 12,9466	-	-
	$Fe_2CoO_4$	36	a = 8,3493	20	1,4
	$(La_{0,6}Sr_{0,4})(Co_{0,9}Fe_{0,1})O_3$	18	a = 5,4612 c = 13,1355	-	-

После отжига при 1000 °С содержание фазы  $(La_{0,6}Sr_{0,4})(Co_{0,2}Fe_{0,8})O_3$  в пленке уменьшилось до 18 %. Эти результаты согласуются с утверждением, что оптимальная температура отжига

пленок LSCF равна  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что составляет  $2/3$  от температуры спекания объемных образцов LSCF [135].

Пленки LSCF, осажденные при комнатной температуре в атмосфере  $\text{Ar}+\text{O}_2$  также имели аморфную структуру (рисунок 5.2). На дифрактограммах рефлексы ромбоэдрической фазы LSCF также появились после отжига при  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Наблюдаемая температура кристаллизации пленок LSCF (более  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) превышает температуру кристаллизации в  $400\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , полученную Лаем с соавторами [112] для тонких пленок LSCF, нанесенных методом ВЧ распыления. Это может быть связано с тем, что в работе [112] исследуемые пленки имели в десять раз меньшую толщину ( $54\text{ нм}$ ).

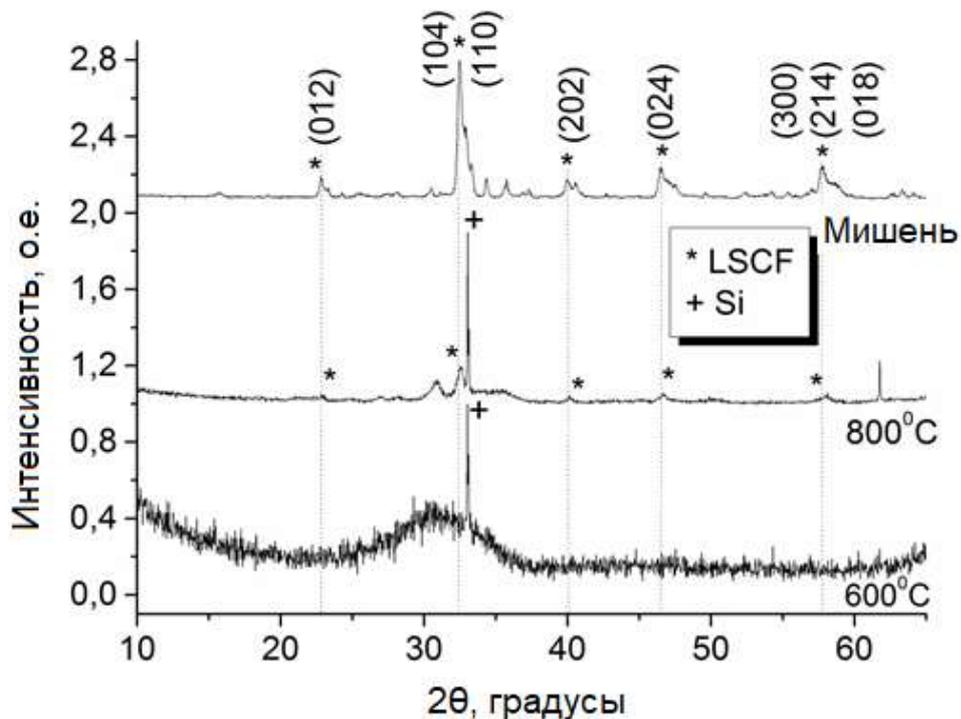


Рисунок 5.2 – Рентгеновские дифрактограммы мишени LSCF и пленок LSCF, осажденных в атмосфере  $\text{Ar}+\text{O}_2$  (3:1) на Si подложку и отожженных при температуре  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$

Изменение микроструктуры тонких пленок LSCF после отжига было исследовано с помощью атомно-силовой микроскопии. На Si подложке исходная пленка, имеющая аморфную структуру (рисунок 5.3а), имеет очень гладкую поверхность со среднеквадратичной шероховатостью  $0,2\text{ нм}$ . Пленка, отожженная при  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , имеет зернистую структуру (рисунок 5.3б). После кристаллизации пленки образуются зерна диаметром  $40\text{--}60\text{ нм}$ , а среднеквадратичная шероховатость пленки увеличивается в пять раз (до  $1\text{ нм}$ ).

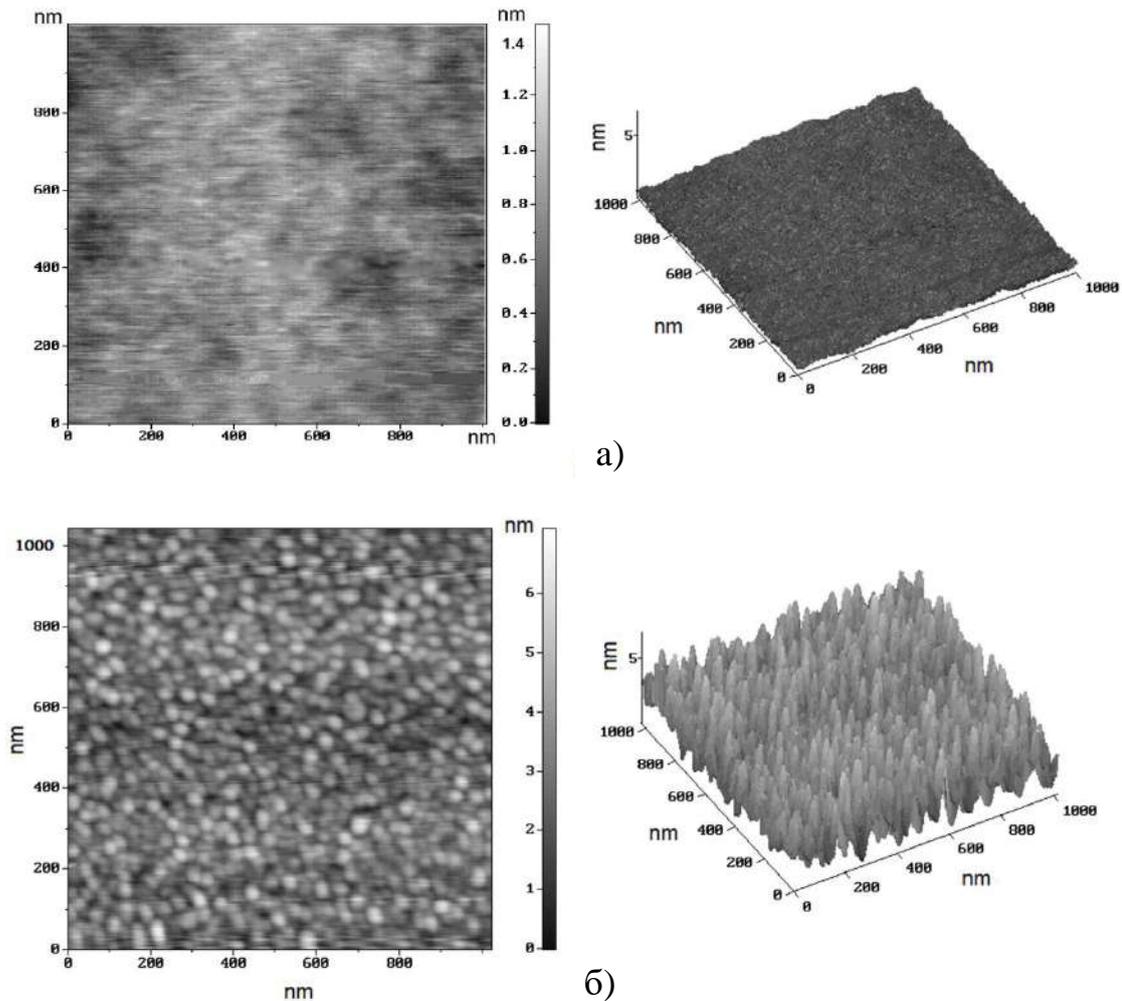


Рисунок 5.3 – 2D и 3D АСМ изображения исходной пленки LSCF (а) и пленки, отожженной на воздухе при 800 °С в течение 2 часов (б)

На рисунках 5.4а,б представлены СЭМ изображения пленок LSCF, осажденных в атмосфере Ar и Ar+O<sub>2</sub> и отожженных при 800 °С. Пленки имеют однородную, плотную и сплошную структуру, без ярко выраженных столбчатых зерен, характерных для пленок, наносимых магнетронным распылением. Однако после отжига при 800 °С из-за большого несоответствия коэффициентов термического расширения между (La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>)(Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>)O<sub>3</sub> ( $\sim 17.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [335] и Si ( $\sim 3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) в пленках возникли трещины шириной около 60 нм.

Для изучения однородности состава пленок LSCF, был проведен их анализ методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Данные, полученные с помощью ЭДС представлены в виде СЭМ изображения с отображением распределения химических элементов на рисунке 5.5. Карты распределения Fe и La показывают однородное распределение этих элементов в пленке.

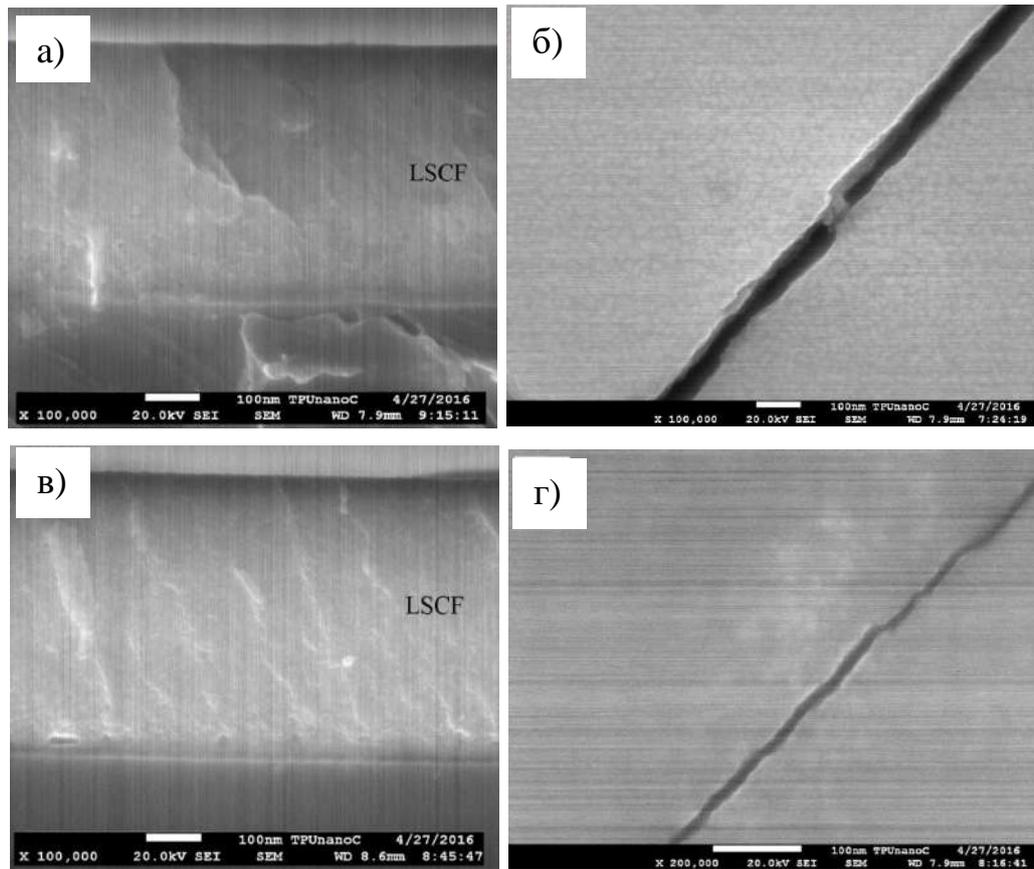


Рисунок 5.4 – СЭМ изображения скола и поверхности пленок LSCF, осажденных в атмосфере Ag (а,б) и Ag+O<sub>2</sub> (в,г) и отожженных при 800 °С

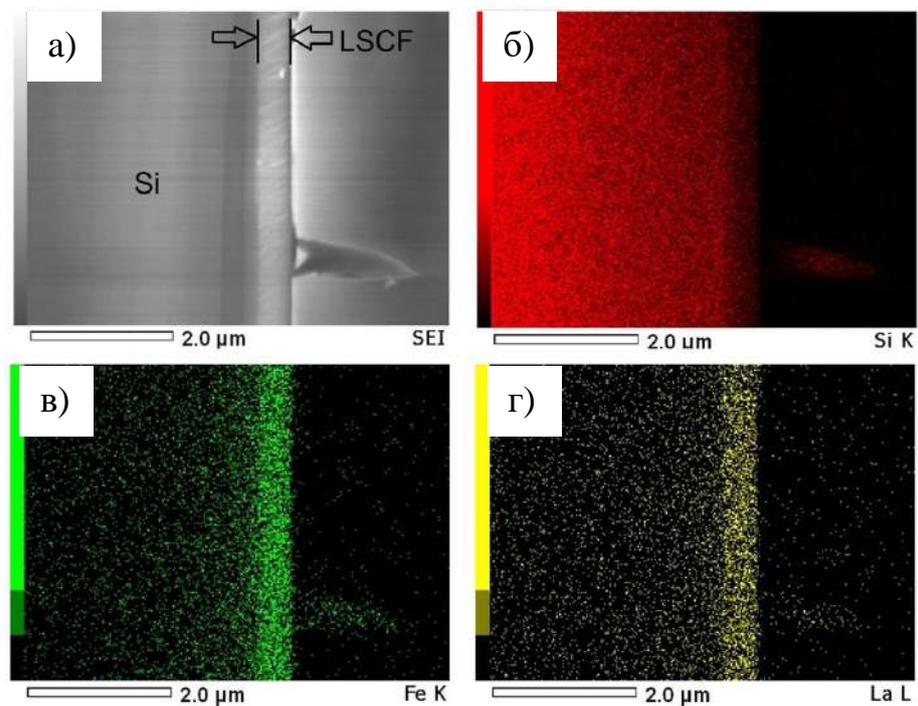


Рисунок 5.5 – СЭМ изображение пленки LSCF на Si подложке (а). Картирование химических элементов в этой области: Si (б), Fe (в), La (г)

На рисунке 5.6 представлены ИК Фурье спектры пленок LSCF, осажденных в атмосфере Ar и Ar+O<sub>2</sub> на подложки Si и отожженных при 800 °С. Эти спектры практически идентичны друг другу. Широкий пик в области 515–605 см<sup>-1</sup> соответствует наличию связи металл-кислород в структуре перовскита [336].

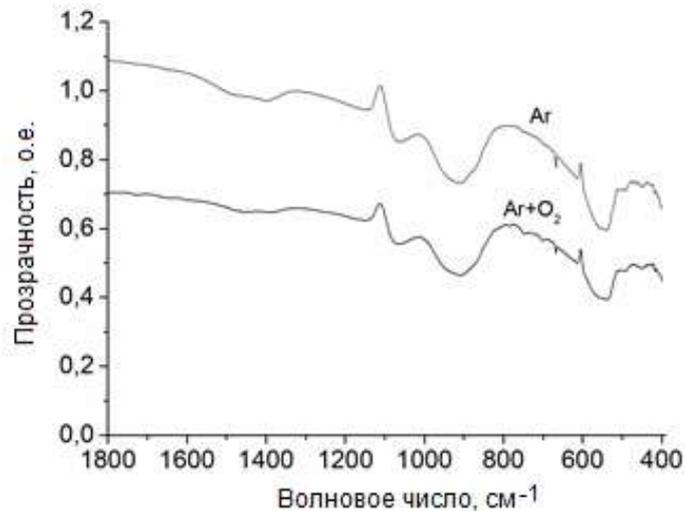


Рисунок 5.6 – ИК спектры пропускания пленок LSCF, осажденных в атмосфере Ar и Ar+O<sub>2</sub> (3:1) на Si подложки (спектр кремния вычтен)

Типичные спектры комбинационного рассеяния света пленок LSCF, осажденных в атмосфере Ar и Ar+O<sub>2</sub> на Si подложки и отожженных при 800 °С, показаны на рисунке 5.7. Рамановские спектры также не выявили особых различий между пленками, осажденными в атмосфере Ar и Ar+O<sub>2</sub>. Спектры содержат несколько пиков, которые были идентифицированы следующим образом. Острый пик при 520 см<sup>-1</sup> соответствует оптической фоновой моде кремниевой подложки. Пик при 632 см<sup>-1</sup> соответствует фазе LSCF и наблюдался в других работах [135, 337], посвященных исследованию LSCF катодов. Пики при 675 и 464 см<sup>-1</sup> предположительно соответствуют оксидным фазам Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Co<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> [338, 339].

Для изучения влияния интерфейсного слоя LSCF на электрохимические характеристики ТОТЭ были изготовлены два типа ТЭ электролит-поддерживающей конструкции. Для ТЭ № 1 слой LSCF толщиной 325 нм наносился на подложку Hionic™ до нанесения трафаретной печатью пористого катода LSCF/GDC. Для ТЭ № 2 LSCF/GDC катод формировался непосредственно на электролите. Катод спекался во время нагрева ТЭ в испытательном стенде с выдержкой в течение 1 часа при температуре 800 °С.

СЭМ изображение скола ТЭ с Hionic™ электролитом, слоем LSCF толщиной 325 нм и LSCF/GDC катодом показано на рисунке 5.8а. Видно, что слой LSCF имеет хорошую адгезию с электролитом. Также хорошо различимы перешейки между пленкой LSCF и гранулами LSCF/GDC катода, которые должны облегчить переход ионов кислорода из катода в твердый

электролит. Без LSCF слоя гранулы пористого LSCF/GDC катода имеют только точечный контакт с электролитом (рисунок 5.8б), что существенно уменьшает площадь контакта катода с электролитом.

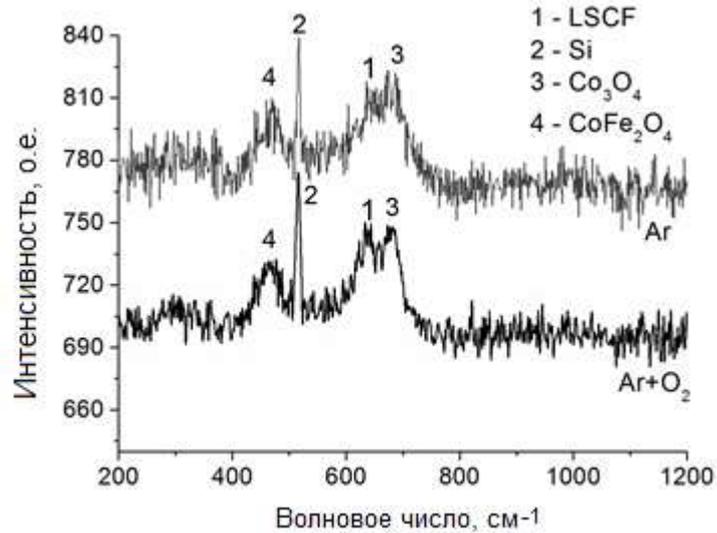


Рисунок 5.7 – Спектры комбинационного рассеяния пленок LSCF Si на подложке

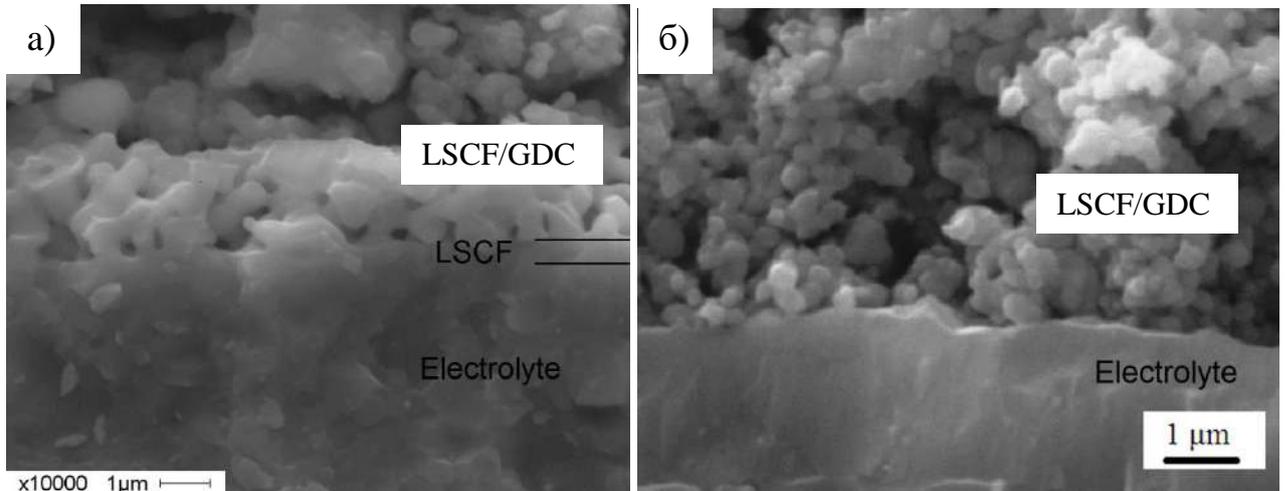


Рисунок 5.8 – СЭМ изображение скола ТЭ электролит-поддерживающей конструкции: со слоем LSCF, осажденным методом магнетронного распыления (а), без слоя LSCF (б)

Сравнение вольтамперных и мощностных характеристик ТЭ показало, что при рабочей температуре 800 °С топливный элемент со слоем LSCF (№ 1) имеет максимальную плотность мощности 260 мВт/см<sup>2</sup> (рисунок 5.9). Это примерно на 30 % выше, чем у ТЭ № 2 без слоя LSCF ( $P_{\max} = 170$  мВт/см<sup>2</sup>). Поскольку эти ТЭ отличаются только границей раздела «электролит-катод», то разница в их плотности мощности может быть связана только с процессами на этой границе. Большая мощность ТЭ № 1 обусловлена большей площадью трехфазной границы

катод/электролит/газ, поскольку слой LSCF имеет бóльшую площадь контакта с электролитом, чем пористый LSCF/GDC катод, сформированный методом трафаретной печати.

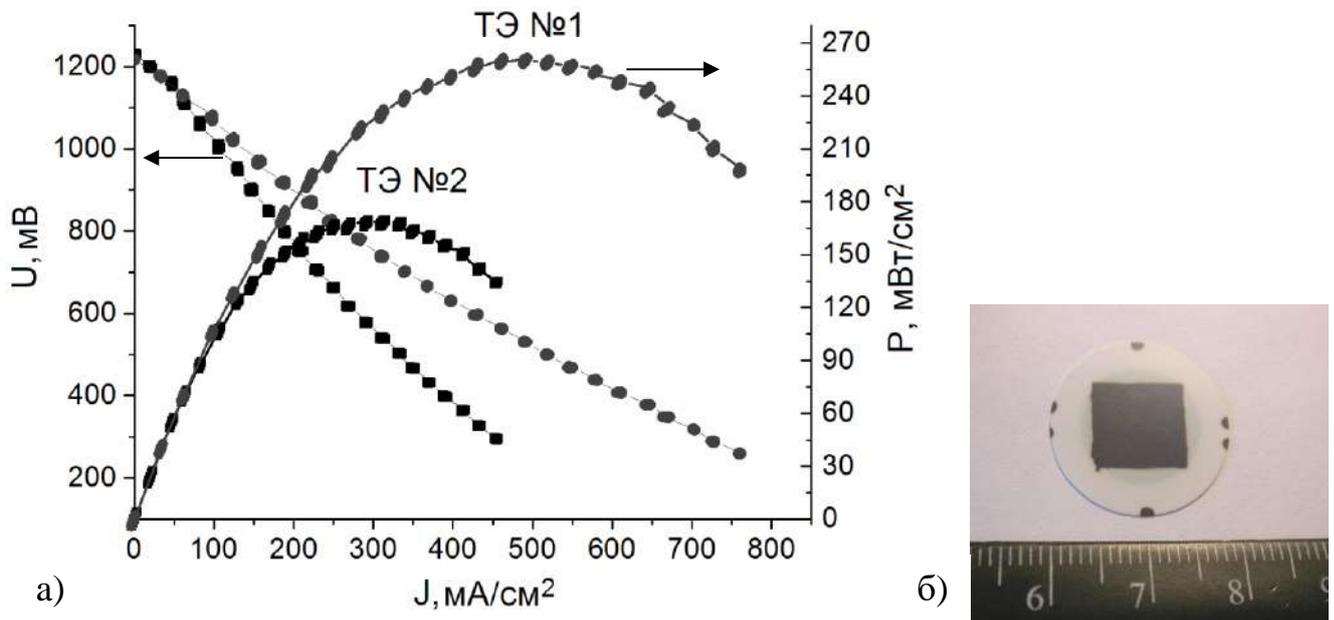


Рисунок 5.9 – Вольтамперные и мощностные характеристики ТЭ электролит-поддерживающей конструкции (а): со слоем LSCF (ТЭ № 1), без слоя LSCF (ТЭ № 2). Температура 800 °С. Расход  $H_2$  - 75 мл/мин, воздуха - 300 мл/мин. Внешний вид топливного элемента со слоем LSCF (б)

Таким образом, эксперименты показали, что пленки LSCF осажденные методом импульсного магнетронного распыления, проявляют хорошую каталитическую активность и могут быть использованы в качестве интерфейсных слоев между катодом и электролитом ТОТЭ для повышения плотности мощности, улучшения адгезии катода и уменьшения напряжений, вызванных разницей КТР и параметров решетки материалов катода и электролита. Кроме того, тонкие пленки LSCF могут быть перспективны в качестве катодов низкотемпературных (<600 °С) ТОТЭ, в которых требуются катодные слои толщиной в несколько сотен нанометров.

## 5.2 Магнетронное осаждение тонких катодных слоев $La_{1-x}Sr_xCoO_3$

Оксид  $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$  со структурой перовскита обладает смешанной ионно-электронной проводимостью, высокой скоростью диффузии ионов кислорода и улучшенной поверхностной кинетикой [340]. В ряде работ [341, 342, 343] было обнаружено, что даже плотные катоды со смешанной ионно-электронной проводимостью могут обладать низким поляризационным сопротивлением. Юн и др. [344] использовали импульсное лазерное осаждение для нанесения тонких нанокompозитных  $(La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3)_{0.5}(Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95})_{0.5}$  слоев на границе раздела

«катод/электролит». Это позволило значительно улучшить производительность ТОТЭ за счет увеличения площади контакта катода с электролитом и значительного снижения активационных потерь на границе раздела «катод/электролит». Максимальная плотность мощности ТЭ была увеличена в 2–3 раза в диапазоне рабочих температур 550–700 °С.

Рингуде и др. [345], а также Биберле-Хютер и Туллер [346] сообщали о нанесении пленок LSC на подложки из YSZ методом ВЧ магнетронного распыления. Однако они сосредоточились только на исследовании проводимости и микроструктуры пленок LSC, в то время как не менее интересно влияние этих пленок на характеристики ТОТЭ.

В данном разделе представлены результаты исследования тонких слоев LSC, которые наносились между двухслойным YSZ|GDC электролитом и пористым LSC катодом ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции. Целью работы являлся анализ влияния условий осаждения на фазовый состав пленок LSC полученных методом среднечастотного магнетронного распыления, на поляризационное сопротивление катода и характеристики ТОТЭ.

Напыление пленок LSC проводили как в атмосфере чистого Ar, так и в смеси Ar+O<sub>2</sub> [347, 348]. Известно, что при распылении оксидного катода кислород может быть частично потерян во время транспортировки распыленных атомов на подложку [349]. Поэтому, для получения состава пленки близкого к стехиометрическому, целесообразно добавлять кислород в рабочую атмосферу. В атмосфере чистого аргона скорость осаждения пленки LSC составляет 33 нм/мин. При добавлении кислорода в атмосферу камеры, скорость роста пленки снижается до 19 нм/мин.

Вышеупомянутые Биберле-Хютер и Туллер [346] также распыляли мишень LSC в газовой смеси Ar+O<sub>2</sub>, однако из-за низкой мощности разряда (25 Вт) скорость осаждения у них была очень низкой (0,55 нм/мин).

Фазовый состав пленок LSC анализировался методом РФА после их осаждения на полуэлементы с YSZ|GDC электролитом и последующего отжига при температурах 600 °С, 800 °С и 1000 °С. Дифрактограммы пленок LSC толщиной 1 мкм, осажденных в Ar и смеси Ar+O<sub>2</sub>, представлены на рисунке 5.10. На дифрактограммах присутствуют рефлексы от нижележащего слоя GDC. Пунктирными линиями обозначены положения рефлексов La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-δ</sub> с ромбоэдрической кристаллической решеткой [350] и Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> с кубической кристаллической решеткой (база данных ICDD PDF-2, номер файла 04-012-3418).

На дифрактограмме пленки, полученной в аргоне при комнатной температуре и не подверженной последующему отжигу, отсутствуют рефлексы LSC. Это может означать аморфное состояние пленки, обусловленное низкой температурой осаждения. Во время физического осаждения из газовой фазы конечное расположение атомов в пленке зависит от степени ионизации распыленного материала, кинетической энергии ионов и температуры подложки. Образование аморфной пленки свидетельствует о недостатке энергии в процессе

роста пленки, которая необходима для перегруппировки атомов в конфигурацию с наименьшей энергией. Однако рефлексы LSC появляются после отжига при 600 °С и их интенсивность увеличивается с ростом температуры отжига. Это означает, что термическая обработка приводит к кристаллизации пленки и улучшению ее кристалличности. Большинство рефлексов LSC и GDC накладываются друг на друга. Однако можно наблюдать несколько рефлексов LSC, которые не совпадают с GDC фазой, например, (012) и (202). Для пленки, осажденной в чистом аргоне и отожженной при 1000 °С, были обнаружены дифракционные рефлексы неизвестной фазы. Поэтому данная температура отжига является избыточной.

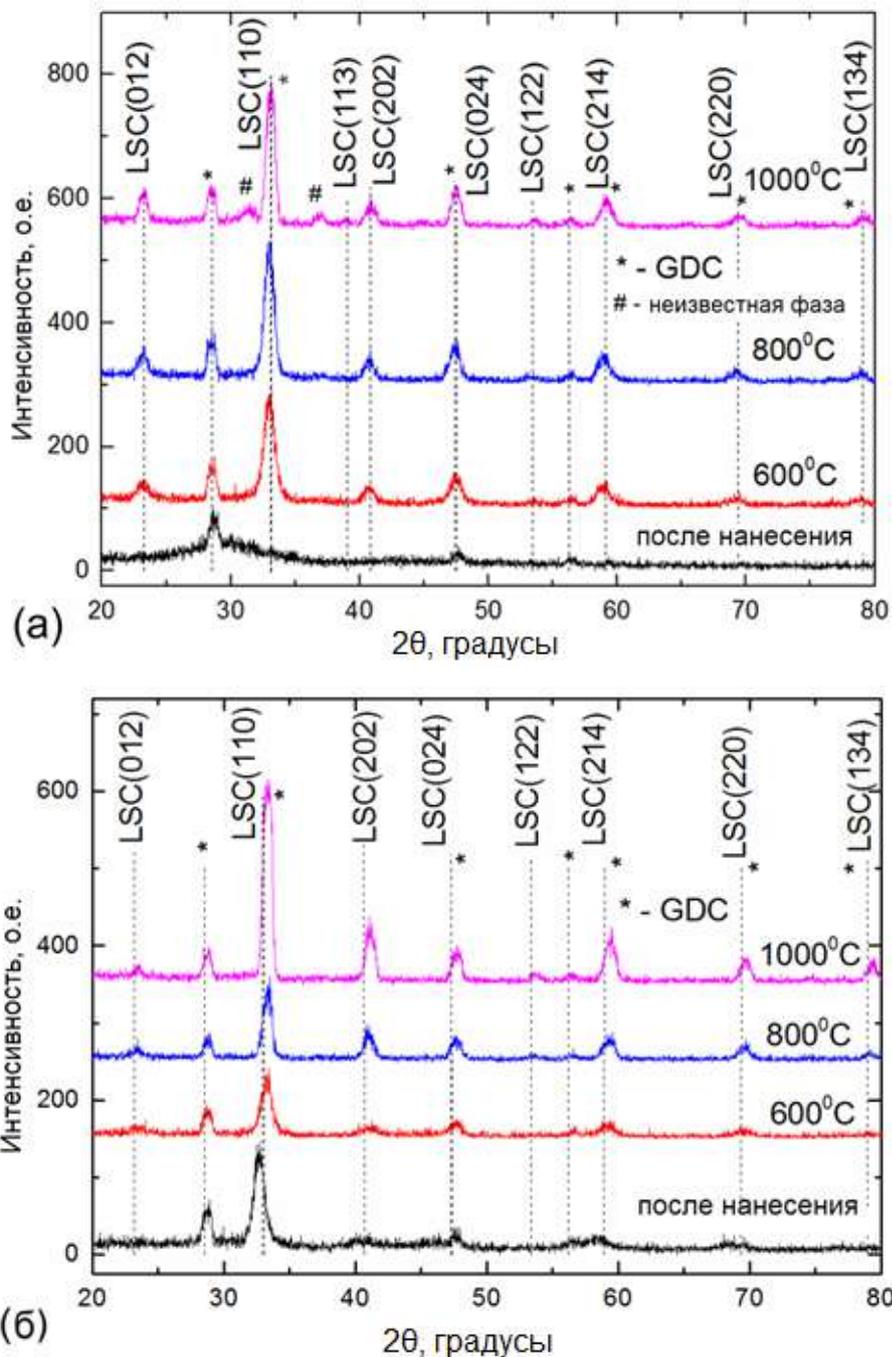


Рисунок 5.10 – Дифрактограммы пленок LSC, полученных распылением в Ar (а) и в смеси Ar+O<sub>2</sub> (б), до и после отжига при 600 °С, 800 °С и 1000 °С

На дифрактограмме пленки LSC, осажденной в смеси Ar+O<sub>2</sub> при комнатной температуре и не подверженной последующему отжигу имеется небольшой рефлекс при  $2\theta = 41^\circ$  и ярко выраженный рефлекс при  $2\theta = 33^\circ$ , которые принадлежат кристаллической фазе LSC. Рефлекс LSC(110) смещен в сторону малых углов  $2\theta$ , что свидетельствует о наличии остаточных сжимающих напряжений в пленках. После отжига все рефлексы LSC сдвигаются в сторону больших углов дифракции, в то время как рефлекс GDC при  $2\theta = 28^\circ$  остается на месте. Это говорит об изменении амплитуды остаточных напряжений в пленке после отжига.

Микроструктура и внутренние напряжения в пленках, осажденных в плазме чувствительны к условиям осаждения. Небольшие отличия в дифрактограммах пленок LSC, осажденных в Ar и смеси Ar+O<sub>2</sub>, можно объяснить следующими факторами. Во-первых, при добавлении кислорода, атомы металла, распыляемые из мишени, реагируют с ним, что приводит к изменению кинетики роста пленки. В богатой кислородом среде атом кислорода стремится занять место в междоузлии (interstitial site), что приводит к образованию сжимающих напряжений в пленке [351]. Во-вторых, бомбардировка растущей пленки высокоэнергетичными ионами кислорода (O<sup>-</sup>), ускоряющимися в катодном падении потенциала, может изменять свойства и структуру пленки [352]. Томинага и др. [353] наблюдали появление высокоэнергетичных отрицательных ионов кислорода в зоне эрозии мишени магнетрона.

Сканирующая электронная микроскопия была использована для исследования микроструктуры LSC пленки и границы раздела катод/электролит. На рисунке 5.11 а показан скол пленки LSC толщиной 700 нм, осажденной в смеси аргона и кислорода и отожженной при 800 °С на воздухе.

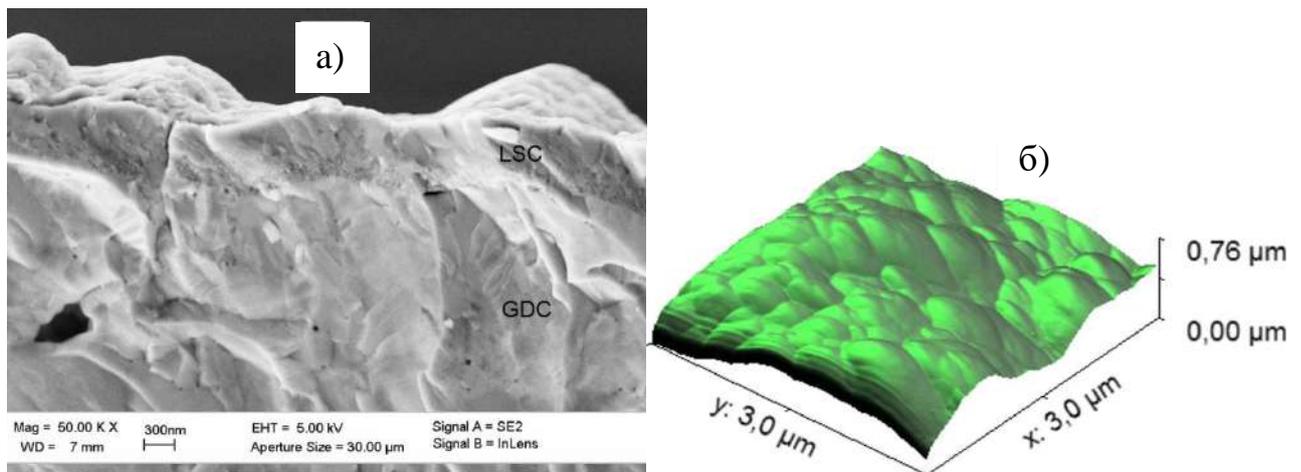


Рисунок 5.11 – СЭМ изображение скола пленки LSC, полученной магнетронным напылением (а) и 3D ACM изображение поверхности пленки LSC (б)

Пленка демонстрирует относительно плотную нанокристаллическую структуру и хорошее сцепление со слоем GDC. На рисунке 5.11б представлено 3D ACM изображение поверхности пленки LSC. Пленка имеет зернистую структуру со средним размером зерна около 220 нм. Среднеквадратичная шероховатость поверхности пленки на участке 3×3 мкм составляет 12 нм.

На рисунке 5.12 показаны изображения пленки LSC, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа.

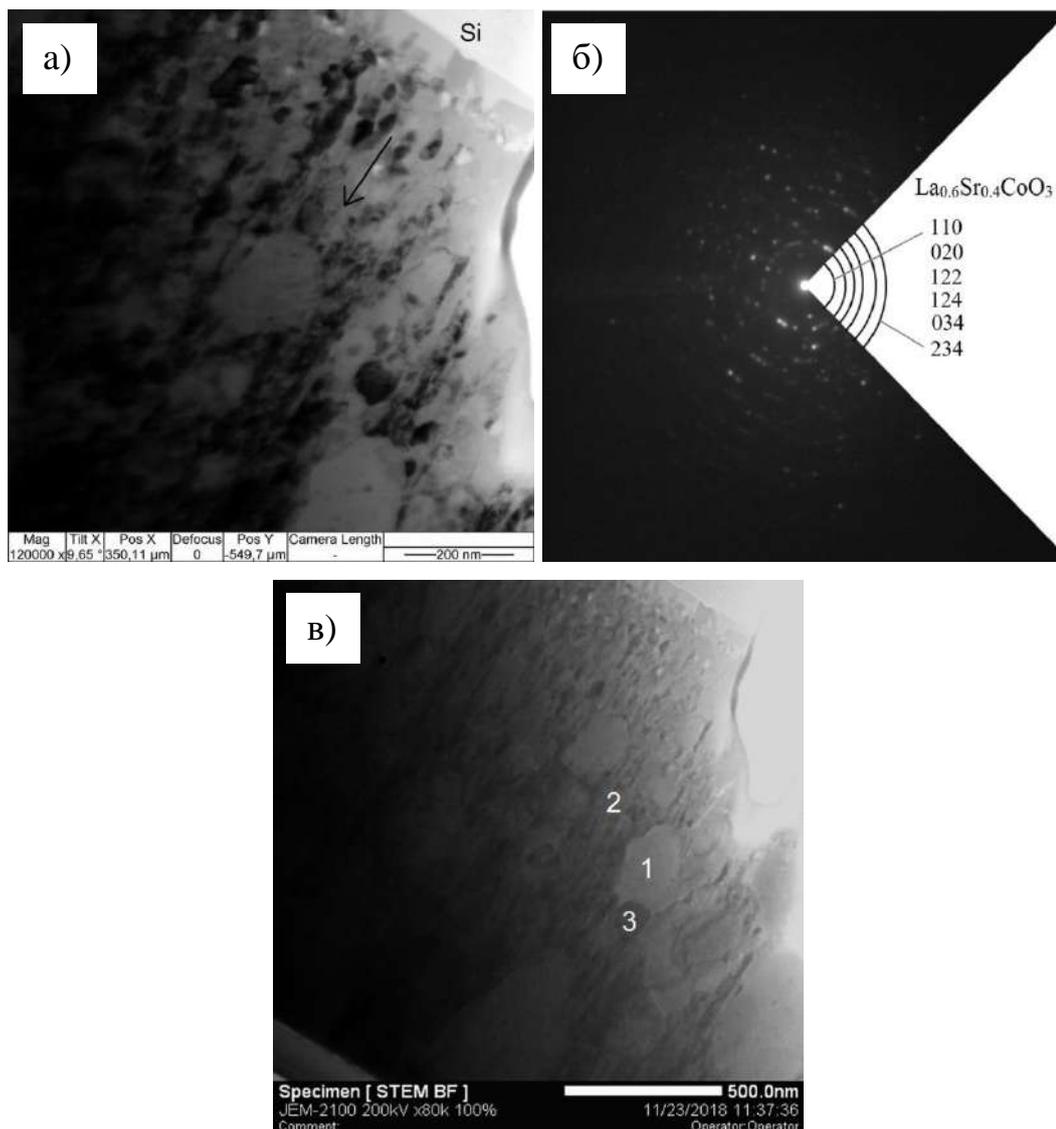


Рисунок 5.12 – Изображение в светлом поле (а), картина дифракции в выбранной области (б), изображение в режиме сканирующего просвечивающего электронного микроскопа (в) пленки LSC, нанесенной на Si подложку

Пленка толщиной 1,7 мкм была нанесена в смеси Ar+O<sub>2</sub> на кремниевую подложку и подвержена отжигу при 800 °С на воздухе в течение 2 часов. На рисунке 5.12а представлено типичное светлопольное изображение пленки. Стрелка указывает направление роста пленки. Пленка имеет наностолбчатую структуру с вкраплениями относительно крупных (200–400 нм) кристаллитов. Кристаллиты видны как на светлопольном изображении, так и на изображении, полученном сканирующей просвечивающей электронной микроскопией (рисунок 5.12в). Картина дифракции в выбранной области, представленная на рисунке 5.12б, указывает на кристаллическую структуру пленки LSC после отжига. Хорошо выраженные дифракционные пятна пленки LSC и расстояния между ними соответствуют ромбоэдрической решетке. Пленка демонстрирует дифракционные картины, характерные для поликристаллического материала, что согласуется с дифрактограммами на рисунке 5.10.

Анализ с помощью рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии химического состава пленки в точках 1–3, указанных на рисунке 5.12в, показал отсутствие существенных отклонений в составе кристаллитов. Как видно из таблицы 5.2, при осаждении магнетронным распылением получаются слои с дефицитом стронция. То же самое наблюдалось в пленках LSC, полученных ВЧ распылением Биберле-Хюттером и Туллером [346]. При номинальном составе мишени La<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>CoO<sub>3</sub> состав их пленок, измеренный методом спектроскопии обратного рассеяния Резерфорда, составил La<sub>0,84</sub>Sr<sub>0,16</sub>Co<sub>0,67</sub>O<sub>x</sub>.

Таблица 5.2 – Химический состав пленки LSC, определенный методом энергодисперсионной спектроскопии в точках 1–3 (рисунок 5.12в)

	Химический состав (ат. %)			
	O	Co	Sr	La
Точка 1	66,83	16,54	3,64	12,99
Точка 2	65,75	16,90	3,91	13,44
Точка 3	63,84	17,45	4,22	14,49

Метод электрохимической импедансной спектроскопии был использован для измерения катодного поляризационного сопротивления пленок LSC по электрическому отклику симметричных электродов LSC на GDC электролите. Измерения были проведены в Институте электрофизики УрО РАН. Спектры импеданса были получены при напряжении разомкнутой цепи. Поляризационное сопротивление катода  $R_{\eta}$  рассчитывалось по формуле [354]:

$$R_{\eta} = \frac{(R_{dc} - R_{hf})S}{2}, \quad (9)$$

где  $R_{dc}$  – сопротивление электрохимической ячейки, измеренное на постоянном токе;  $R_{hf}$  – высокочастотное сопротивление;  $S$  – активная площадь катода.

Для испытания симметричных топливных элементов пленки LSC толщиной 600 нм наносились на обе стороны дисков из GDC электролита (диаметр - 9 мм, толщина - 1 мм). Активная площадь катода составляла  $0,5 \text{ см}^2$ . Поляризационное сопротивление измерялось путем установки образцов в измерительный стенд, в котором они были зажаты между платиновыми сетками, служащими в качестве токового и потенциального зондов. Для однородности контакта поверхность электрода покрывалась слоем  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$  (CERA-FC Co., Корея) пасты толщиной  $\sim 50$  мкм. После отжига при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 часов поляризационное сопротивление измерялось в диапазоне температур  $600\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$  с интервалом  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Выдержка на каждой температуре измерения составляла не менее 1 часа. Спектры импеданса измерялись на воздухе с помощью импедансметра Solartron SI-1260/1287 в двухэлектродной конфигурации. Анализ проводился при амплитуде входного сигнала  $15 \text{ мВ}$  в диапазоне частот  $0,1\text{--}1 \text{ МГц}$ .

На рисунке 5.13 показаны температурные зависимости катодного поляризационного сопротивления  $R_p$  симметричных ячеек с наличием и отсутствием напыленного слоя LSC между LSC катодом и GDC электролитом. Со слоем LSC получено поляризационное сопротивление  $0,13$  и  $2,48 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  при температурах  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , соответственно. Поскольку контактный LSC слой также вносит вклад в катодное поляризационное сопротивление, то измерения были проведены для симметричной ячейки без тонких слоев LSC. В этом случае, как следует из рисунка 5.13, катодное поляризационное сопротивление значительно выше. В то же время, чем ниже температура, тем больше разница между поляризационным сопротивлением симметричных топливных элементов.

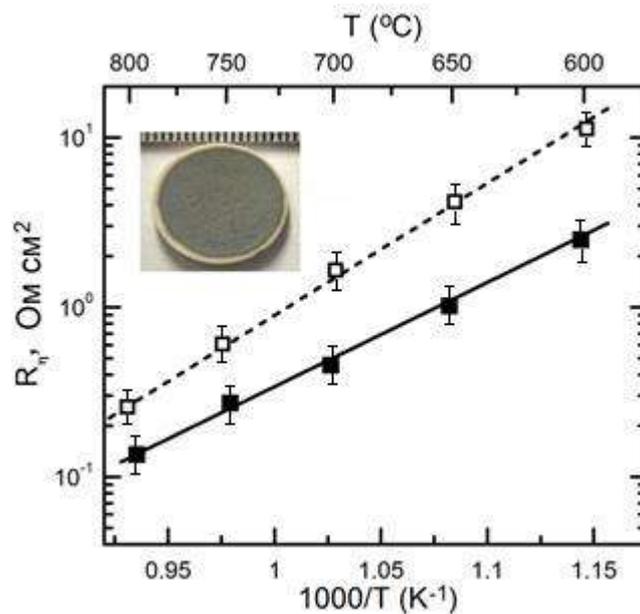


Рисунок 5.13 – Температурные зависимости катодного поляризационного сопротивления симметричного топливного элемента со слоями LSC (закрытые символы) и без них (открытые символы). Вставка: фотография слоя LSC на GDC электролите

Исследование электрохимических характеристик слоя LSC, нанесенного методом распыления, включало изготовление и испытание ТЭ, схема которых показана на рисунке 5.14.

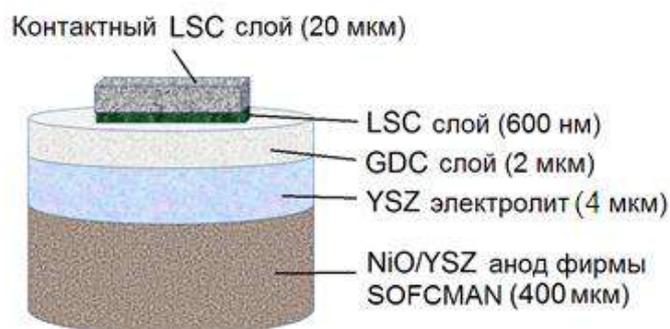


Рисунок 5.14 – Схема ТЭ с напыленным интерфейсным катодным слоем LSC

Для сравнения был изготовлен ТЭ без интерфейсного катодного слоя. На рисунке 5.15 приведены СЭМ изображения ТЭ с напыленным LSC интерфейсным катодным слоем. Эти изображения были получены после измерения вольтамперных характеристик. Согласно рисунку 5.15, все три слоя (YSZ, GDC и LSC), осажденные методом магнетронного распыления в смеси  $Ag + O_2$ , имеют хорошую адгезию друг к другу и к анодной подложке, на которую они нанесены. Трещин, отслоений или других дефектов после электрохимических испытаний не было обнаружено.

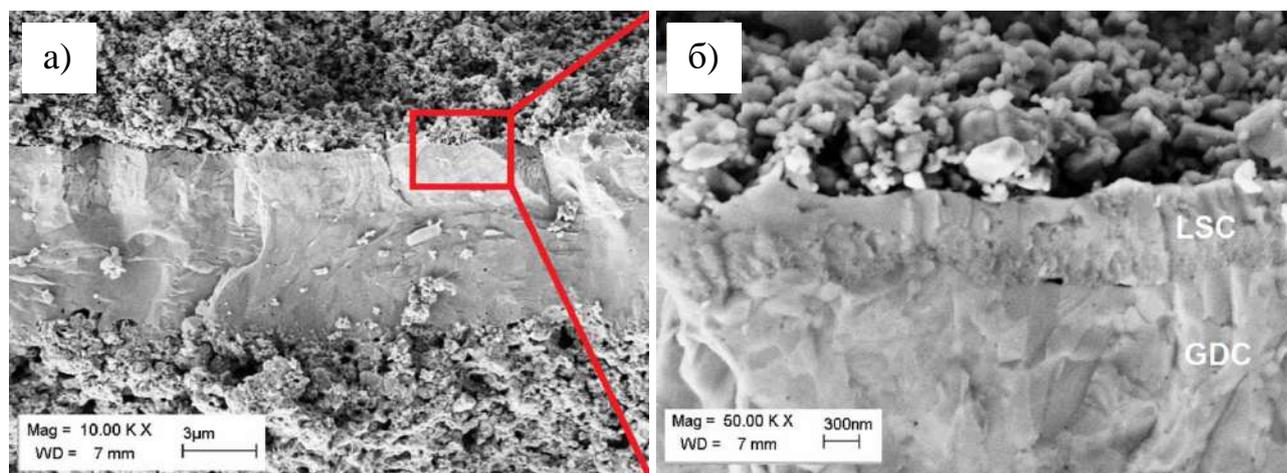


Рисунок 5.15 – СЭМ изображение скола ТЭ со структурой NiO/YSZ анод, YSZ|GDC электролит, интерфейсный слой LSC и LSC катод (а), увеличенное изображение выделенной области (б)

Характеристики ТЭ с интерфейсным слоем LSC, напыленным в  $Ag$  и смеси  $Ag+O_2$ , были сравнены с характеристиками ТЭ без интерфейсного слоя LSC. Как показано на рисунке 5.16а,

последний демонстрирует напряжение разомкнутой цепи в диапазоне 1,06–1,11 В в зависимости от температуры, что близко к теоретическому значению. Это подтверждает формирование плотного электролита и его газонепроницаемость в ходе их испытаний. Топливные элементы с интерфейсным слоем LSC имеют более низкое напряжение разомкнутой цепи (1,04–1,07 В) несмотря на то, что они имеют идентичный электролит. Однако эти топливные элементы имеют более низкие активационные потери, как видно из вольтамперных кривых при низкой ( $<0,5 \text{ A/cm}^2$ ) плотности тока. Поскольку анод сравниваемых ТЭ также идентичен, то снижение активационных потерь может быть связано только с наличием тонкого слоя LSC на границе «катод-электролит».

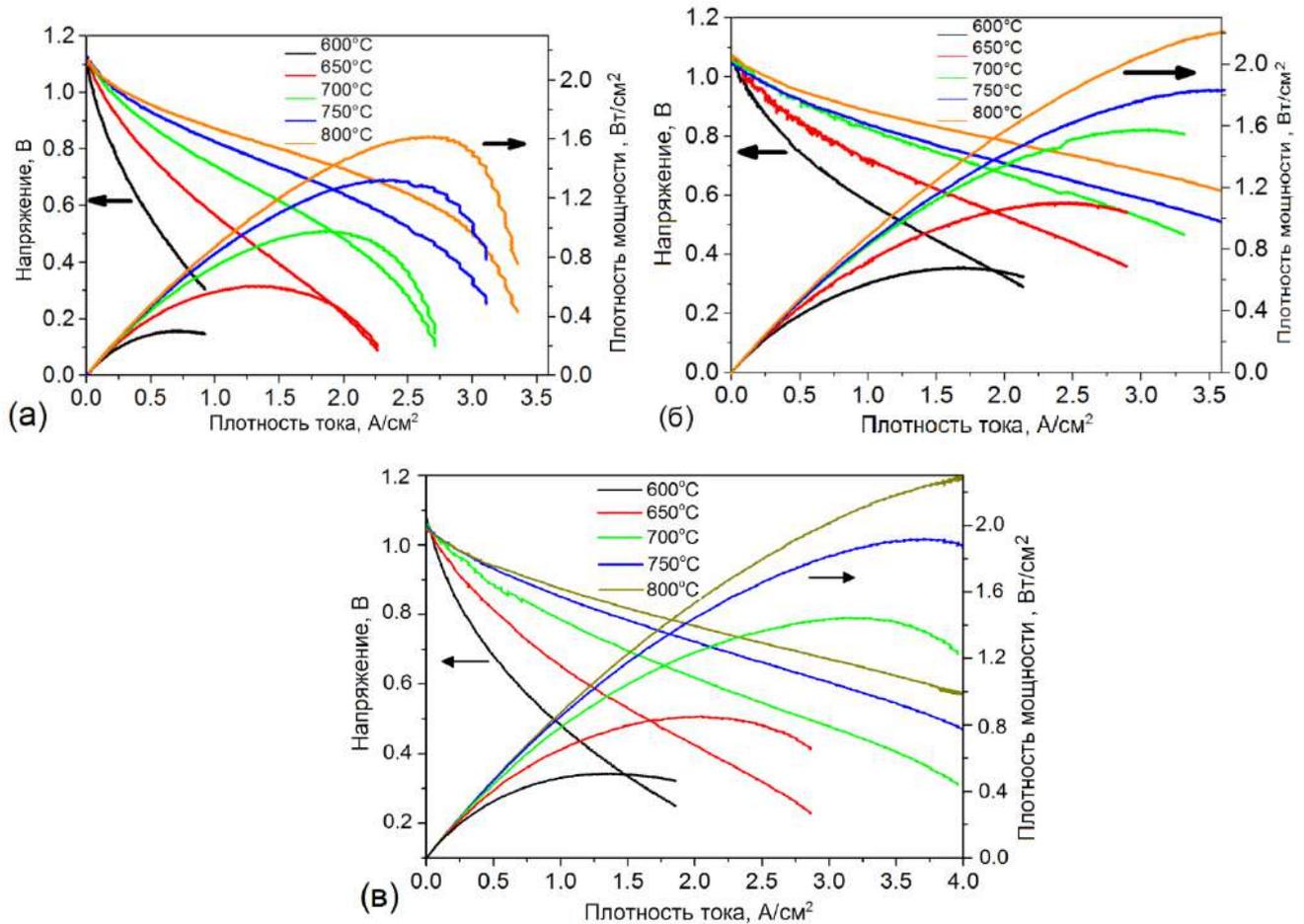


Рисунок 5.16 – Вольтамперные и мощностные характеристики ТЭ анод-поддерживающей конструкции при различных температурах: а – без интерфейсного слоя LSC; б - с интерфейсным слоем LSC, напыленным в Ar; в - с интерфейсным слоем LSC, напыленным в смеси Ar+O<sub>2</sub>

Электрохимические испытания показали, что во всем диапазоне температур плотность мощности топливных элементов с интерфейсным слоем LSC выше, чем в ТЭ без него. Это согласуется с измерениями катодного поляризационного сопротивления. Например, для ТЭ с

интерфейсным слоем LSC, напыленным в Ar, получены максимальные плотности мощности 2,27, 1,58 и 0,68 Вт/см<sup>2</sup> при температуре 800 °С, 700 °С и 600 °С, соответственно. Эти значения в 1,4, 1,6 и 2,3 раза выше, чем для ТЭ без интерфейсного слоя LSC при тех же температурах. Для ТЭ с интерфейсным слоем LSC, напыленным в смеси Ar+O<sub>2</sub>, получены максимальные плотности мощности 2,29, 1,45 и 0,51 Вт/см<sup>2</sup> при температуре 800 °С, 700 °С и 600 °С, соответственно. Т.о. слои LSC, осажденные в различных атмосферах, функционируют примерно одинаково. Это согласуется с тем, что их фазовый состав отличается незначительно. Преимущество ТЭ с интерфейсным слоем LSC растет с уменьшением рабочей температуры. Полученные значения максимальной плотности мощности превышают значения достигнутые в работах [355] (0,54 Вт/см<sup>2</sup> при 700 °С) и [356] (0,412 Вт/см<sup>2</sup> при 700 °С) для ТОТЭ анод-поддерживаемой конструкции, изготовленных из аналогичных материалов, с составом ТЭ NiO/YSZ|YSZ|GDC|LSC70:GDC30 и NiO/YSZ|YSZ|GDC|LSC, соответственно.

ASR ТЭ без интерфейсного слоя LSC, измеренное на линейной части ВАХ при температуре 800 °С, равно 0,15 Ом·см<sup>2</sup>, что в 1,5 раза больше, чем у обоих ТЭ с интерфейсным слоем LSC (0,1 Ом·см<sup>2</sup>). Это означает значительное снижение внутреннего сопротивления, в частности, омического сопротивления в ТЭ со слоем LSC.

Тонкий и плотный слой из материала со смешанной ионно-электронной проводимостью между катодом и электролитом ТОТЭ обеспечивает следующие положительные эффекты. Во-первых, он выполняет механико-структурную функцию и усиливает адгезию между пористым катодом и электролитом. Во-вторых, он уменьшает вероятность механических разрушений, вызванных разницей в коэффициентах термического расширения слоев электролита и катода. В-третьих, слой LSC увеличивает количество путей прохождения ионов кислорода на границе раздела «катод-электролит». В ТЭ без интерфейсного слоя ионы кислорода проникают в электролит только в местах контакта гранул катода с поверхностью электролита. Работа катодов с тонким и плотным интерфейсным слоем более эффективна за счет большей площади контакта между катодом и электролитом.

### **5.3 Влияние тонких функциональных слоев NiO/YSZ и La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub> на характеристики среднетемпературных ТОТЭ с YSZ|GDC электролитом**

Результаты описанных выше исследований показали, что введение в структуру ТОТЭ тонких функциональных (интерфейсных) слоев анода или катода приводит к улучшению характеристик топливного элемента. Однако оставалось невыясненным как изменятся характеристики ТОТЭ с несущим NiO/YSZ анодом и двухслойным YSZ|GDC электролитом если в его структуру добавить и анодный (NiO/YSZ) и катодный (LSC) функциональные слои,

сформированные методом магнетронного распыления. Для ответа на этот вопрос были изготовлены пять серий ТОТЭ и проведены измерения их вольтамперных характеристик [209].

ТЭ серии № 1 (без функциональных слоев электродов) состояли из несущего NiO/YSZ анода фирмы SOFSMAN, двухслойного YSZ|GDC электролита и контактного катодного LSC слоя, формируемого методом трафаретной печати из LSC пасты (CERA-FC Co, Корея). ТЭ серий № 2–4 имели в структуре осажденные методом магнетронного распыления анодный и катодный функциональные слои. При этом толщина катодного функционального слоя (КФС) во всех образцах была одинаковая и составляла 600 нм. Толщина АФС варьировалась и составляла для разных серий 0,5, 2 и 4 мкм. Образцы серии № 5 имели в структуре только катодный функциональный слой LSC толщиной 600 нм.

Микроструктура поперечно излома ТОТЭ с несущим NiO/YSZ анодом, NiO/YSZ функциональным слоем, YSZ|GDC электролитом, LSC функциональным слоем, а также контактными катодными LSC слоями, представлена на рисунке 5.17.

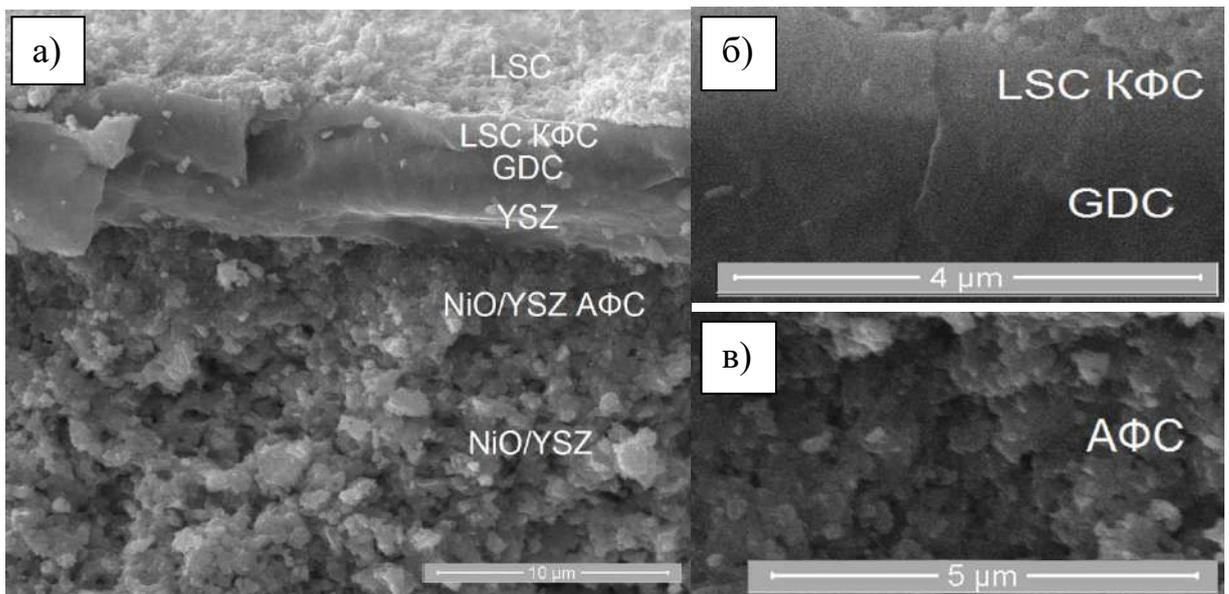


Рисунок 5.17 – Микроструктура скола топливного элемента с несущим NiO/YSZ анодом, NiO/YSZ АФС, YSZ|GDC электролитом, LSC КФС, а также контактными катодными LSC слоями после электрохимических испытаний: (а) полная структура ТЭ; (б) и (в) увеличенные изображения КФС и АФС, соответственно

Все слои ТЭ, нанесенные магнетронным распылением, имеют хорошую адгезию между собой. Двухслойный электролит представляет собой плотный и однородный слой без расслаиваний. Граница между YSZ и GDC слоями слабо выражена. NiO/YSZ функциональный слой после восстановления в водороде приобрел нанопористую структуру с размерами пор около 100 нм. Гранулы АФС имеют хорошее сцепление как с NiO/YSZ несущим анодом, так и с YSZ

слоем. Осаждение наноструктурного NiO/YSZ слоя на границе раздела «анод/электролит» должно привести к формированию более развитой трехфазной границы «анод-электролит-топливо», поскольку размер пор и гранул у АФС значительно меньше, чем несущего анода. Хорошая адгезия была получена также между LSC функциональным слоем и GDC слоем электролита. Как видно из рисунка 5.17б, граница между ними практически неразличима, что должно облегчать диффузию ионов кислорода через эти слои. Растрескивания или отслоения слоев друг от друга также не наблюдалось. LSC функциональный слой является достаточно плотным, что вполне допустимо вследствие его смешанной ионно-электронной проводимости.

В качестве дополнительной информации для ТЭ с анодным и катодным функциональными слоями с использованием метода энергодисперсионного анализа были получены карты распределения элементов по сечению многослойной структуры ТЭ. Результаты, представленные на рисунке 5.18, вполне реалистично отображают распределение элементов по слоям топливного элемента.

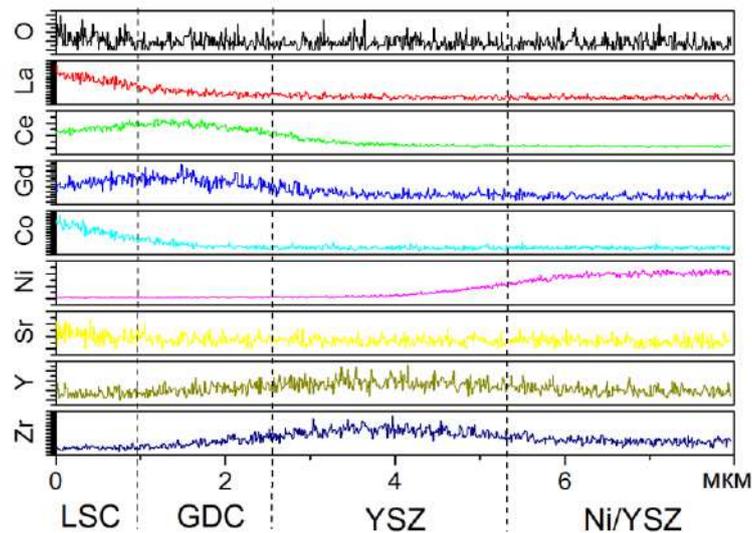


Рисунок 5.18 – Карта распределения элементов по сечению ТЭ с многослойной тонкопленочной структурой (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия)

Результаты измерения плотности мощности ТЭ № 1–5 представлены в таблице 5.3. Видно, что введение в структуру ТЭ функциональных слоев электродов в некоторых случаях привело к улучшению производительности ТЭ. Наибольшие значения плотности мощности были получены для ТЭ № 2 (с АФС и КФС толщиной 500 и 600 нм, соответственно) и № 5 (с КФС толщиной 600 нм, соответственно). Максимальная плотность мощности ТЭ № 2 при температуре 800 °С и 600 °С составила 1990 и 430 мВт/см<sup>2</sup> соответственно. Максимальная плотность мощности ТЭ № 5 равнялась 2290 и 500 мВт/см<sup>2</sup> при тех же температурах. У топливного элемента без функциональных электродных слоев плотность мощности при тех же условиях равнялась 1620 и 300 мВт/см<sup>2</sup> соответственно. Таким образом, для ТЭ № 2 увеличение плотности мощности при

температурах 800 и 600 °C составило 23 и 43% относительно ТЭ № 1. Для ТЭ № 5 повышение мощности составило 41 и 67% в зависимости от температуры. Видно, что при меньших рабочих температурах эффект от функциональных слоев более выражен.

Таблица 5.3 – Результаты испытания ТОТЭ со структурой: несущий анод – NiO/YSZ АФС – YSZ|GDC электролит – LSC КФС и контактный слой LSC

№ серии ТЭ	Толщина функциональных слоев NiO/YSZ и LSC	Максимальная плотность мощности, мВт/см <sup>2</sup>					ASR, Ом·см <sup>2</sup> при 800 °C
		800 °C	750 °C	700 °C	650 °C	600 °C	
1	0 / 0	1620	1320	970	600	300	0,15
2	500 нм / 600 нм	1990	1650	1215	800	430	0,12
3	2000 нм / 600 нм	1710	1560	1018	590	280	0,13
4	4000 нм / 600 нм	1580	1264	870	550	261	0,15
5	0 / 600 нм	2290	1920	1450	850	500	0,10

Из таблицы 5.3 видно, что введение в структуру ТОТЭ двух функциональных слоев (анода и катода) приводит к меньшему увеличению плотности мощности, чем формирование одного катодного функционального слоя. Причем чем больше толщина АФС, тем меньше плотность мощности топливного элемента. С одной стороны, формирование нанопористого АФС за счет увеличения площади трехфазной границы должно улучшать характеристики ТЭ. С другой стороны, такая нанопористая структура затрудняет подвод топлива в зону реакции и отвод продуктов реакции, приводя к появлению диффузионных ограничений. При рабочей температуре 800 °C скорости реакций на электродах высокие и через электролит проходит большой ток ионов. Газодиффузионное сопротивление, которое увеличивается на аноде после формирования функционального слоя, препятствует подводу необходимого количества топлива к трехфазной границе и ограничивает ток ТЭ. При снижении рабочей температуры до 600 °C уменьшается как скорость реакции восстановления кислорода на катоде, так и проводимость электролита. Поэтому ток, протекающий через ТЭ, значительно снижается и подводимого к аноду топлива становится достаточно для протекания реакции окисления водорода. Это объясняет наибольшее увеличение плотности мощности ТЭ № 2 и № 5 по сравнению с ТЭ № 1 при низких температурах.

О наличии диффузионных потерь в ТОТЭ можно судить по форме вольтамперных кривых. Как известно, в этом случае наблюдается быстрый спад кривой зависимости напряжения от тока в области больших токов. На рисунке 5.19 приведены вольтамперные и мощностные характеристики ТЭ № 1, 2 и 5, измеренные при температуре 800 °C. Из приведенных графиков

видно, что диффузионные потери для ТЭ № 1 наблюдаются при плотности тока около  $2,5 \text{ A/cm}^2$ . У ТЭ № 2 диффузионные потери возникают при большей плотности тока ( $\sim 3,25 \text{ A/cm}^2$ ). У ТЭ № 5 в диапазоне плотностей тока до  $3,7 \text{ A/cm}^2$  диффузионных ограничений не наблюдается.

Все исследуемые ТЭ имели напряжение разомкнутой цепи в диапазоне от 1,048 до 1,1 В при температуре  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , что говорит о неплохой газонепроницаемости YSZ|GDC электролита. Из таблицы 5.3 видно, что ТЭ №№ 2 и 5 имеют наименьшие значения эквивалентного удельного сопротивления (ASR), определяемого по наклону линейной части ВАХ. Самое низкое значение ASR ( $0,10 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ) имеет ТОТЭ, в структуре которого имеется только катодный функциональный слой (№ 5). ASR включает в себя две составляющие, омическое сопротивление  $R_s$  и поляризационное сопротивление электродов  $R_p$  [357]. Первая составляющая определяется омическим сопротивлением электролита, электродов и токосъемов.  $R_s$  сильно зависит от толщины слоев и контакта между ними. Вторая составляющая, определяется скоростью химических и электрохимических процессов на поверхности электродов, внутри электродов и на границе «электрод/электролит», а также скоростью диффузии газа внутри электродов.

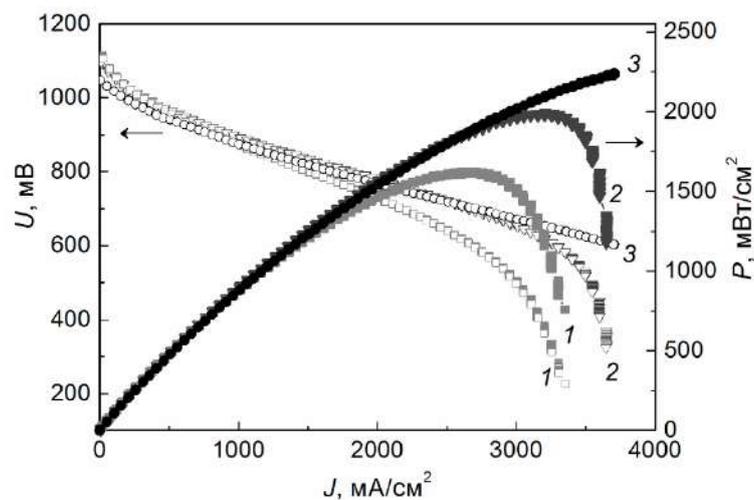


Рисунок 5.19 – Вольтамперные и мощностные характеристики ТЭ № 1 (1), № 2 (2) и № 5 (3), измеренные при температуре  $800 \text{ }^\circ\text{C}$

Снижение эквивалентного удельного сопротивления ТЭ № 5 в 1,5 раза по сравнению с ТЭ №1 объясняется, по-видимому, увеличением площади поверхности, через которую ионы кислорода внедряются в электролит. В случае пористого катода эта площадь ограничена местами контакта гранул катода с электролитом. В случае тонкопленочного плотного катода эта площадь составляет всю поверхность электролита, покрытую катодом.

Меньшие значения ASR ТЭ № 5 по сравнению с ТЭ № 2–4 можно объяснить увеличением поляризационного сопротивления анода у последних вследствие диффузионных ограничений, вызываемых наличием в структуре АФС.

#### 5.4 Формирование $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3|\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2|\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ катодных слоев методом магнетронного распыления

Наноструктурирование ионопроводящих материалов существенно изменяет их макроскопические электрохимические свойства [358, 359]. Однако, некоторые наноструктуры страдают от структурной нестабильности, т.е. роста гранул со временем (агломерации) [360, 361, 362]. По мнению Девелос-Багаринао с соавторами [363], этот недостаток нанокмозитов может быть минимизирован путем разработки многоуровневой наноструктуры. В многослойных пленках реакции протекают через гетероинтерфейсы и даже при неизбежном росте зерен в объемном материале, гетероинтерфейсы в многослойных пленках остаются в своей первоначальной форме [364]. В [363] была продемонстрирована высокая эффективность многослойных катодов, состоящих из слоев LSC и GDC. Такие катоды показали превосходные кислородообменные свойства. Получен коэффициент поверхностного обмена кислорода  $\sim 10^{-5}$  см/с при температурах 500–700 °С, что указывает на увеличение скорости реакции восстановления кислорода, особенно при низких температурах. Это улучшение, вероятно, объясняется высокой плотностью кислородных вакансий, образующихся на границе раздела LSC и GDC. Была обнаружена взаимная интердиффузия катионов между слоями LSC и GDC, особенно в пределах 10–20 нм вблизи границы раздела LSC|GDC. Церий находится в валентном состоянии  $3^+$  при диффузии в слой LSC и может размещаться в перовскитной решетке LSC через занятие А-сайта, вследствие почти эквивалентных ионных радиусов  $\text{La}^{3+}$  (1,16 Å) и  $\text{Ce}^{3+}$  (1,143 Å), которые оба больше, чем у  $\text{Ce}^{4+}$  (0,97 Å). Это влечет за собой образование кислородных вакансий в соседней структуре флюорита GDC. Таким образом, происходит накопление  $\text{Ce}^{3+}$  вблизи границы раздела LSC|GDC, что подразумевает наличие кислородных вакансий, индуцированных на такого рода границах. Следовательно, эти интерфейсы могут рассматриваться как активные центры для инкорпорации кислорода, что, в свою очередь, объясняет существенное улучшение кислородообменных свойств многослойных структур. Катионная интердиффузия через интерфейсы, по-видимому, играет важную роль в ускорении кинетики кислородного обмена в многослойных структурах LSC|GDC.

В [363] слои LSC и GDC толщиной от 70 до 330 нм были получены методом импульсного лазерного осаждения и топливные элементы с такими многослойными катодами не были

исследованы. Поэтому интересно изучить эффективность работы таких многослойных катодов в составе ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции.

Для исследования многослойных катодов были изготовлены ТЭ диаметром 20 мм на основе анодов фирмы SOFCMAN с двухслойным YSZ|GDC электролитом, нанесенным методом реактивного дуального магнетронного распыления [210]. Толщина слоев YSZ и GDC составляла 5 и 2 мкм, соответственно. На электролит магнетронным распылением были нанесены трехслойные LSC|GDC|LSC катоды размером 1 см<sup>2</sup>. Толщина слоев LSC и GDC составляла 25, 50, 100 и 200 нм. При испытании данных ТЭ на них наносился слой La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>CoO<sub>3</sub> пасты (Kseracell Co., Южная Корея) толщиной около 15 мкм для улучшения электрического контакта катода с токосъемной сеткой. Этот слой площадью 1 см<sup>2</sup> спекался при температуре 800 °С в течение 1 часа при первом включении ТЭ. Для сравнения был изготовлен ТЭ с пористым контактным слоем LSC без трехслойного катода.

На рисунке 5.20а показана микроструктура поперечного сечения LSC|GDC|LSC катода с толщиной слоев 100|100|100 нм. Слои трехслойного катода имеют хорошую адгезию как друг к другу, так и к слою GDC электролита. Это важно для беспрепятственной диффузии ионов кислорода из катода в электролит. Трещин и расслоения многослойной структуры не наблюдалось. Слои катода обладают нанопористой структурой, состоящей из наноразмерных зерен.

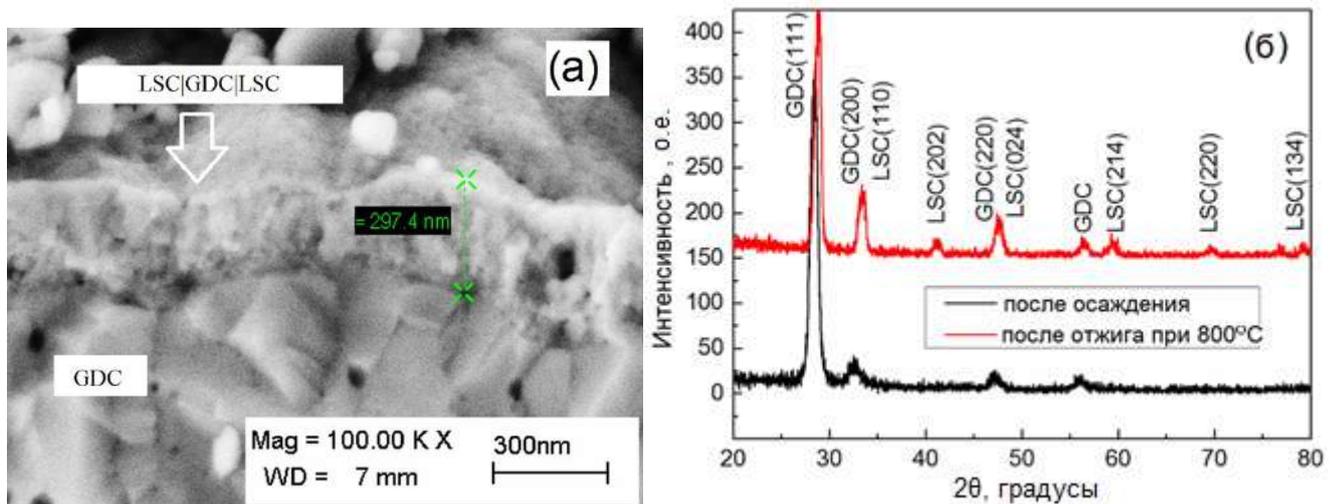


Рисунок 5.20 – Изображение части поперечного скола топливного элемента с напыленным LSC|GDC|LSC катодом (а) и дифрактограммы LSC|GDC|LSC катода (б), полученные после его нанесения и после отжига при температуре 800 °С

Дифрактограммы, представленные на рисунке 5.20б, показывают, что после осаждения слои LSC имеют аморфную структуру. На дифрактограмме исходного катода присутствуют

только рефлексы нижележащего слоя GDC электролита. Аморфное состояние слоев LSC может объясняться низкой температурой подложки во время их осаждения, поскольку они наносились на не нагреваемую специально подложку. Однако после отжига на воздухе при температуре 800 °С, которая соответствует рабочей температуре ТЭ, структура пленки трансформируется в поликристаллическую. Это проявляется появлением рефлексов фазы LSC на дифрактограммах. Степень кристалличности осажденной структуры после отжига увеличивается, на что указывает увеличение интенсивности всех рефлексов. После отжига параметры ромбоэдрической решетки слоев LSC составляют  $a = 0,5435$  и  $c = 1,3134$  нм. Слой GDC обладает кубической кристаллической решеткой с параметром  $a = 0,5432$  нм.

В таблице 5.4 объединены результаты измерений максимальной плотности мощности ТЭ с напыленным LSC|GDC|LSC катодом и без него, измеренные в диапазоне температур 800–600 °С. Как видно из таблицы, производительность топливного элемента зависит как от наличия трехслойного катода, так и от толщины его слоев. Лучшие результаты продемонстрировал ТЭ № 3 с толщиной слоев 50 нм. Вольтамперные характеристики ТЭ № 3 и ТЭ № 5 (без трехслойного катода) показаны на рисунке 5.21. Напряжение разомкнутой цепи всех ТЭ варьировалось от 1,09 до 1,1 В в зависимости от рабочей температуры, что свидетельствует о газонепроницаемости слоя электролита.

Таблица 5.4 – Результаты измерения максимальной плотности мощности ТОТЭ с трехслойным катодом, осажденным методом магнетронного распыления

ТЭ	Толщина слоев LSC GDC LSC катода, нм	Максимальная плотность мощности, мВт/см <sup>2</sup>					ASR, Ом·см <sup>2</sup> при 800 °С
		800 °С	750 °С	700 °С	650 °С	600 °С	
1	200/200/200	1620	1125	620	305	140	0,138
2	100/100/100	1980	1465	895	445	200	0,127
3	50/50/50	2430	1750	1170	650	295	0,091
4	25/25/25	1950	1410	900	490	200	0,122
5	–	1565	1155	690	360	165	0,153

ТЭ № 3 продемонстрировал максимальную плотность мощности 2430, 1750, 1170, 650 и 295 мВт/см<sup>2</sup> при температурах 800 °С, 750 °С, 700 °С, 650 °С и 600 °С, соответственно. Разница в плотности мощности ТЭ № 3 и № 5 увеличивается с понижением температуры. При температуре 700 °С и ниже плотность мощности ТЭ № 3 примерно в два раза выше, чем у топливного элемента без трехслойного LSC|GDC|LSC катода. Уменьшение или увеличение толщины слоев

трехслойного катода относительно оптимальной толщины 50 нм, приводит к уменьшению плотности мощности.

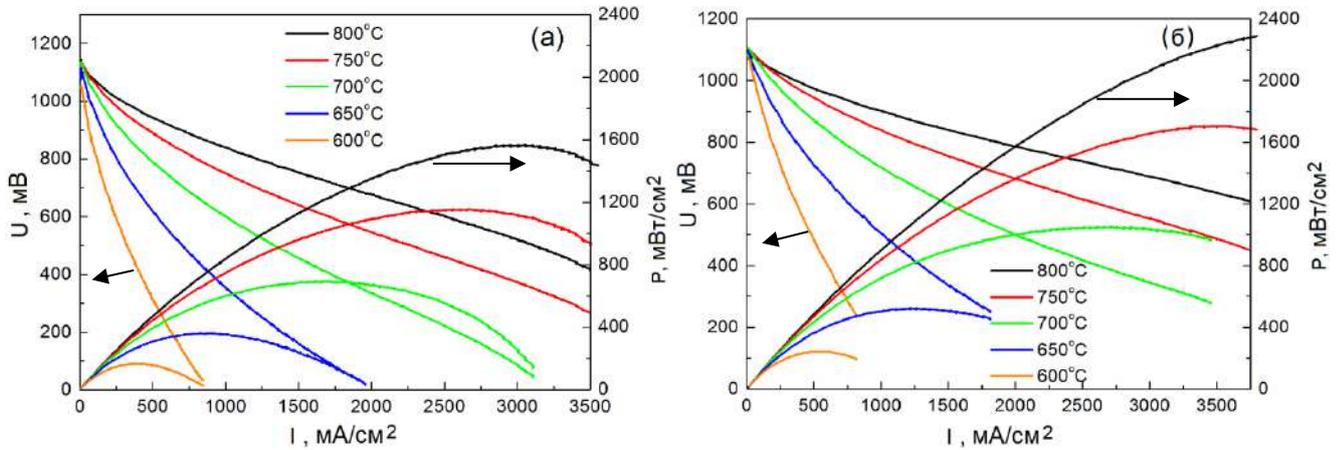


Рисунок 5.21 – Вольтамперные характеристики ТЭ № 5 (а) и ТЭ № 3 (б), измеренные при температуре 600–800 °С (расход  $H_2$  – 150 мл/мин, расход воздуха – 450 мл/мин)

Значения ASR при 800 °С всех топливных элементов, определенные по наклону линейной части ВАХ, приведены в Таблице 5.4. Видно, что ASR ТЭ № 3 более чем в 1,5 раза ниже, чем у ТЭ без трехслойного катода. Это свидетельствует о значительном снижении внутреннего, в частности омического сопротивления в топливном элементе с LSC|GDC|LSC (50/50/50 нм) катодом.

Для измерения поляризационного сопротивления трехслойного катода были изготовлены симметричные топливные элементы. Для этого LSC|GDC|LSC катоды площадью  $0,5 \text{ см}^2$  были нанесены на обе стороны дисков из GDC электролита диаметром 10 мм и толщиной 1 мм. Эти образцы помещались между Pt сетками, которые использовались в качестве токовых и потенциальных зондов. Для улучшения электрического контакта на катоды наносился слой LSC пасты толщиной  $\sim 50$  мкм. После выдержки при 800 °С на воздухе в течение 2 часов, поляризационное сопротивление измерялось в диапазоне температур 600–800 °С. Для измерения спектров импеданса при напряжении разомкнутой цепи на воздухе использовался импедансметр Solartron 1260/1287. Анализ проводился при амплитуде входного сигнала 15 мВ в диапазоне частот 0,1–1 МГц. Для сравнения было измерено катодное поляризационное сопротивление симметричной ячейки, в которой катодом являлся только контактный слой из LSC пасты.

На рисунке 5.22 представлены температурные зависимости поляризационного сопротивления симметричных топливных элементов с трехслойным LSC|GDC|LSC (50/50/50 нм) катодом и без него. Видно, что формирование трехслойного тонкопленочного катода снижает поляризационное сопротивление элемента и это снижение более выражено при низких

температурах. Значения катодного поляризационного сопротивления ТЭ с трехслойным катодом составили  $0,17 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0,6 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  при  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $3,4 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Считается, что катодное поляризационное сопротивление высокоэффективных ТОТЭ не должно превышать  $0,3 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  [365, 366]. Такие значения поляризационного сопротивления для трехслойного LSC|GDC|LSC (50/50/50 нм) катода наблюдаются при температуре  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  и выше.

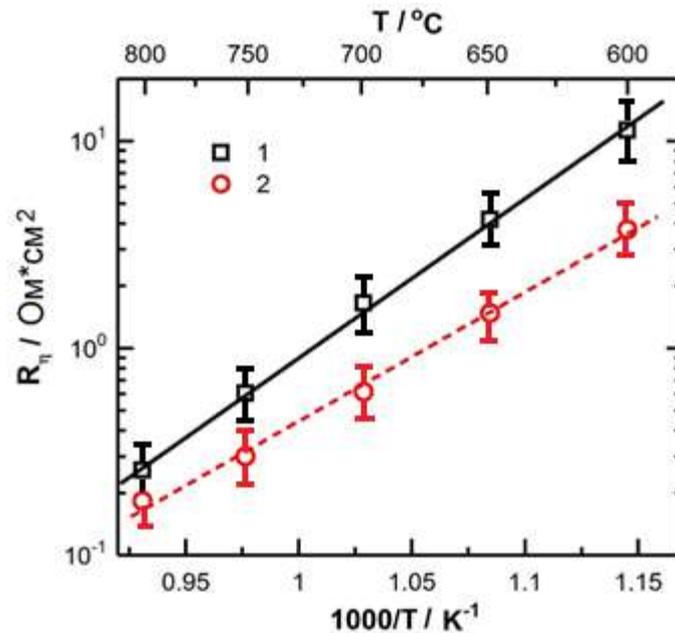


Рисунок 5.22 – Температурные зависимости поляризационного сопротивления  $R_\eta$  симметричного топливного элемента с контактными слоями LSC (1) и топливного элемента с LSC|GDC|LSC катодом и контактными слоями LSC (2)

### 5.5 Формирование композитных $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ катодных слоев методом магнетронного распыления

Одним из способов повышения эффективности катодов является формирование композитного катода, в котором структура перовскита со смешанной ионно-электронной или электронной проводимостью сочетается с ионопроводящим материалом [163]. Помимо снижения активационных потерь и расширения площади трехфазной границы катод/электролит/газ это помогает снизить негативный эффект от несоответствия теплового расширения электролита и катода, что особенно актуально для таких материалов со смешанной ионно-электронной проводимостью как LSC [367, 368]. Достаточно низкий коэффициент теплового расширения ( $12,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) был получен для композитного LSC/YSZ катода, состоящего из каркаса YSZ пропитанного 55 вес. % LSC. Однако эта система демонстрировала низкую стабильность при длительной эксплуатации в связи с образованием фазы  $\text{SrZrO}_3$  [368].

В литературе представлено множество исследований электрохимических свойств пористых композитных катодов, однако, имеется мало информации о тонких композитных катодах LSC/GDC и их влиянии на производительность ТОТЭ. Поэтому целью данного раздела работы являлось исследование формируемых методом магнетронного распыления тонких композитных слоев LSC/GDC с различным объемным соотношением фаз LSC и GDC.

Для получения слоев с различным содержанием GDC использовалось совместное реактивное распыление LSC и Ce-Gd мишеней [211]. При этом мощность разряда на LSC мишени составляла 200 Вт, а мощность на Ce-Gd мишени изменялась от 100 до 400 Вт. Далее полученные слои будем обозначать как LSC<sub>x</sub>/GDC<sub>y</sub>, где x и y - мощности соответствующих магнетронов.

На рисунке 5.23 представлены дифрактограммы слоев LSC/GDC, полученных при мощности Ce-Gd магнетрона 100 и 400 Вт при комнатной температуре. Дифрактограммы измерены в геометрии со скользящим пучком. После осаждения слоев LSC/GDC на ААО подложки, они отжигались на воздухе при 1200 °С в течение 2 часов. Наблюдаемые рефлекссы фазы  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> принадлежат подложке. На верхней дифрактограмме количество рефлекссов  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и их интенсивность выше, что объясняется разницей в толщине слоев LSC/GDC, которая составляла 1,9 и 2,3 мкм. В целом, дифрактограммы соответствуют описанным в литературе для этого композитного катода [369]. К сожалению, положение многих дифракционных рефлекссов LSC и GDC совпадает, что затрудняет анализ слоев. Исключение составляют только рефлекссы LSC ( $2\theta = 23^\circ$ ) и GDC ( $2\theta = 28, 58, 76$  и  $78^\circ$ ).

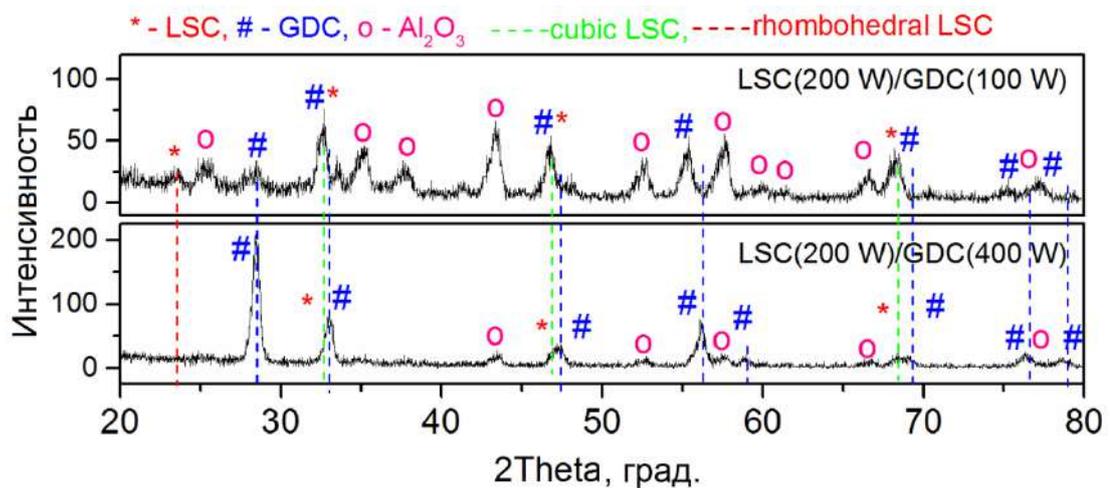


Рисунок 5.23 – Дифрактограммы слоев LSC<sub>200</sub>/GDC<sub>100</sub> и LSC<sub>200</sub>/GDC<sub>400</sub>, полученных магнетронным распылением (измерены после отжига слоев при 1200 °С)

На дифрактограмме слоя LSC<sub>200</sub>/GDC<sub>400</sub> отсутствует рефлекс LSC, соответствующий  $2\theta = 23^\circ$ , что указывает на низкое содержание фазы LSC. Рефлекссы этого слоя совпадают с

положениями рефлексов кубической фазы  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$  (файл базы данных ICDD PDF № 04-002-6160), показанными на рисунке 5.23 синими пунктирными линиями. На дифрактограмме слоя  $\text{LSC}_{200}/\text{GDC}_{100}$  виден сдвиг рефлексов GDC в сторону меньших углов  $2\theta$ . Рефлексы LSC при  $2\theta = 33, 47$  и  $68^\circ$  соответствуют кубической фазе  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  (PDF № 04-015-5192), положение которых изображено зелеными пунктирными линиями. Рефлекс LSC при  $2\theta = 23^\circ$  совпадает с рефлексом (012) ромбоэдрической фазы  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  (PDF № 04-017-1599), положение которого обозначено красной пунктирной линией. Согласно расчетам, проведенным с помощью программы PowderCell 2.4, слой  $\text{LSC}_{200}/\text{GDC}_{100}$  содержит 53 об. % LSC и 47 об. % GDC. Увеличение мощности Ce-Gd магнетрона со 100 до 400 Вт приводит к уменьшению содержания фазы LSC до 16 об. % и росту содержания GDC до 84 об. %. Это означает, что, изменяя мощность магнетрона во время осаждения композитного слоя можно регулировать его фазовый состав.

Дифрактограммы, представленные на рисунке 5.24, соответствуют слоям  $\text{LSC}_{200}/\text{GDC}_{200}$ , отожженным при различных температурах. После отжига при  $1200^\circ\text{C}$  слой содержит 40 об. % LSC и 60 об. % GDC, как показано в таблице 5.5. Поскольку подложки ААО синтезированы методом анодного окисления алюминия при низких температурах (не более  $35^\circ\text{C}$ ), то после изготовления они являются рентгеноаморфными. Поэтому рефлексы подложки не наблюдаются на дифрактограмме исходного слоя. После отжига аморфная структура подложки трансформируется в кристаллическую структуру  $\gamma$ ,  $\theta/\delta$  или  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Поэтому на дифрактограммах слоев  $\text{LSC}_{200}/\text{GDC}_{200}$ , отожженных при  $800$  и  $1000^\circ\text{C}$ , появляются рефлексы моноклинной  $\theta$ -фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . После отжига при  $1200^\circ\text{C}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  переходит в  $\alpha$ -фазу.

Интенсивность рефлексов фаз LSC и GDC увеличивается, а ширина рефлексов уменьшается при увеличении температуры отжига. Это указывает на рост степени кристалличности (объема, занимаемого кристаллической структурой) и размера зерна (области когерентного рассеяния) композитного слоя. Как видно из таблицы 5.5, степень кристалличности увеличивается от 62 % для исходного состояния до 82 % после отжига при  $1200^\circ\text{C}$ . Рост температуры отжига приводит к увеличению среднего размера областей когерентного рассеяния и уменьшению микродеформаций кристаллической решетки ( $\Delta d/d$ ) для всех обнаруженных фаз. Согласно рисунку 5.24, рефлексы осажденного слоя сильно отклоняются от своих стандартных положений, обозначенных пунктирными линиями. Это может свидетельствовать о дефиците кислорода в формируемом материале [370, 371]. После отжига дифракционные рефлексы смещаются в сторону своих стандартных положений. В слое  $\text{LSC}_{200}/\text{GDC}_{200}$ , также как и в слое  $\text{LSC}_{200}/\text{GDC}_{100}$ , рефлекс фазы LSC при  $2\theta = 23^\circ$  относится к ромбоэдрической фазе, в то время как рефлексы при  $2\theta = 33, 47$  и  $78^\circ$  относятся к кубической фазе.

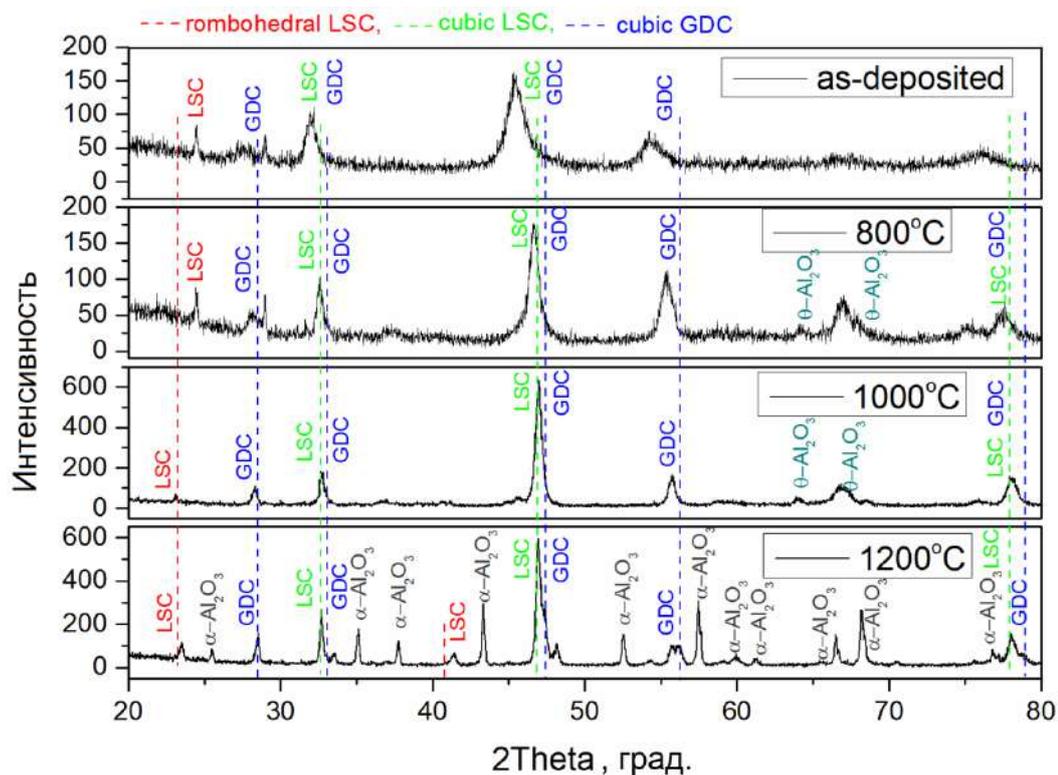


Рисунок 5.24 – Дифрактограммы слоев  $\text{LSC}_{200}/\text{GDC}_{200}$ , измеренные после осаждения и после отжига при температуре 800 °С, 1000 °С и 1200 °С

Таблица 5.5 – Параметры кристаллической структуры слоя  $\text{LSC}_{200}\text{-GDC}_{200}$  в зависимости от температуры отжига

Температура отжига, °С	Степень кристалличности	Фазы	Объемное содержание фаз, %	Размер ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
-	~62%	$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$	62	-	-
		$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$	38	-	-
800	~62%	$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$	62	16±1	1,7±0,1
		$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$	38	17±1	1,6±0,1
1000	~63%	$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$	60	23±1	1,6±0,1
		$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$	40	34±2	1,6±0,1
1200	~82%	$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$	60	32±2	1,7±0,1
		$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$	40	44±2	0,7±0,1

Фазовый состав слоя  $\text{LSC}_{200}/\text{GDC}_{100}$  был уточнен с помощью синхротронного излучения. Установки, генерирующие такой тип излучения, вследствие его высокой интенсивности позволяют регистрировать дифракционные данные высокого разрешения [372]. Полученная

дифрактограмма слоя  $\text{LSC}_{200}/\text{GDC}_{100}$  приведена на рисунке 5.25. Пунктирными линиями на ней показаны стандартные положения рефлексов ромбоэдрической фазы LSC и кубической фазы GDC. На дифрактограмме, полученной с помощью синхротронного излучения рефлексы исследуемой пленки имеют более высокую интенсивность, наблюдается хорошее совпадение рефлексов с их стандартными положениями. Поэтому рефлексы LSC и GDC теперь можно интерпретировать более однозначно. Видно, что все рефлексы LSC соответствуют ромбоэдрической кристаллической решетке. Это согласуется с данными Рене ван Доорна и Бургграафа [373], которые показали, что структура  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  при  $0 \leq x \leq 0,8$  является искаженной ромбоэдрической при  $x \leq 0,5$  и кубической при  $x > 0,5$ .

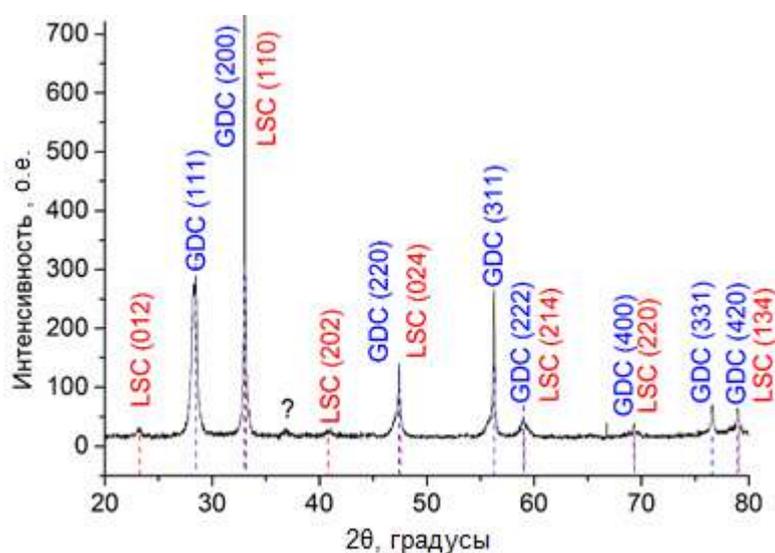


Рисунок 5.25 – Дифрактограмма композитного слоя  $\text{LSC}_{200}/\text{GDC}_{100}$ , полученная с помощью синхротронного излучения. Для сравнения показаны положения рефлексов LSC (PDF № 04-017-1599) и GDC (PDF № 04-002-6160)

Структура слоев  $\text{LSC}_{200}/\text{GDC}_{100}$  и  $\text{LSC}_{200}/\text{GDC}_{400}$  была исследована на сканирующем электронном микроскопе. На рисунке 5.26 показаны изображения поперечного сечения ТЭ со слоями YSZ (3 мкм), GDC (2,8 мкм) и LSC/GDC (1 мкм), нанесенными методом магнетронного распыления. Катодные слои LSC/GDC с различным содержанием LSC имеют плотную структуру, сопоставимую по плотности со слою электролита. Границы между слоями, нанесенными магнетронным распылением слабо выражены, т.е. адгезия между ними является высокой. Это важно для беспрепятственной диффузии ионов кислорода от катода к аноду.

Ли и др. [174], а также Рен с соавторами [166] получали с помощью магнетронного распыления композитные катоды LSCF/YSZ и LSC/GDC. Они обратили особое внимание на необходимость формирования столбчатой структуры катода с большим расстоянием между

зернами. Такие столбчатые структуры обычно получают благодаря эффекту затенения во время осаждения пленки [374]. Столбчатая наноструктура, как утверждается в [174], идеально подходит для катода тонкопленочных ТОТЭ, поскольку расстояния между столбчатыми зернами обеспечивают достаточный массоперенос кислорода. В работах [174,138] композитные катоды осаждались на неподвижные подложки для усиления эффекта затенения и имели небольшую площадь – всего 1 мм<sup>2</sup>. В нашем случае катоды имели большую площадь (10×10 мм<sup>2</sup>) и поэтому формировались на вращающемся подложкодержателе для достижения более однородного химического состава. Это, по-видимому, привело к формированию структуры без ярко выраженных столбчатых зерен (рисунок 5.26). Дать точный ответ на этот вопрос помогли бы снимки катодного слоя при более высоком увеличении.

Сравнение химического состава слоев LSC<sub>200</sub>/GDC<sub>100</sub> и LSC<sub>200</sub>/GDC<sub>400</sub> (рисунок 5.26), показало, что первый имеет более высокое содержание La, Sr и Co (отношение La/Ce = 0,4) чем второй (отношение La/Ce = 0,04). Эти данные согласуются с данными рентгеноструктурного анализа.

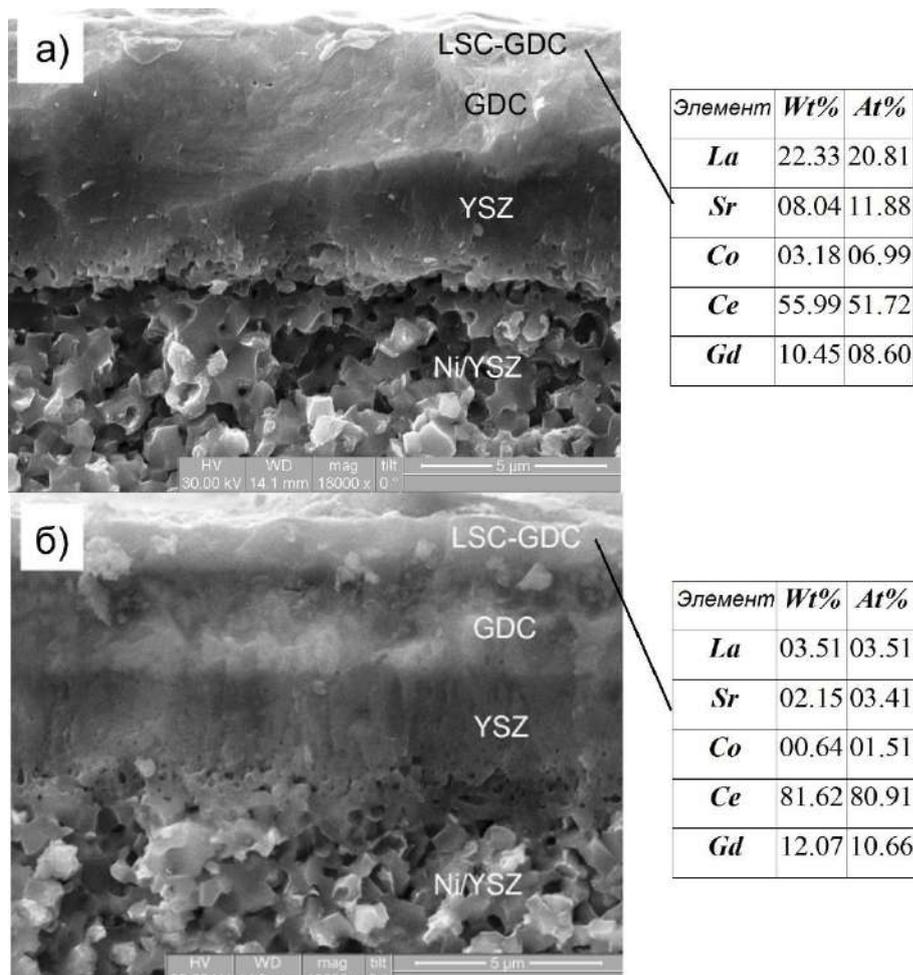


Рисунок 5.26 – СЭМ изображения скола ТОТЭ с композитными слоями LSC<sub>200</sub>/GDC<sub>100</sub> (а) и LSC<sub>200</sub>/GDC<sub>400</sub> (б). Таблицы: данные о химическом составе, полученные методом ЭДС

Для изучения влияния композитного слоя LSC/GDC на характеристики ТОТЭ были изготовлены ТЭ с идентичными анодом (фирмы KCERACELL) и электролитом (YSZ(4 мкм)|GDC(2 мкм)), но различными катодными слоями. Последние отличались составом и температурой отжига. Для сравнения были изготовлены ТЭ без композитного слоя LSC/GDC, у которых функцию катода выполнял контактный слой из LSC пасты.

Для изучения влияния температуры отжига на свойства композитного LSC/GDC слоя использовались слои LSC<sub>200</sub>/GDC<sub>200</sub> толщиной ~450 нм. Вольтамперные характеристики ТЭ с таким катодным слоем, измеренные при температурах 700 °С, 750 °С и 800 °С, представлены на рисунке 5.27.

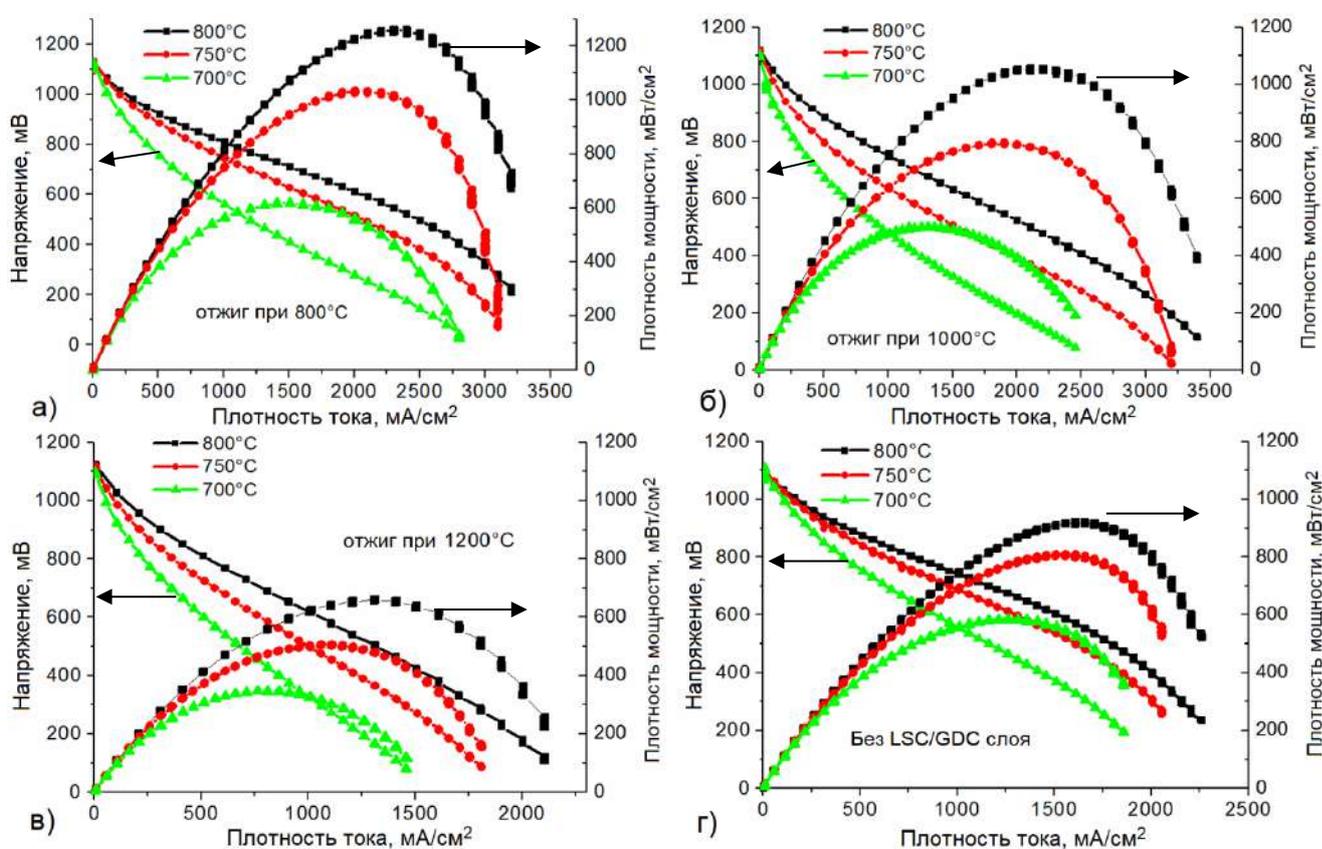


Рисунок 5.27 – Вольтамперные и мощностные характеристики ТОТЭ с композитным слоем LSC<sub>200</sub>/GDC<sub>200</sub> (а - отжиг при 800 °С, б – отжиг при 1000 °С, в – отжиг при 1200 °С) и ТОТЭ без композитного слоя (г)

В исследуемом диапазоне температур напряжение разомкнутой цепи было выше 1,1 В для всех ТЭ, что свидетельствует о газонепроницаемости электролита. Согласно результатам измерения плотности мощности, повышение температуры отжига композитного LSC/GDC катода ухудшает характеристики ТЭ, несмотря на улучшение кристалличности катодного слоя. Наилучшие характеристики были получены после отжига композитного слоя LSC/GDC при

температуре 800 °С, которая соответствует максимальной рабочей температуре ТЭ. Максимальная плотность мощности для данного ТЭ составила 1250, 1032 и 618 мВт/см<sup>2</sup> при температурах 800 °С, 750 °С и 700 °С, соответственно. Это на 36, 21 и 5 % выше, чем максимальная плотность мощности ТОТЭ без композитного LSC/GDC слоя.

После отжига композитного слоя LSC/GDC при температуре 1000 °С плотность мощности ТЭ снижается до 1053, 789 и 503 мВт/см<sup>2</sup> при 800 °С, 750 °С и 700 °С, соответственно. При повышении температуры отжига до 1200 °С, плотность мощности ТЭ снижается в два раза по сравнению с ТЭ, у которого композитный катодный слой был отожжен при 800 °С.

Согласно исследованиям [363, 375], эффективность LSC катода выше в аморфном или частично аморфном состоянии. Эванс и др. [376] показали, что ТОТЭ с частично аморфными LSC катодами демонстрируют превосходные электрохимические характеристики (плотность мощности и ASR). Они связывают это с быстрой кинетикой кислородного обмена в аморфном катоде. Сари с соавторами [375] показали, что нанокристаллические/аморфные (La,Sr)CoO<sub>3</sub>/(La,Sr)<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> композитные катоды, формируемые магнетронным распылением обладают низким значением ASR (0,15 Ω·см<sup>2</sup>) даже при температуре 575 °С. При температуре 700 °С такие композитные слои имеют кристаллическую структуру с чрезвычайно малым размером зерна (4–6 нм), а при температурах, близких к 400 °С их структура аморфна.

Также надо учитывать, что размер зерна пленок GDC зависит от температуры отжига [377]. Тонкие пленки GDC, используемые в качестве барьерных слоев в ТОТЭ и наносимые методом ВЧ распыления демонстрировали более лучшие свойства после отжига при более низких температурах [371]. Причиной этого является изменение размера зерна под действием температуры и, следовательно, изменение площади границ зерен. Таким образом, можно сделать вывод, что более высокие характеристики слоя LSC/GDC, отожженного при меньшей температуре, объясняются двумя эффектами. Первый связан с меньшей степенью кристалличности LSC, а второй с меньшим размером кристаллитов LSC и GDC, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа (Таблица 5.5).

Спектры импеданса ТЭ с композитным слоем LSC<sub>200</sub>/GDC<sub>200</sub> отожженным при различных температурах представлены на рисунке 5.28. Видно, что повышение температуры отжига приводит к увеличению как омического, так и поляризационного сопротивления топливного элемента (Таблица 5.6). Омическое и поляризационное сопротивления ТЭ со слоем LSC<sub>200</sub>/GDC<sub>200</sub> отожженным при 800 °С, являются самыми низкими при рабочей температуре 800 °С, что объясняет более высокую плотность мощности этого ТЭ.

Далее для изучения влияния состава композитного слоя LSC/GDC на свойства ТОТЭ было проведено сравнение характеристик четырех ТЭ с различным содержанием LSC в катодных

слоях. Толщина слоев LSC/GDC находилась в диапазоне от 300 до 600 нм и они не подвергались предварительному отжигу. Результаты испытаний представлены на рисунке 5.29 и в Таблице 5.7.

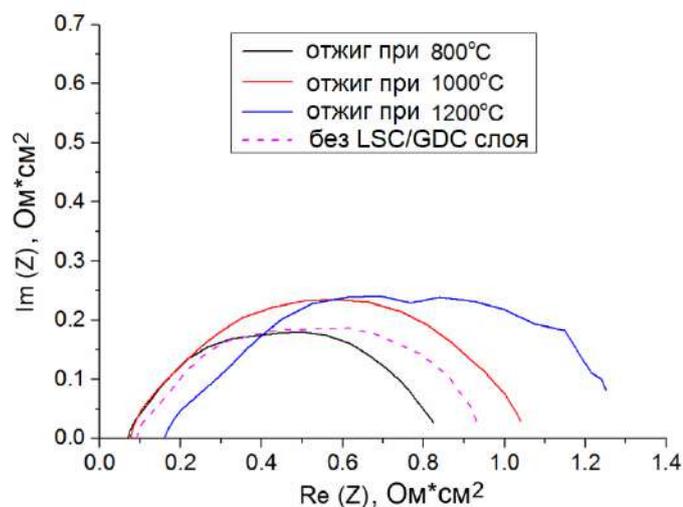


Рисунок 5.28 – Спектры импеданса ТОТЭ с композитным слоем LSC<sub>200</sub>/GDC<sub>200</sub> отожженным при различных температурах (измерены при температуре 800°C)

Таблица 5.6 – Омическое  $R_{\Omega}$  и поляризационное  $R_p$  сопротивление ТОТЭ с композитным слоем LSC<sub>200</sub>/GDC<sub>200</sub>, отожженным при разных температурах (измерены при температуре 800°C)

ТЭ	Температура отжига слоя LSC <sub>200</sub> /GDC <sub>200</sub>	$R_{\Omega}$ , Ом·см <sup>2</sup>	$R_p$ , Ом·см <sup>2</sup>
Со слоем LSC <sub>200</sub> /GDC <sub>200</sub>	800 °C	0,068±0,002	0,769±0,01
	1000 °C	0,075±0,002	0,975±0,01
	1200 °C	0,158±0,003	1,116±0,01
Без слоя LSC/GDC	-	0,09±0,004	0,843±0,01

Как видно из рисунка 5.29, характеристики ТОТЭ сильно зависят от состава композитного LSC/GDC катода. Максимальная плотность мощность снижается с уменьшением содержания LSC. Такая тенденция наблюдается во всем диапазоне рабочих температур. Наибольшая плотность мощности получена в ТЭ с композитным слоем LSC<sub>200</sub>-GDC<sub>100</sub>, а именно 1322, 1041 и 796 мВт/см<sup>2</sup> при температурах 800 °C, 750 °C и 700 °C, соответственно, что на 22–36 % выше, чем у ТЭ без слоя LSC/GDC.

На рисунке 5.30 приведены спектры импеданса ТОТЭ с композитными слоями LSC/GDC различного состава. Видно, что омическое сопротивление ТОТЭ увеличивается в 2 раза с увеличением содержания GDC в композитном слое. В то же время поляризационное сопротивление  $R_p$  топливного элемента не имеет четкой зависимости от состава катодного слоя

(таблица 5.8). Но в целом, полное сопротивление топливного элемента ( $R_{\Omega} + R_p$ ) увеличивается с увеличением содержания GDC в композитном катодном слое.

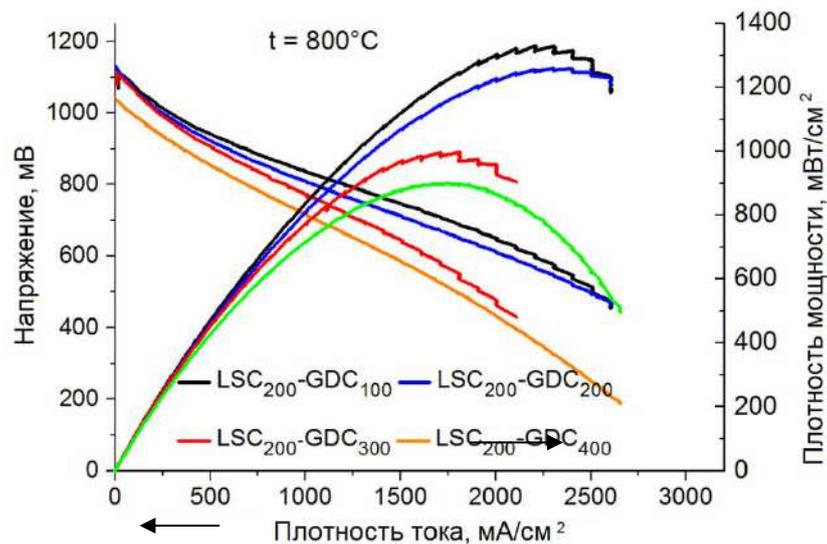


Рисунок 5.29 – Вольтамперные и мощностные характеристики ТОТЭ с композитными слоями LSC/GDC различного состава (измерены при температуре 800 °С)

Таблица 5.7 – Максимальная плотность мощности ТОТЭ с композитными слоями LSC/GDC различного состава (измерена при температуре 700–800°)

ТОТЭ	800 °С	750 °С	700 °С
LSC <sub>200</sub> -GDC <sub>100</sub>	1322±5	1041±5	796±5
LSC <sub>200</sub> -GDC <sub>200</sub>	1250±5	1032±5	618±5
LSC <sub>200</sub> -GDC <sub>300</sub>	990±5	780±5	543±5
LSC <sub>200</sub> -GDC <sub>400</sub>	898±5	823±5	305±5
Без слоя LSC/GDC	974±5	809±5	583±5

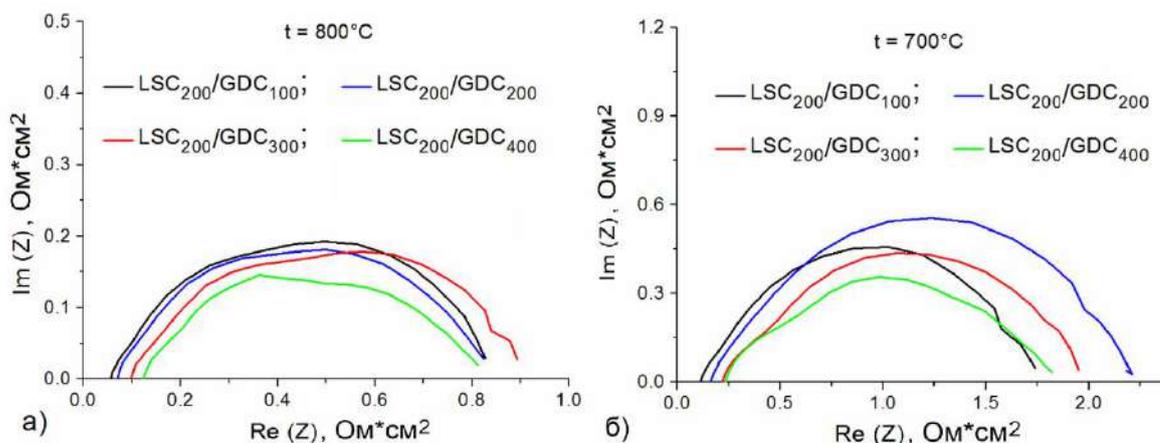


Рисунок 5.30 – Спектры импеданса ТОТЭ с композитными слоями LSC/GDC различного состава, измеренные при температуре 800 °С (а) и 700 °С (б)

Таблица 5.8 – Омическое  $R_{\Omega}$  и поляризационное  $R_p$  сопротивление ТОТЭ с композитными слоями LSC/GDC различного состава.

Температура	LSC-GDC слой	$R_{\Omega}$ , Ом·см <sup>2</sup>	$R_p$ , Ом·см <sup>2</sup>
800 °С	LSC <sub>200</sub> -GDC <sub>100</sub>	0,056±0,005	0,784±0,01
	LSC <sub>200</sub> -GDC <sub>200</sub>	0,07±0,005	0,78±0,01
	LSC <sub>200</sub> -GDC <sub>300</sub>	0,1±0,01	0,8±0,01
	LSC <sub>200</sub> -GDC <sub>400</sub>	0,12±0,01	0,71±0,01
700 °С	LSC <sub>200</sub> -GDC <sub>100</sub>	0,1±0,01	1,66±0,01
	LSC <sub>200</sub> -GDC <sub>200</sub>	0,16±0,01	2,06±0,01
	LSC <sub>200</sub> -GDC <sub>300</sub>	0,22±0,01	1,74±0,01
	LSC <sub>200</sub> -GDC <sub>400</sub>	0,23±0,01	1,62±0,01

Полученные результаты показывают, что формирование композитного LSC/GDC катодного слоя толщиной 300–600 нм с содержанием LSC 40–53 об. % положительно влияет на характеристики ТОТЭ.

### Выводы по главе 5

1. Показано, что импульсное магнетронное распыление может быть использовано в качестве низкотемпературного метода осаждения тонких пленок  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ . При этом скорость осаждения пленок LSCF в шесть раз выше, чем при использовании ВЧ магнетронного распыления. Добавление кислорода в атмосферу аргона при распылении снижает скорость осаждения с 6,5 до 4 нм/с. Осажденные пленки обладают аморфной структурой, которая трансформируется в кристаллическую после отжига на воздухе при температуре 800 °С. Нанесение тонкого (325 нм) плотного слоя LSCF между электролитом и пористым LSCF/GDC катодом позволяет на 30 % увеличить плотность мощности твердооксидных топливных элементов электролит-поддерживающей конструкции. Это можно объяснить увеличением эффективной площади межфазного контакта между электролитом и катодом.

2. Показано, что нанесение тонких пленок LSC методом импульсного среднечастотного магнетронного распыления для использования в качестве интерфейсных слоев между катодом и электролитом среднетемпературных твердооксидных топливных элементов способно значительно увеличить максимальную плотность мощности ТЭ. Пленки LSC обладают достаточно плотной структурой и хорошей адгезией с YSZ|GDC электролитом. После отжига при 800 °С пленок, нанесенных при комнатной температуре, их структура становится

поликристаллической и однофазной. ТЭ с несущим анодом фирмы SOFCMAN, двухслойным YSZ|GDC электролитом, интерфейсным слоем LSC и контактным слоем LSC демонстрируют высокую плотность мощности  $\sim 2,3$  и  $\sim 0,5-0,6$  Вт/см<sup>2</sup> при 800 °С и 600 °С, соответственно. Это примерно в 1,4 и 2,3 раза выше, чем у ТЭ без интерфейсного слоя LSC при тех же температурах. Увеличение плотности мощности связано с как с уменьшением катодного поляризационного сопротивления, так и эквивалентного удельного сопротивления (ASR), измеренного на линейной части ВАХ.

3. Исследованы ТОТЭ с многослойной тонкопленочной структурой мембранно-электродного блока, сформированной на несущем NiO/YSZ аноде. Все слои, включая NiO/YSZ функциональный анодный слой, двухслойный YSZ|GDC электролит и функциональный LSC катодный слой были сформированы методом магнетронного распыления. Показано, что ТЭ, в структуру которых был введен только функциональный LSC катодный являются более предпочтительными, как с точки зрения генерируемой плотности мощности, так и технологичности (отсутствует этап нанесения АФС). ТЭ с КФС продемонстрировал плотность мощности 2290 и 500 мВт/см<sup>2</sup> при температуре 800 °С и 600 °С, соответственно, что на 41 и 67 % больше, чем у ТЭ без функциональных слоев электродов. Это объясняется снижением поляризационного сопротивления на катоде. Показано, что введение в структуру ТОТЭ и анодного, и катодного функционального слоев приводит к возникновению диффузионных ограничений на аноде вследствие нанопористой структуры АФС и повышает поляризационное сопротивление ТЭ. Полученные результаты демонстрируют возможность формирования всех слоев ТОТЭ на пористой несущей основе методом магнетронного распыления. Это особенно актуально для изготовления низкотемпературных ТОТЭ, которые, состоят из тонкопленочных слоев как электролита, так и обоих электродов.

4. Показано, что формирование тонкопленочного трехслойного LSC|GDC|LSC катода с толщиной слоев 50/50/50 нм на границе раздела «катод/электролит» повышает эффективность среднетемпературных ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции. Максимальная плотность мощности ТЭ с несущим анодом фирмы SOFCMAN, двухслойным YSZ|GDC электролитом и LSC|GDC|LSC катодом составила 2430, 1170 и 290 мВт/см<sup>2</sup> при температурах 800 °С, 700 °С и 600 °С, соответственно. При температуре 700 °С и ниже плотность мощности топливного элемента с многослойным тонкопленочным катодом была примерно в два раза выше, чем у топливного элемента с обычным пористым LSC катодом. Это объясняется как уменьшением эквивалентного удельного сопротивления (ASR), измеренного на линейной части ВАХ, так и снижением катодного поляризационного сопротивления. Использование тонкопленочного LSC|GDC|LSC катода позволяет получить катодное поляризационное сопротивление 0,3 Ом·см<sup>2</sup> и менее при температуре 750 °С и выше.

5. Показано, что магнетронное осаждение тонкопленочного композитного катодного слоя LSC/GDC на границе «электролит/пористый катод» также позволяет улучшить характеристики среднетемпературных ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции. Оптимальным с точки зрения получения максимальной плотности мощности и минимального омического сопротивления топливного элемента является формирование композитных катодных слоев LSC/GDC толщиной 300–600 нм с содержанием фазы LSC 40–53 об. %. Было обнаружено, что хотя степень кристалличности слоев LSC/GDC увеличивается в результате высокотемпературного отжига, это отрицательно сказывается на характеристиках ТОТЭ.

## **Глава 6 Масштабирование метода магнетронного осаждения электролита, изготовление и испытание батарей твердооксидных топливных элементов анод-поддерживающей конструкции**

На момент начала работ по масштабированию метода магнетронного осаждения тонкопленочного электролита ТОТЭ (2017 год) наибольший, известный из литературы, размер единичных топливных элементов у которых электролит формировался магнетронным распылением, составлял  $50 \times 50 \text{ мм}^2$  [378, 40, 379, 360]. Такой размер ТЭ явно недостаточен для изготовления и тестирования батарей ТОТЭ. Сёндерби с соавторами [255] продемонстрировали осаждение тонких пленок YSZ с помощью сильноточного импульсного магнетронного распыления в промышленной установке на NiO/YSZ аноды площадью  $13 \times 13 \text{ см}^2$ . Однако изготовление и испытание топливных элементов с YSZ электролитом в данной работе не описаны. Поэтому целью данной главы является демонстрация возможности использования метода магнетронного распыления для нанесения электролита на аноды большой площади и последующего изготовления батарей ТОТЭ с тонкопленочным электролитом.

### **6.1 Батарея из топливных элементов размером $100 \times 50 \text{ мм}^2$**

В данном разделе приведены результаты изготовления и измерения характеристик небольшой батареи из трех твердооксидных топливных элементов размером  $100 \times 50 \text{ мм}^2$  с двухслойным YSZ|GDC электролитом [380].

В качестве подложек при нанесении электролита использовались NiO/YSZ аноды фирмы SOFCMAN толщиной 0,4 мм. Размер подложки в данном случае был ограничен использованием магнетронов с мишенями диаметром 100 мм. Слои электролита YSZ и GDC осаждались методом реактивного магнетронного распыления  $\text{Zr}_{0.86}\text{Y}_{0.14}$  и  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}$  мишеней. Для питания магнетронов использовался импульсный источник электропитания APEL-M-12PDC-650-2 (ООО «Прикладная электроника»). Средняя мощность разряда составляла 3 кВт для мишени Zr-Y и 1,5 кВт для мишени Ce-Gd при частоте следования импульсов 80 кГц. Расстояние между мишенью и подложкой составляло 80 мм. Осаждение слоев электролита проводилось при температуре подложки 450 °С. Слои YSZ толщиной 4 мкм электролита и GDC толщиной 2 мкм осаждались последовательно. Скорости их осаждения на неподвижную подложку составляли 4,3 мкм/ч и 1,2 мкм/ч, соответственно. После осаждения проводился отжиг образцов при температуре 1200 °С в течение 1 часа на воздухе. После отжига, на всей площади поверхности подложки не наблюдались видимые в оптический микроскоп трещины или отслоения электролита.

Катод ТЭ формировался методом трафаретной печати. Для этого использовалась катодная LSCF/GDC паста фирмы CERA-FC (Южная Корея). Площадь катода составляла  $24 \text{ см}^2$ . Слой катода сначала высушивался в печи в течение 1 часа при температуре  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , а затем спекался при температуре  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. После спекания толщина катода составляла  $\sim 15 \text{ мкм}$ .

Фотография одного из изготовленных ТЭ представлена на рисунке 6.1.

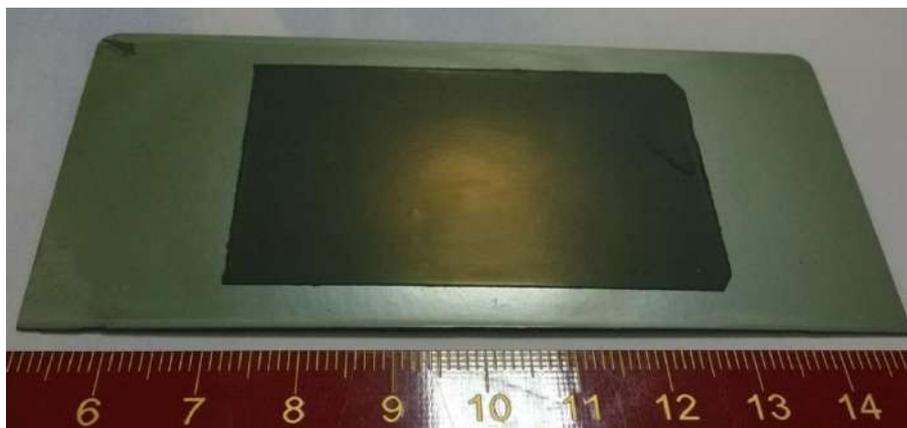


Рисунок 6.1 – Фотография ТЭ с двухслойным YSZ/GDC электролитом размером  $100 \times 50 \text{ мм}^2$

Биполярные и концевые пластины с каналами для протока газа были изготовлены из нержавеющей стали SS430 (рисунок 6.2). Защитные проводящие покрытия на эти пластины не наносились. Для герметизации батареи использовалось уплотнение из стекловолкна M524-C114 по причине его дешевизны и доступности.



Рисунок 6.2 – Внешний вид биполярной и концевых пластин для сборки батареи ТЭ размером  $100 \times 50 \text{ мм}^2$

Нагрев ТЭ до рабочей температуры (750 °С) осуществлялся со скоростью 5 °С/мин. В качестве топлива при испытании единичного ТЭ использовалась азотно-водородная смесь с расходом азота и водорода 700 и 640 мл/мин, соответственно. Окислитель (воздух) подавался с расходом 1300 мл/мин. Перед испытанием ТЭ находился в испытательном стенде при температуре 750 °С в течение 2 часов для завершения процесса восстановления анода. Когда напряжение разомкнутой цепи выросло до максимального значения и его колебания исчезали, то проводилось измерение вольтамперных характеристик ТЭ или батареи.

На первом этапе был испытан единичный топливный элемент размером 100×50 мм<sup>2</sup>, который располагался между двумя концевыми пластинами, изображенными на рисунке 6.2. Перед сборкой в испытательном стенде на катод ТЭ наносился слой LSCF/GDC пасты для улучшения контакта между катодом и концевой пластиной. В ходе испытаний к верхней концевой пластине прикладывалась нагрузка весом 100 кг для улучшения электрического контакта и герметизации сборки. Вольтамперная характеристика ТЭ представлена на рисунке 6.3. Напряжение разомкнутой цепи данного ТЭ равнялось 1,14 В, что близко к теоретическому значению при данной температуре и расходах газа в соответствии с уравнением Нернста. Это указывает на то, что тонкопленочный электролит является сплошным и газонепроницаемым.

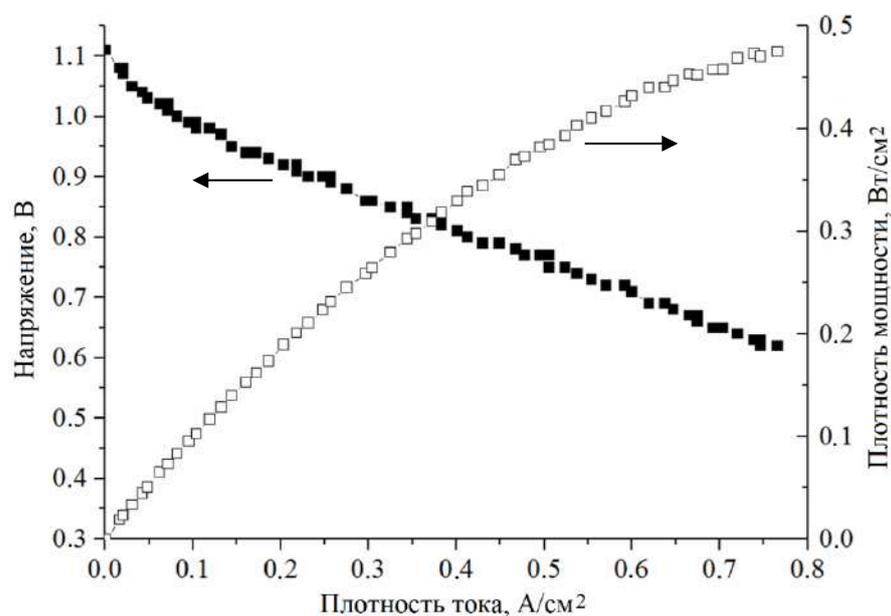


Рисунок 6.3 – Вольтамперная и мощностная характеристики единичного ТЭ размером 100×50 мм<sup>2</sup>, измеренные при температуре 750 °С

Полученные характеристики единичного ТЭ размером 100×50 мм<sup>2</sup> сравниваются в Таблице 6.1 с характеристиками единичного ТЭ диаметром 20 мм, который имеет аналогичный состав и был описан в разделе 4.4. Плотность мощности ТЭ 100×50 мм<sup>2</sup> равна 430 мВт/см<sup>2</sup> при

напряжении 0,7 В, что составляет около 40 % от мощности ТЭ диаметром 2 см (1025 мВт/см<sup>2</sup>). Эквивалентное удельное сопротивление ASR, определенное по наклону линейной части ВАХ, ТЭ большего размера равняется 0,54 Ом·см<sup>2</sup>. Это значение значительно выше, чем ASR ТЭ диаметром 2 см (0,2 Ом·см<sup>2</sup>), что обуславливает значительное различие в плотности мощности этих двух ТЭ.

Таблица 6.1 – Сравнение характеристик ТЭ размером 100×50 мм<sup>2</sup> и диаметром 20 мм при температуре 750 °С

Параметр	Топливный элемент	
	100×50 мм <sup>2</sup> (активная площадь 22 см <sup>2</sup> )	диаметром 20 мм (активная площадь 1 см <sup>2</sup> )
Напряжение разомкнутой цепи, В	1,14	1,124
Максимальная плотность мощности, мВт/см <sup>2</sup>	470	1150
Плотность мощности при $U = 0,7$ В, мВт/см <sup>2</sup>	430	1025
Максимальная мощность ТЭ, Вт	10,7	1,15
Мощность ТЭ при $U = 0,7$ В, Вт	9,5	1,025

Разница в значениях ASR ТЭ малой и большой площади, по-видимому, обусловлена различием омического сопротивления границы раздела катод/токосъем, поскольку остальные составляющие топливного элемента были одинаковыми. Известно, что материал токосъема и его конструкция существенно влияют на характеристики ТОТЭ [381]. Для ТЭ большой площади используются токосъемы из нержавеющей стали (биполярные или концевые пластины), на которые с воздушной стороны обычно наносятся защитные проводящие покрытия для предотвращения окисления и испарения хрома. ТЭ малой площади обычно тестируются с сетками из драгоценных металлов (Pt, Au, Ag) в качестве токосъемных элементов. Другой причиной увеличения ASR ТЭ большой площади часто является неоптимальный контакт (малая площадь контакта) между катодом и токосъемом вследствие неидеальной плоскостности ТЭ. Чем больше площадь ТЭ, тем эта проблема актуальнее. Площадь контакта между катодом и токосъемом является одним из ключевых факторов, влияющих на выходную мощность ТОТЭ [382]. Для ее увеличения используют специальные конструкции биполярных пластин, токосъемные слои и оптимизируют механическую нагрузку на батарею ТОТЭ.

Для исследования стабильности работы ТЭ размером  $100 \times 50 \text{ мм}^2$  была измерена зависимость его удельной мощности от времени работы при постоянном напряжении 0,85 В (рисунок 6.4). Плотность мощности ТЭ немного увеличилась в течение первых 24-х часов работы, что может быть связано с завершением процесса восстановления анода и спеканием частиц катодного токосъемного слоя. В течение последующих 50 часов плотность мощности снизилась примерно на 4 %. Одной из возможных причин этого снижения может быть окисление концевой пластины из нержавеющей стали со стороны катода. Оксидная непроводящая пленка, образующаяся на токосъеме, увеличивает сопротивление контакта между катодом и токосъемом.

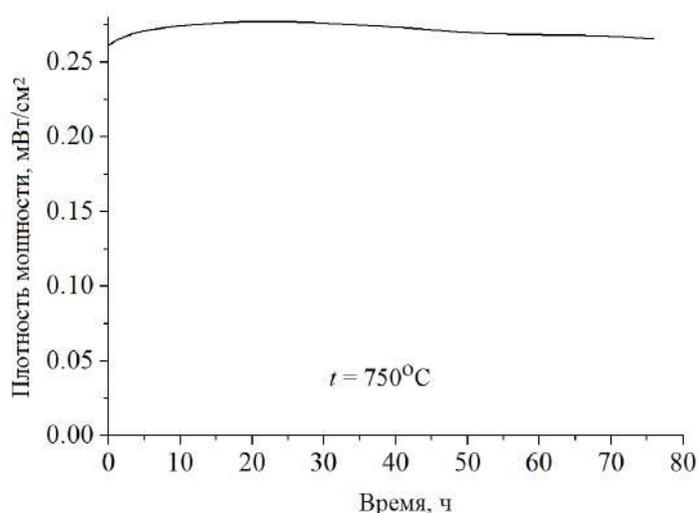


Рисунок 6.4 – Зависимость плотности мощности единичного ТЭ размером  $100 \times 50 \text{ мм}^2$  от времени работы при постоянной электрической нагрузке ( $U = 0,85 \text{ В}$ ) при температуре  $750^\circ\text{C}$

На рисунке 6.5 показана микрофотография скола единичного ТЭ размером  $100 \times 50 \text{ мм}^2$ , сделанная после испытания. Видно, что слои YSZ|GDC электролита имеют плотную структуру без трещин и расслоений, а также хорошую адгезию как с Ni/YSZ анодом, так и друг с другом.

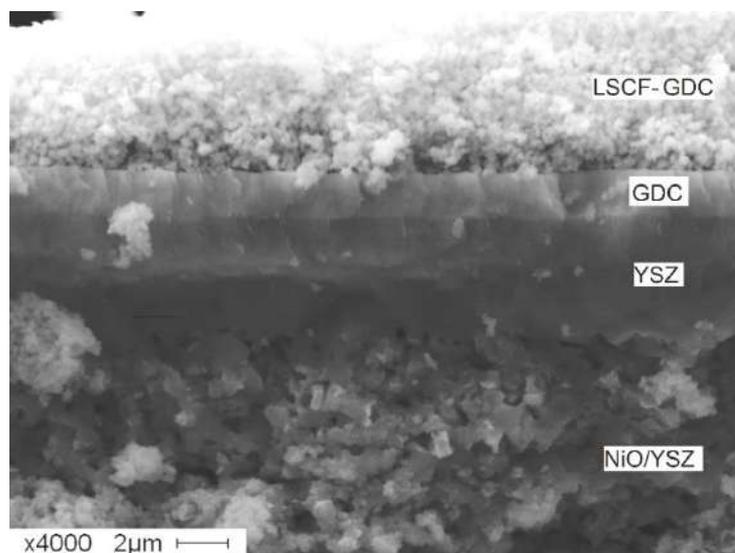


Рисунок 6.5 – СЭМ изображение скола ТЭ с YSZ|GDC электролитом размером  $100 \times 50 \text{ мм}^2$

Таким образом, полученные результаты стали первым свидетельством работоспособности YSZ|GDC электролита, сформированного магнетронным распылением на подложках большой площади.

Далее была собрана и испытана трехэлементная батарея из ТЭ размером  $100 \times 50 \text{ мм}^2$  (рисунок 6.6). Фотографии единичных ТЭ после нанесения на катодного слоя ( $S = 24 \text{ см}^2$ ) показаны на рисунке 6.6а. В данном случае катод предварительно не спекался при температуре  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Т.о. нанесенный слой LSCF/GDC пасты одновременно играл роль функционального и контактного катодных слоев. Фото батареи во время ее сборки представлено на рисунке 6.6б. Между анодами ТЭ и пластинами из нержавеющей стали помещались листы из пористого никеля для уменьшения электрического сопротивления между ними. Направление потоков топлива и окислителя в биполярных пластинах было параллельным. Механическая нагрузка на батарею составляла те же 100 кг.



Рисунок 6.6 – Фотография единичных ТЭ размером  $100 \times 50 \text{ мм}^2$  (а), батареи во время сборки (б), батареи в испытательном стенде (в). На рисунке б: 1 – Ni фетр, 2 – уплотнение (стекловуаль), 3 – биполярная пластина, 4 – потенциальные выводы (для измерения напряжения на каждом ТЭ), 5 – катодная концевая пластина, 6 – токовывод, 7 – трубки подачи воздуха

Начальное значение НРЦ трехэлементной батареи равнялось 3,28 В, что близко к теоретическому значению. Вольтамперная и мощностная характеристики батареи при температуре 750 °С показаны на рисунке 6.7а.

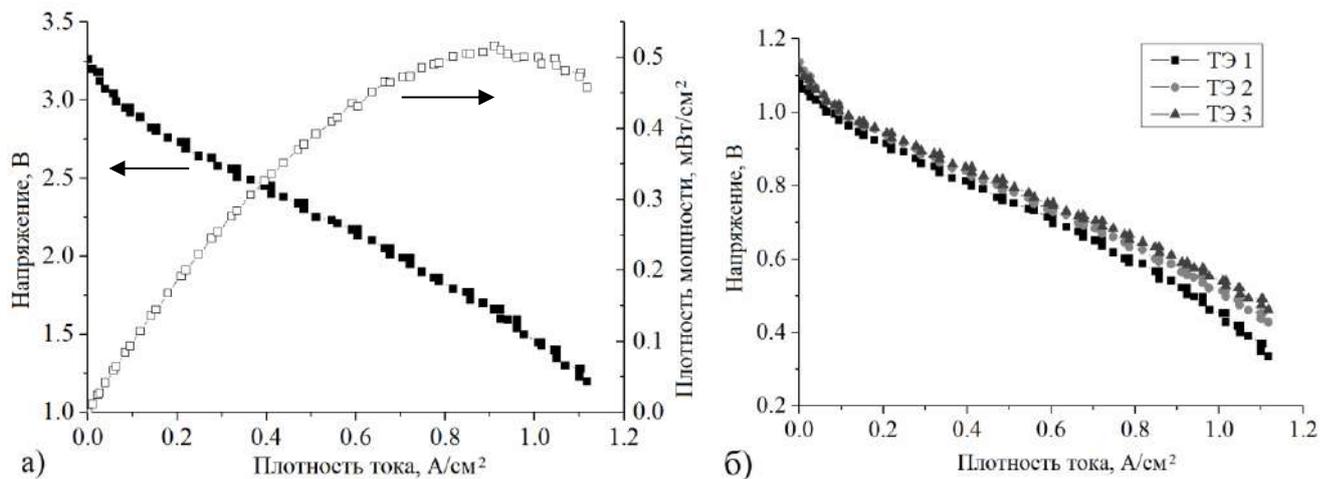


Рисунок 6.7 – Вольтамперная и мощностная характеристики (а) трехэлементной батареи ТОТЭ, измеренные при температуре 750 °С (расход  $H_2$  - 1950 мл/мин, расход  $N_2$  - 2200 мл/мин, расход воздуха - 3600 мл/мин). Вольтамперные характеристики отдельных топливных элементов в составе батареи (б).

Максимальная мощность батареи при температуре 750 °С в начале испытаний составила 33 Вт. Плотность мощности батареи при напряжении 2,1 В (0,7 В на один ТЭ) равнялась около 450 мВт/см<sup>2</sup>. Сравнивая мощностные характеристики единичного ТЭ (рисунок 6.3) и трехэлементной батареи (рисунок 6.7а) видно, что они отличаются незначительно. Это говорит о том, что при небольшом количестве ТЭ в батарее ее мощность увеличивается пропорционально количеству топливных элементов.

На рисунке 6.7б представлены вольтамперные отдельные топливных элементов в составе батареи. НРЦ каждого ТЭ находится в диапазоне от 1,08 до 1,13 В, что говорит о газонепроницаемости электролита всех ТЭ. Наклон ВАХ всех топливных элементов на линейной части практически одинаков, что свидетельствует о близких значениях ASR всех ТЭ. Для ТЭ 1 наблюдаются более выраженные диффузионные потери, что отчетливо видно при плотностях тока более 1 А/см<sup>2</sup>. При этом наблюдается небольшой рост НРЦ и генерируемой мощности для ТЭ 2 и ТЭ 3. Поскольку ТЭ 3 находится со стороны входа топлива в батарею, то более низкие значения НРЦ и мощности ТЭ 1 связаны с обеднением топлива по мере его прохождения в батарее. Мощность ТЭ 1–3 при напряжении 0,7 В через 15 часов работы батареи составила 9,4,

10,4 и 11 Вт, соответственно. Максимальная мощность батареи через 30 часов непрерывной работы составила 32,5 Вт.

На рисунке 6.8 показана фотография ТЭ 1 после испытания батареи. Наблюдается относительно плохое сцепление катода со слоем электролита (после снятия концевой пластины большая часть катода осталась на пластине). Это, по-видимому, связано с низкой температурой спекания катодного слоя (750 °С), что тем не менее не сказалось на производительности топливных элементов. Оптимизация состава, толщины и количества катодных слоев не входила в задачи данного этапа работы.

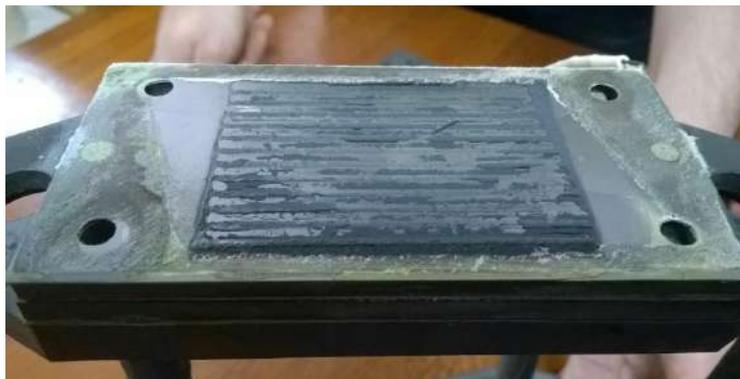


Рисунок 6.8 – Фотография ТЭ размером 100×50 мм<sup>2</sup> в трехэлементной батарее после испытания (со снятой концевой пластиной)

## 6.2 Батареи из топливных элементов размером 100×100 мм<sup>2</sup>

В данном разделе приведены результаты изготовления и измерения характеристик единичных твердооксидных топливных элементов размером 100×100 мм<sup>2</sup> с двухслойным YSZ|GDC электролитом и батарей на их основе [383].

ТЭ изготавливались на основе NiO/YSZ анодов фирмы SOFCMAN толщиной 0,4 мм. На аноды наносился YSZ|GDC электролит методом реактивного среднечастотного дуального магнетронного распыления на установке, представленной на рисунке 2.4. Шесть анодов устанавливалось одновременно на вращающемся барабане напротив центра используемых планарных магнетронов. Расстояние от магнетронов до анодов составляло 90 мм. Остаточное давление в камере равнялось 6 мПа. Образцы при осаждении электролита нагревались до 450 °С. Давление смеси Ar+O<sub>2</sub> во время осаждения составляло 0,67 Па. Осаждение проводилось при частоте 45 кГц, мощности Zr-Y магнетронов 8 кВт, мощности Ce-Gd магнетронов 3 кВт. После осаждения слоя YSZ толщиной 4 мкм наносился слой GDC толщиной 2 мкм. Скорость осаждения составляла 0,5 и 0,7 мкм/ч для слоев YSZ и GDC, соответственно. Осаждение проводилось в оксидном режиме распыления.

В качестве катода использовался LSCF/GDC. Он наносился методом трафаретной печати и спекался при температуре 1200 °С в течение 1 часа. Спеченный слой катода имел толщину около 15 мкм. Фотография единичного ТЭ размером 100×100 мм<sup>2</sup> приведена на рисунке 6.9. Активная площадь катода равнялась 60 см<sup>2</sup>. Топливный элемент имеет три отверстия: для входа и выхода топлива, входа воздуха. Воздух на выходе из топливного элемента через пазы в биполярной пластине свободно выходил в объем печи испытательного стенда.

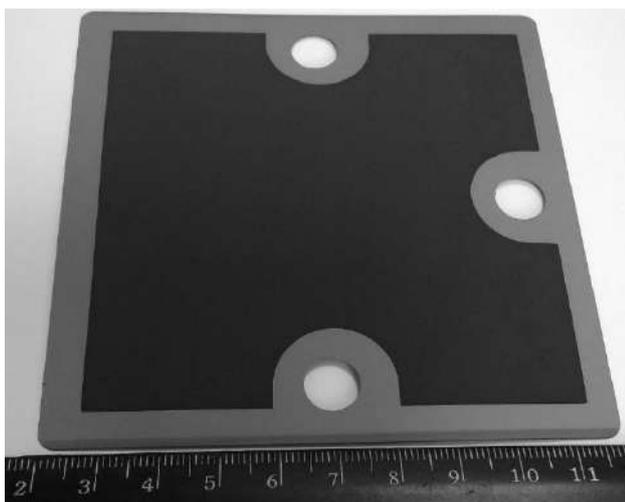


Рисунок 6.9 – Фотография ТЭ размером 100×100 мм<sup>2</sup> с двухслойным YSZ|GDC электролитом и LSCF/GDC катодом

#### *Результаты испытания единичных ТЭ размером 100×100 мм<sup>2</sup>*

ТЭ при испытании располагались между двумя концевыми пластинами из нержавеющей стали SS430 (рисунок 2.9). Для измерения температуры в различных частях сборки (концевых пластинах, газовых каналах) использовались термопары К типа. В процессе нагрева до рабочей температуры ТЭ продували азотом с анодной стороны топлива и воздухом со стороны катода. При достижении температура испытания (750 °С), поток азота заменялся на смесь Н<sub>2</sub> (50%)/N<sub>2</sub> (50%). После восстановления анода и достижения стабильного напряжения разомкнутой цепи проводились измерения ВАХ.

На рисунке 6.10 представлены вольтамперные характеристики ТЭ размером 100×100 мм<sup>2</sup>, измеренные при различных расходах топлива и окислителя. Видно, что как мощность, так и напряжение разомкнутой цепи зависят от расходов топлива и окислителя. При оптимальных расходах последних (топливо Н<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> - 2/2 л/мин, воздух - 10 л/мин) наблюдались наибольшие значения НРЦ (1,04 В) и мощности (11,9 Вт при напряжении 0,7 В). Плотность мощности при напряжении 0,7 В составила 200 мВт/см<sup>2</sup>. Значения НРЦ были немного ниже теоретических значений, что говорит о несовершенстве уплотнения ТЭ или газонепроницаемости электролита.

Величина ASR, измеренного по наклону ВАХ, составила  $1,2 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ . Это в два раза превышает значение ASR ТЭ размером  $100\times 50 \text{ мм}^2$ , которое равнялось  $0,54 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ . В результате мощности единичных ТЭ разного размера оказались соизмеримы, несмотря на большое различие их активной площади ( $60$  и  $24 \text{ см}^2$ , соответственно). Поскольку состав указанных ТЭ аналогичен, то разница в генерируемой плотности мощности, по-видимому, обусловлена ухудшением герметизации и токосяема с топливного элемента при увеличении его размера.

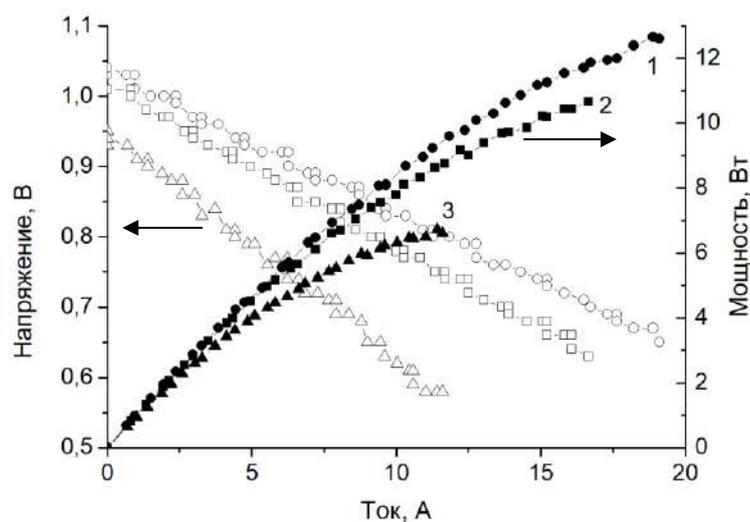


Рисунок 6.10 – Вольтамперные и мощностные характеристики ТЭ размером  $100\times 100 \text{ мм}^2$  при различных расходах топлива и окислителя ( $\text{H}_2/\text{N}_2$ //воздух): 1 – 2/2//10 л/мин, 2 – 1/1//5 л/мин, 3 – 0,6/0,6//2,5 л/мин

Испытательный стенд позволяет фиксировать основные параметры ТЭ (ток, мощность, напряжение, расходы газов, температуру в различных точках топливного элемента) в процессе испытания. Для примера, на рисунке 6.11а показаны изменения во времени мощности ТЭ в процессе ступенчатого увеличения расходов топлива и окислителя. Видно, что при малых расходах газов происходит быстрое увеличение мощности ТЭ в ответ на изменение расхода топлива и окислителя. Рисунок 6.11б показывает, как изменялась температура в различных точках топливного элемента при изменениях расходов газа и, соответственно, мощности ТЭ. Термопары были установлены в одну из концевых пластин, а также в трубки подачи газов на входе и выходе из ТЭ. Рабочая температура ( $750 \text{ }^\circ\text{C}$ ) поддерживалась стендом автоматически на основе показаний контрольной термопары, расположенной вблизи ТЭ. Видно, что температура воздуха и топлива на входе в ТЭ близка к температуре в рабочей зоне ( $750 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и слабо зависит от мощности ТЭ, хотя наблюдается небольшое увеличение температуры в момент времени  $\sim 1700$  секунд вследствие увеличения мощности с  $5,5$  до  $7,5 \text{ Вт}$ . Температура топлива на выходе из ТЭ на несколько градусов ниже рабочей температуры. Температура воздуха, выходящего из ТЭ,

заметно превышает рабочую температуру и колеблется в диапазоне от 825 до 900 °С. Изменение температуры воздуха на выходе из ТЭ не коррелирует с изменением мощности ТЭ, в то время как ступенчатое увеличение этой температуры в период с 1250 по 1500 секунду совпадает с увеличением расхода топлива. Это, в совокупности с неидеальным значением НРЦ, свидетельствует о несовершенном уплотнении ТЭ, которое приводит к утечке водорода. Горение водорода приводит к локальному увеличению температуры в области выхода воздуха из ТЭ. При увеличении расхода воздуха, его температура на выходе начинает уменьшаться.

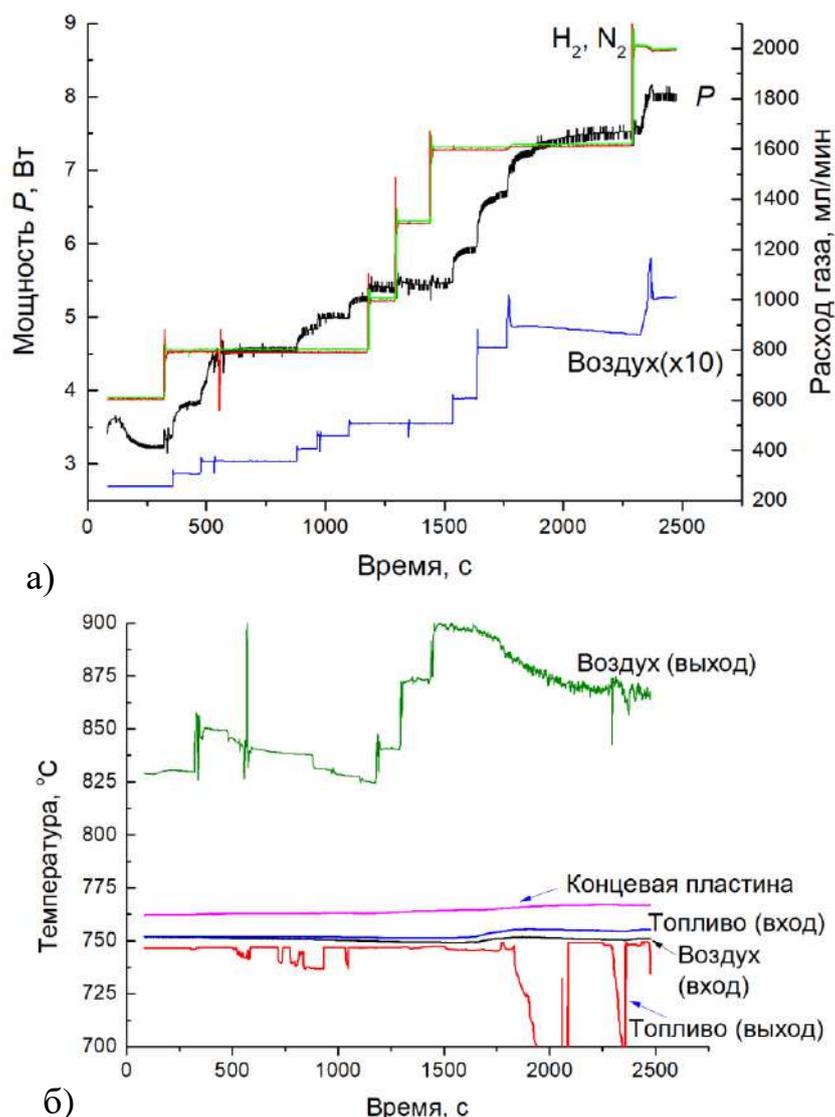


Рисунок 6.11 – Зависимость мощности ТЭ размером  $100 \times 100 \text{ мм}^2$  от расходов топлива и окислителя (а), зависимость температуры в различных точках топливного элемента от расходов топлива и окислителя (мощности ТЭ)

Были измерены ВАХ трех ТЭ размером  $100 \times 100 \text{ мм}^2$  с целью определения повторяемости результатов (рисунок 6.12). У ТЭ 1, включенном на чистом водороде, величина НРЦ равнялась 1,09 В. У двух других ТЭ, работающих на азотоводородной смеси, НРЦ равнялось 1,04 В.

Мощность ТЭ, работающих на двух видах топлива, как видно из рисунка 6.12, отличается не значительно. Все три топливные элемента при напряжении 0,7 В продемонстрировали мощность 10–11 Вт, что говорит о неплохой повторяемости результатов испытания единичных ТЭ размером  $100 \times 100 \text{ мм}^2$ .

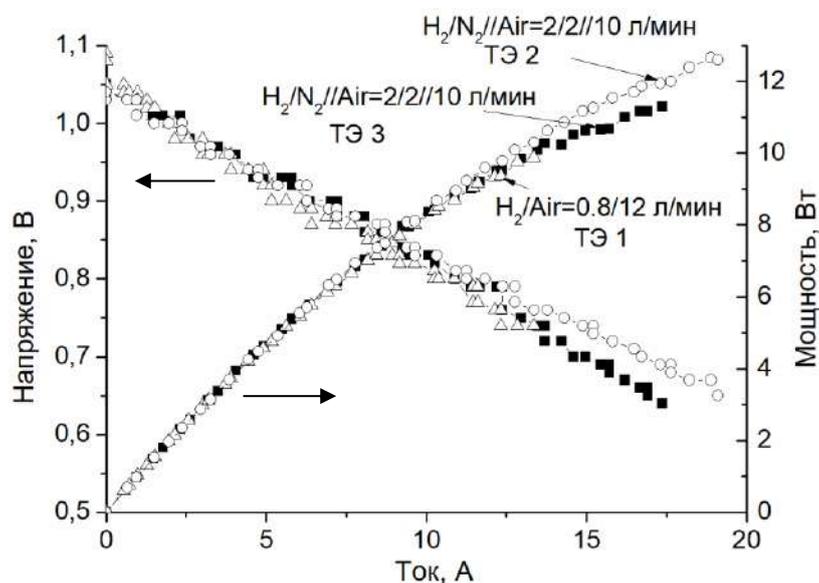


Рисунок 6.12 – Вольтамперные и мощностные характеристики ТЭ 1–3 размером  $100 \times 100 \text{ мм}^2$

На рисунке 6.13а показан внешний вид одного из ТЭ после испытания. По отпечатку биполярной пластины, оставленному на контактном слое катода видны области, в которых существовал не идеальный контакт между биполярной пластиной и катодом. Это затрудняло сбор тока со всей площади катода, что выражалось в повышенном значении ASR.

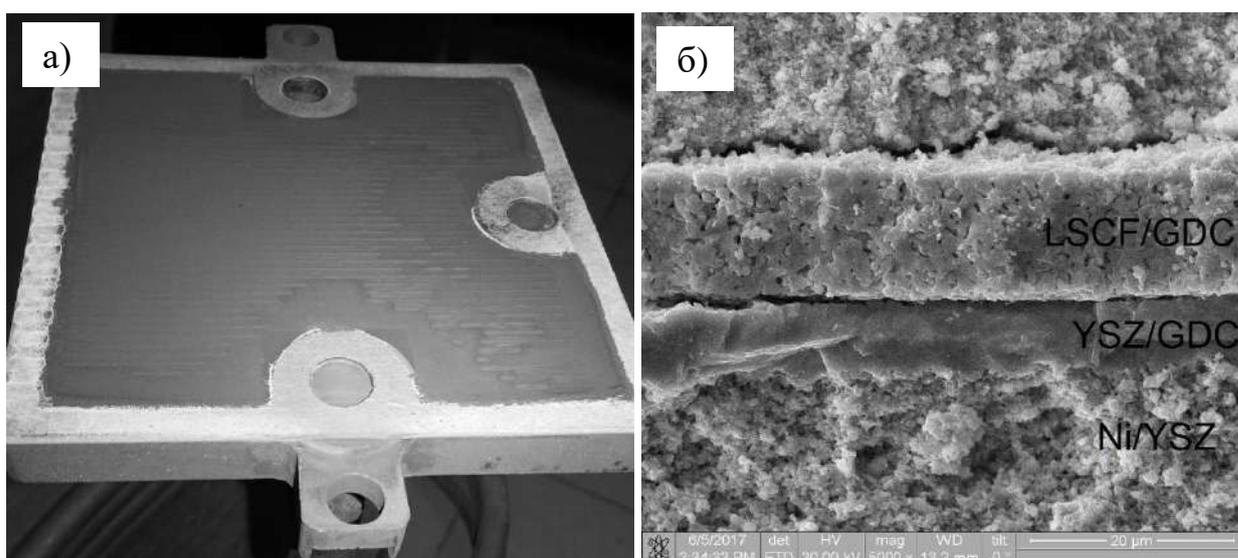


Рисунок 6.13 – Внешний вид ТЭ размером  $100 \times 100 \text{ мм}^2$  (катодная сторона) (а) и микроструктура скола ТЭ (б) после испытаний

Чтобы понять причину высокого значения ASR также был проведен анализ микроструктуры скола ТЭ после испытаний (рисунок 6.13б). Трещин в электролите и его отслоения от анода обнаружено не было. Но наблюдалось явное отслоение катодного функционального слоя от электролита и катодного токосъемного слоя от функционального. Отслоение катода приводит к увеличению сопротивления границы раздела катод/электролит, что также способствует увеличению ASR топливного элемента и снижению плотности мощности. Поэтому необходима оптимизация структуры и метода формирования катодного слоя.

*Результаты испытания батареи из трех ТЭ размером  $100 \times 100 \text{ мм}^2$*

На основе единичных ТЭ размером  $100 \times 100 \text{ мм}^2$  с анодами и биполярными пластинами фирмы SOFCMAN была изготовлена батарея из трех ТЭ. На рисунке 6.14 приведены вольтамперные и мощностные характеристики батареи, измеренные при температуре  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  и различных расходах топлива и окислителя. Расход топлива ( $\text{H}_2 + \text{N}_2$ ) изменялся от 1,5 до 4,2 л/мин, а воздуха от 5 до 20 л/мин.

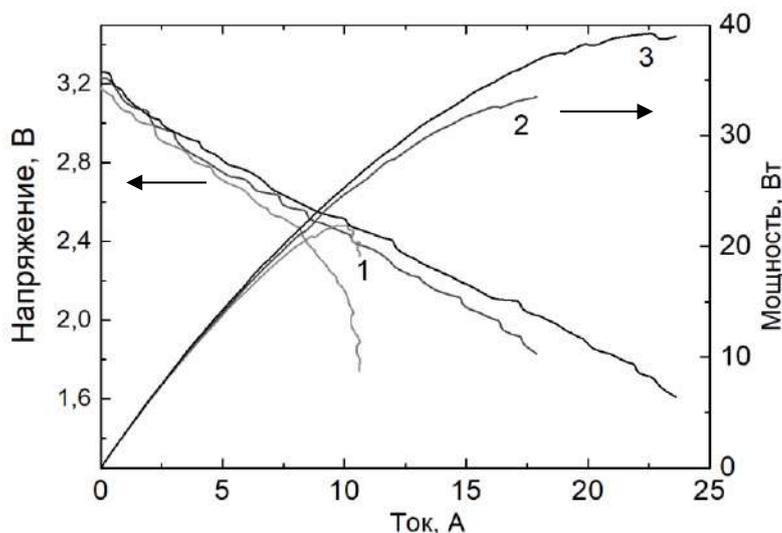


Рисунок 6.14 – Вольтамперные и мощностные характеристики батареи из трех ТЭ размером  $100 \times 100 \text{ мм}^2$  при различных расходах топлива и окислителя ( $\text{H}_2/\text{N}_2$ //воздух): 1 – 1,5/1,5//5 л/мин, 2 – 3/3//13 л/мин, 3 – 4,2/4,2//20 л/мин

При малых расходах газа на ВАХ (кривая 1) видны сильные диффузионные потери, связанные с недостатком реагентов для протекания химической реакции. При достаточных расходах газа ВАХ принимает линейный вид. Напряжение разомкнутой цепи батареи было стабильным на протяжении испытаний и находилось на уровне 3,18–3,29 В. Максимальная мощность возрастает с увеличением расхода газа с 21 до 39 Вт, а соответствующая плотность мощности возрастает от 117 до 216 мВт/см<sup>2</sup>. Это сопоставимо с результатом, полученным в работе Чжоу и др. [384], в которой топливные элементы анод-поддерживающей конструкции

составом Ni/YSZ|YSZ|LSCF и размером  $10 \times 10 \text{ см}^2$  имели электролит толщиной 6,75 мкм, изготовленный методом ленточного литья на водной основе. Максимальная плотность мощности таких ТЭ составила 265,8 мВт/см<sup>2</sup> при температуре 800 °С.

Таким образом, полученные данные показывают, что характеристики единичных ТЭ размером  $100 \times 100 \text{ мм}^2$  не ухудшаются при их установке в батарею с небольшим количеством ячеек.

*Результаты испытания батареи из десяти ТЭ размером  $100 \times 100 \text{ мм}^2$*

На основе единичных ТЭ размером  $100 \times 100 \text{ мм}^2$  с анодами и биполярными пластинами фирмы SOFCMAN была изготовлена батарея из десяти ТЭ (рисунок 6.15).



Рисунок 6.15 – Внешний вид батареи из 10 ТЭ размером  $100 \times 100 \text{ мм}^2$

В конструкцию батареи были внесены изменения. Во-первых, была увеличена толщина концевых пластин. Во-вторых, для герметизации использовано новое уплотнение из стеклянного порошка в органическом связующем. В процессе нагрева батареи органическое связующее испарялось, а стекло плавилось и работало как герметик. Состав такого уплотнения был получен опытным путем, не оптимизирован и предназначался для однократного использования. К сожалению, приобрести импортные уплотнения, специально разработанные для ТОТЭ, возможности не было, а российские коммерчески доступные образцы на тот момент времени отсутствовали.

На рисунке 6.16 показано как изменялась мощность батареи под нагрузкой ( $U = 7 \text{ В}$ ) в процессе ступенчатого увеличения расходов топлива (смесь  $\text{H}_2 + \text{N}_2$ ) и воздуха в первые 2 часа

работы после достижения рабочей температуры 750 °С. При увеличении расходов до 5 л/мин для топлива и 20 л/мин для воздуха, мощность батареи составила 165 Вт и продолжала медленно расти при постоянных расходах газов.

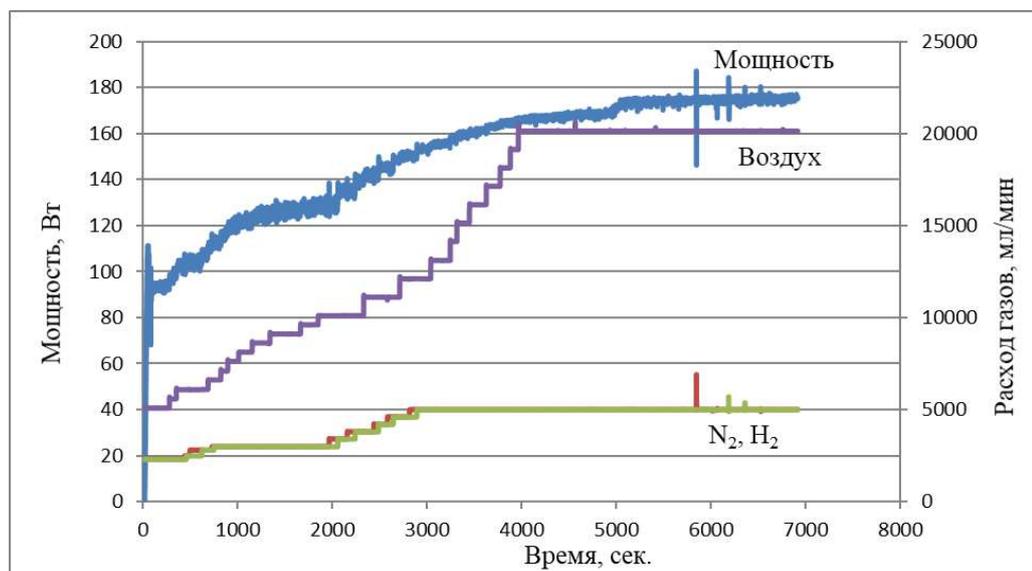


Рисунок 6.16 – Зависимость мощности батареи из 10 ТЭ от расхода топлива и окислителя в процессе первого включения (при напряжении на батарее 7 В)

На рисунке 6.17 представлены вольтамперные и мощностные характеристики батареи при двух расходах топлива и окислителя ( $H_2/N_2$ //воздух): 2,3/2,3//5 л/мин и 5/5//20 л/мин. Видно, что в первом случае наблюдаются сильные диффузионные потери на ВАХ, ограничивающие максимальную мощность. Во втором случае ВАХ имеет классический вид, а мощность батареи увеличивается вдвое до 200 Вт. Ей соответствует плотность мощности 333 мВт/см<sup>2</sup>, что значительно выше, чем у батареи из трех аналогичных ТЭ. Это связано с изменениями, которые были внесены в конструкцию батареи.

Батарея была протестирована под постоянной нагрузкой ( $U = 7$  В) в течение 60 часов. Изменение мощности батареи в процессе работы показано на рисунке 6.18. В течение первых 2,5 часов работы мощность батареи росла, но затем началось плавное снижение мощности. Через 38 часов испытания расходы топлива и воздуха были увеличены до 6 и 25 л/мин, соответственно. Это привело к небольшому увеличению мощности, но она продолжила свое падение со скоростью примерно 0,6 Вт/час. Поскольку такая высокая скорость снижения мощности неприемлема, то испытание было остановлено.

В процессе работы батареи регистрировалось напряжение на каждом из десяти ТЭ. В Таблице 6.2 показаны значения НРЦ, а на рисунке 6.19 показаны вольтамперные характеристики каждого из ТЭ в начале и в конце испытаний.

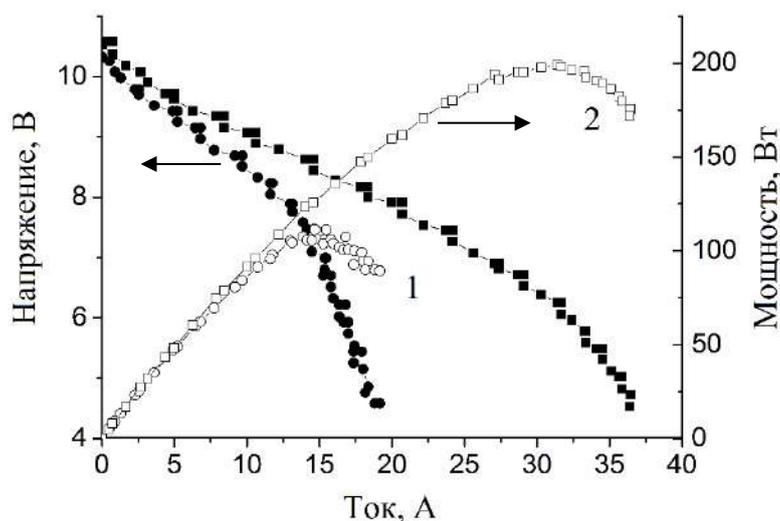


Рисунок 6.17 – Вольтамперные и мощностные характеристики батареи из 10 ТЭ размером  $100 \times 100 \text{ мм}^2$  при различных расходах топлива и окислителя ( $\text{H}_2/\text{N}_2$ //воздух): 1 – 2,3/2,3//5 л/мин, 2 – 5/5//20 л/мин. Температура –  $750 \text{ }^\circ\text{C}$

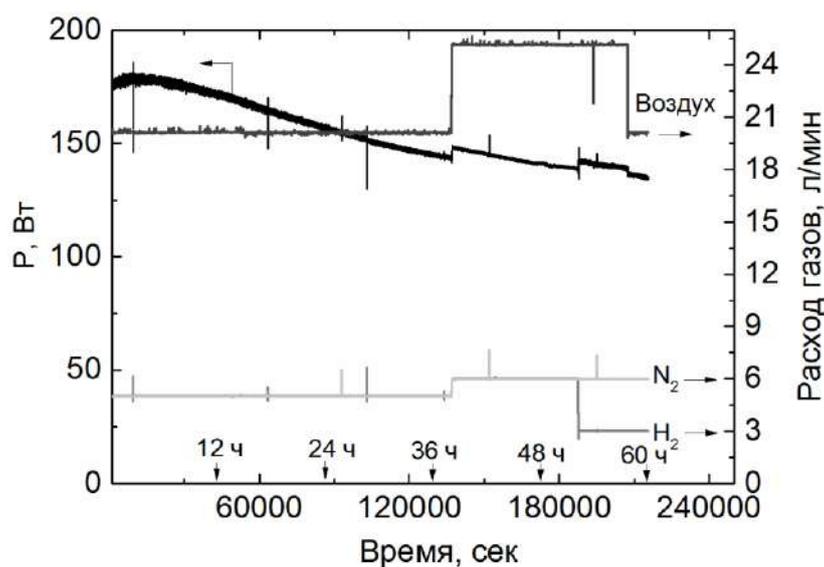


Рисунок 6.18 – Изменение мощности батареи из 10 ТЭ под постоянной нагрузкой ( $U = 7 \text{ В}$ ).  
Температура –  $750 \text{ }^\circ\text{C}$

В начале испытаний величины НРЦ отдельных ТЭ в составе батареи находились в диапазоне от 1,02 до 1,1 В, а ВАХ ТЭ располагались вблизи друг друга в области малых плотностей тока (до  $0,5 \text{ А/см}^2$ ). Это говорит о близости характеристик отдельных ТЭ. Исключение составляет только ТЭ № 1, ВАХ которого значительно отличается от характеристик других топливных элементов. Через 60 часов испытаний у некоторых ТЭ значение НРЦ уменьшилось, а у некоторых – увеличилось (Таблица 6.2). Тем не менее, НРЦ почти всех ТЭ осталось выше 1 В, за исключением ТЭ № 6 (0,998 В). Разброс в вольтамперных характеристиках

в конце испытаний увеличился (рисунок 6.19б), что говорит о разной степени деградации каждого ТЭ. Наиболее выражено характеристики ухудшились у ТЭ № 1, который изначально показал наибольшее отличие от других ТЭ.

Таблица 6.2 – Значения напряжения разомкнутой цепи топливных элементов в батарее из 10 ТЭ в начале и в конце испытаний

№ ТЭ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
в начале	1,039	1,116	1,105	1,029	1,056	1,022	1,047	1,045	1,044	1,029
через 60 часов	1,024	1,094	1,069	1,107	1,061	0,998	1,134	1,117	1,116	1,084

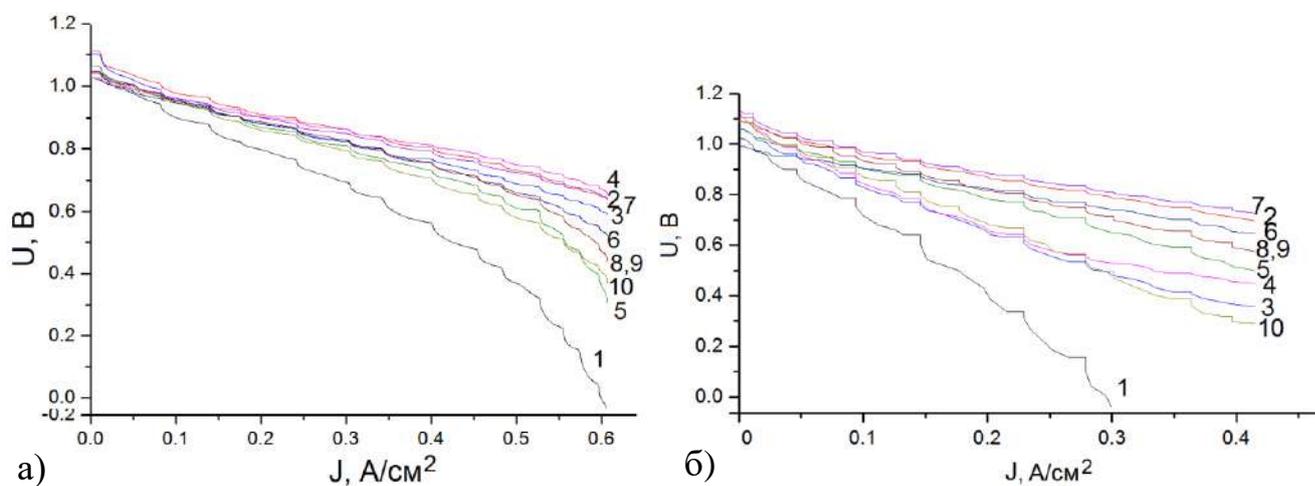


Рисунок 6.19 – Вольтамперные характеристики отдельных топливных элементов в батарее из 10 ТЭ в начале (а) и в конце испытаний (б). Расход топлива  $H_2/N_2 = 5/5$  л/мин, расход воздуха: 20 л/мин. Температура – 750 °С

После испытаний батарея ТЭ была осмотрена, разобрана на части, что позволило сделать следующие выводы:

- существуют места с вероятным нарушением герметизации (неидеальным уплотнением), которые показаны на рисунке 6.20а;

- вследствие неидеального уплотнения происходило проникновение воздуха на анодную часть ТЭ, что подтверждается следами окисления (горения топлива) на пористой Ni прокладке ТЭ № 1 (рисунок 6.20б);

- из-за неравномерного распределения механической нагрузки на катодной стороне всех топливных элементов существует неравномерный контакт катода с биполярной пластиной (рисунок 6.20б и в). Контакт лучше со стороны выхода воздуха (справа на рисунке) и хуже со

стороны входа воздуха (слева на рисунке), что видно по отпечаткам, оставленным ребрами биполярной пластины на катоде.

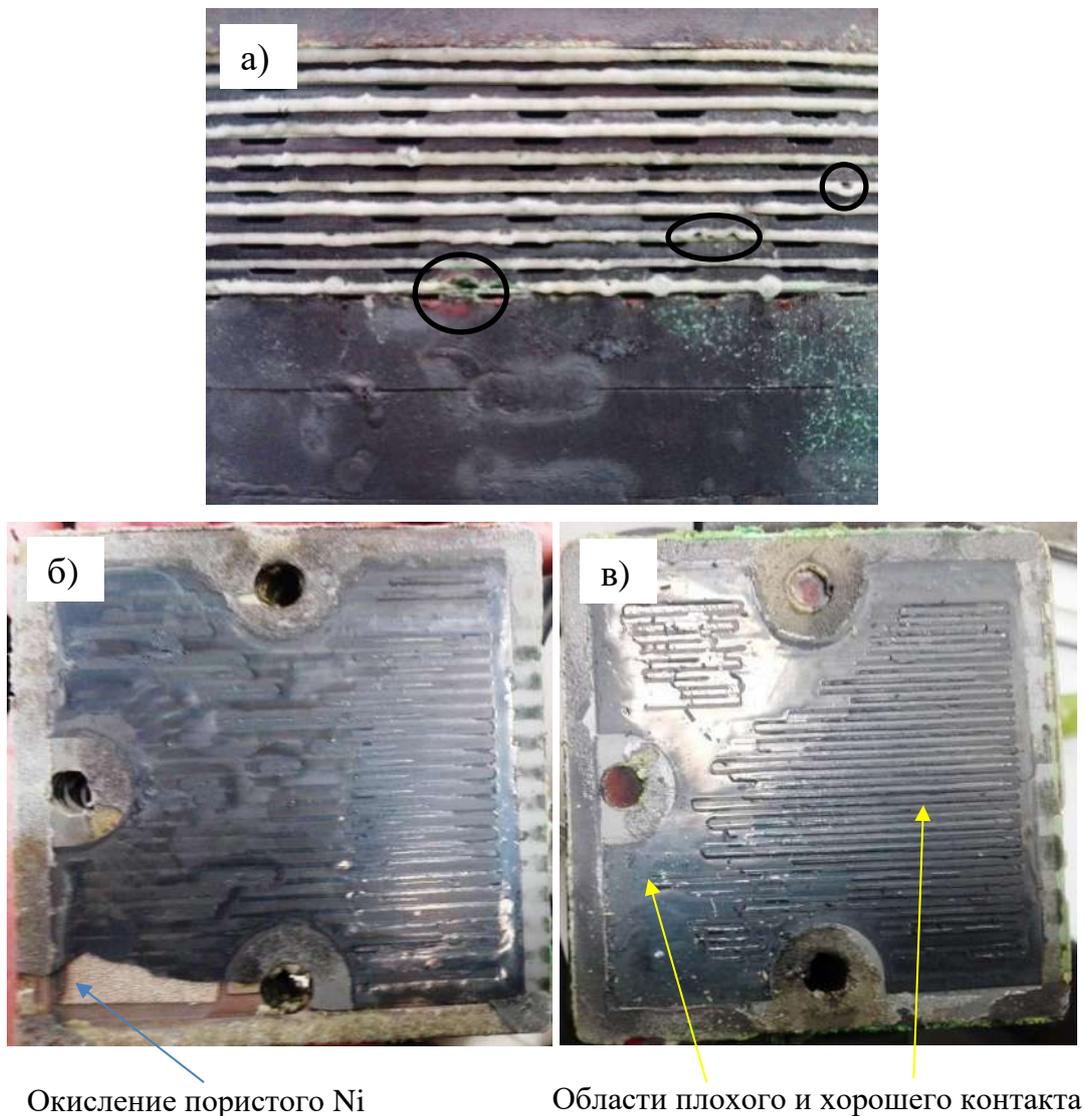


Рисунок 6.20 – Фотографии частей батареи после испытаний: а – боковая поверхность батареи со стороны выходов воздуха (отмечены вероятные места нарушения герметичности уплотнения); б – фото катодной стороны ТЭ № 1; в – фото катодной стороны ТЭ № 10

Эти результаты показывают необходимость дальнейшей оптимизации конструкции батареи и материала уплотнения.

*Результаты испытания батареи из 48 ТЭ размером 100×100 мм<sup>2</sup>*

На основе единичных ТЭ размером 100×100 мм<sup>2</sup> с анодами и биполярными пластинами фирмы SOFCMAN была изготовлена батарея из 48 ТЭ (рисунок 6.21а). Принципиальные изменения в ее конструкцию не вносились, за исключением увеличения количества топливных элементов.

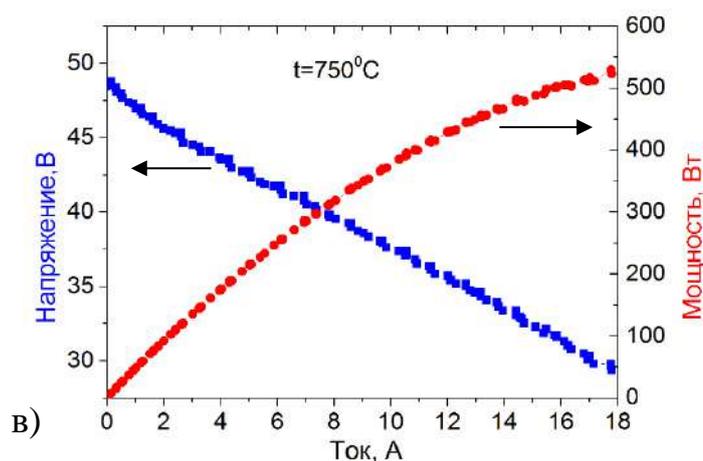
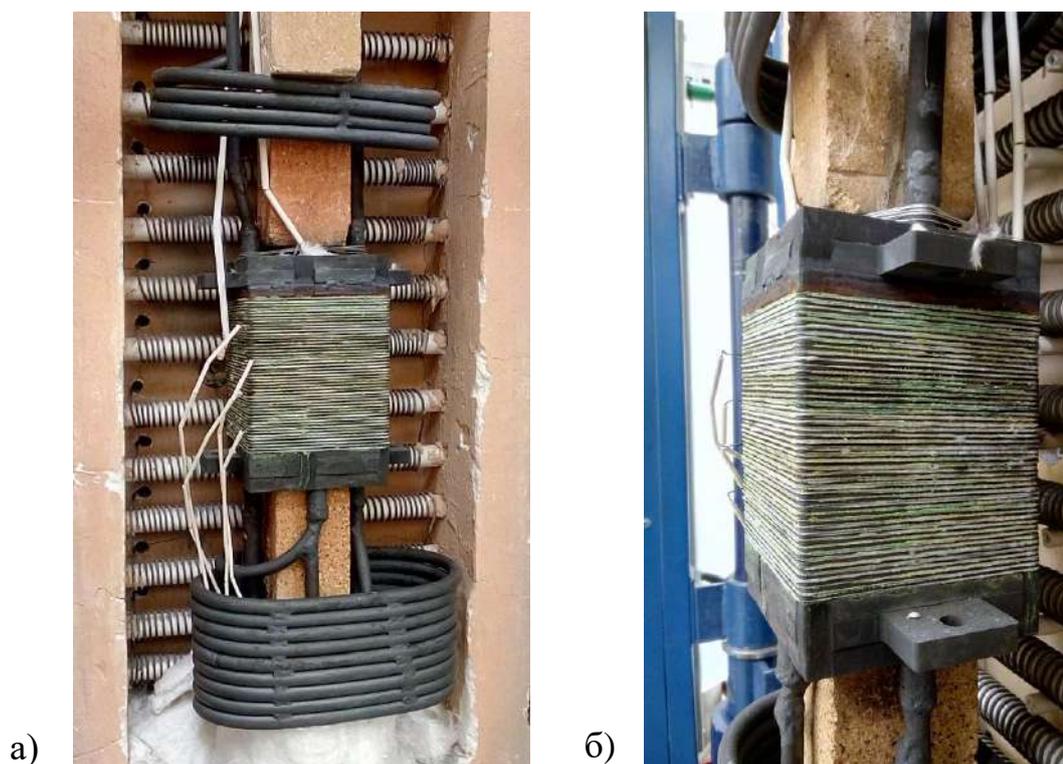


Рисунок 6.21 – Фотографии батареи из 48 ТЭ после испытаний (а и б), вольтамперная и мощностная характеристики батареи при температуре 750 °С (в)

Батарея была испытана при температуре 750 °С с азотоводородной смесью в качестве топлива и воздухом в качестве окислителя. Вольтамперная и мощностная характеристики батареи показаны на рисунке 6.21в. Напряжение разомкнутой цепи батареи составило 48 В, а максимальная мощность – 500 Вт. Таким образом плотность мощности равнялась около 170 мВт/см<sup>2</sup>, что почти в 2 раза меньше чем у батареи, состоящей из 10 ТЭ. После испытаний было обнаружено неравномерное сжатие батареи после приложения механической нагрузки. На рисунке 6.21б невооруженным глазом видно, что расстояние между концевыми пластинами в правой части батареи существенно меньше, чем в левой. Это, по-видимому, привело к неравномерному электрическому контакту по площади электродов и увеличению омического

сопротивления в местах ослабленного контакта, что в конце концов обусловило снижение плотности мощности батареи. Возможными способами оптимизации конструкции батарей мощностью 500 Вт и более являются:

- введение направляющих или других элементов батареи/испытательного стенда, исключающих неравномерное сжатие все топливных ячеек батареи;
- уменьшение количества последовательно соединенных ТЭ, которое компенсируется увеличением размера и эффективной площади отдельных ТЭ. Последнее, например, можно реализовать убрав отверстия для подачи газов в топливном элементе [385].

### **6.3 Вакуумная напылительная установка для нанесения YSZ|GDC электролита на аноды размером 100×100 мм<sup>2</sup>**

Электролит для топливных элементов, из которых изготавливались описанные выше батареи, наносился на лабораторной установке, представленной на рисунке 2.4. Ее максимальная загрузка составляла 6 изделий размером 100×100 мм<sup>2</sup>, что явно недостаточно для изготовления даже небольших партий ТЭ. Поэтому в интересах промышленного партнера (ООО «Бирюч») была спроектирована и изготовлена вакуумная напылительная установка с большей производительностью, позволяющая обрабатывать одновременно 24 изделия размером 100×100 мм<sup>2</sup> [386]. Установка представляет собой переходный вариант от лабораторной к промышленной и ее назначением является:

- мелкосерийное производство полуэлементов ТОТЭ (анод + электролит) в количестве достаточном для испытания, как единичных ТЭ, так и экспериментальных образцов батарей ТЭ мощностью от 500 Вт;
- отработка систем и технологических устройств, потенциально позволяющих повысить производительность до приемлемого для коммерческого производства уровня;
- демонстрация возможности масштабирования технологии (кратного повышения производительности), стабильности получаемых слоев (повторяемости характеристик электролита);
- оценка правильности выбранных конструкторских решений;
- уточнение капитальных и эксплуатационных затрат на производство ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции.

Разработанное оборудование представляет собой однокамерную установку периодического действия, в которой выполнение основных (нанесение электролита) и дополнительных (нагрев, ионная очистка, охлаждение подложки) рабочих операций следует после выполнения холостых

операций, таких как напуск воздуха в камеру, загрузка и выгрузка анодных подложек, откачка камеры. Внешний вид и схема установки приведены на рисунке 6.22.

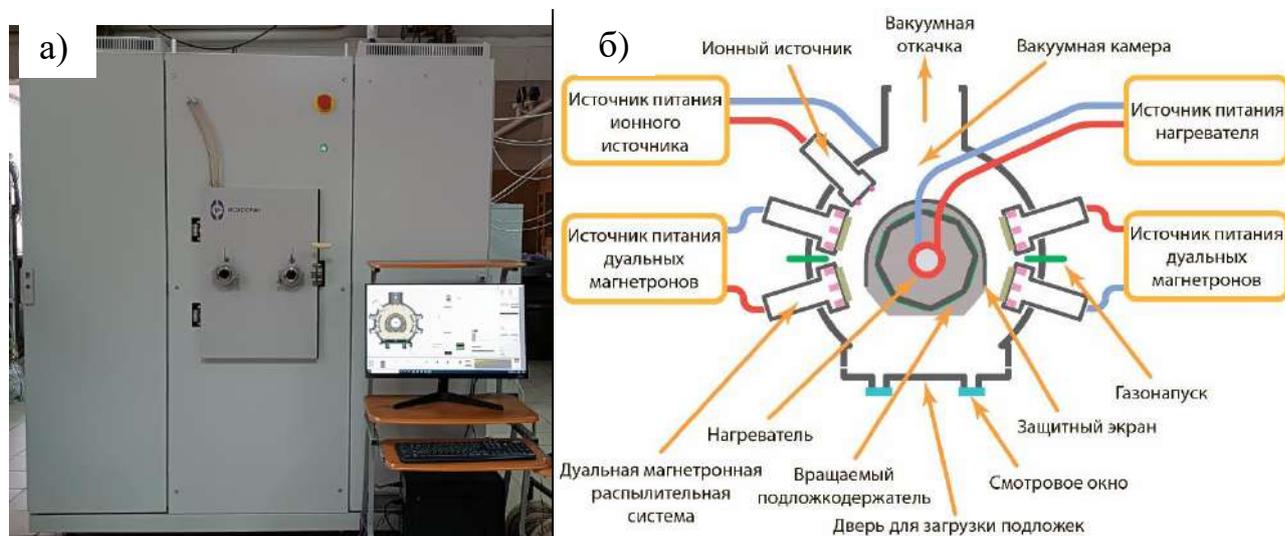


Рисунок 6.22 – Внешний вид (а) и схема (б) установки для нанесения тонкопленочного электролита ТОТЭ

В состав установки входит вакуумная камера, система безмасляной вакуумной откачки, охлаждения, газораспределения, позиционирования подложек, нагрева и контроля температуры, контроля толщины электролита, дуальные магнетронные распылительные системы с Zr-Y и Ce-Gd катодами, ионный источник с замкнутым дрейфом электронов, источники электропитания технологических устройств, система электропитания и управления установкой. Технологический процесс нанесения двухслойного YSZ/GDC электролита полностью автоматизирован. Габаритные размеры вакуумной установки:  $2000 \times 1700 \times 2150$  мм<sup>3</sup>. Максимальная потребляемая мощность составляет 20 кВт, а предельное остаточное давление  $-5 \cdot 10^{-3}$  Па.

Вакуумная камера установки (рисунок 6.23а и б) изготовлена из нержавеющей стали в виде цилиндрического сосуда диаметром 800 мм и высотой 800 мм с боковым проемом, закрываемым дверью, и водоохлаждаемыми стенками. В центре вакуумной камеры располагается вращающийся барабан-подложкодержатель, на который одновременно могут быть установлены 24 анодных пластины размером  $100 \times 100$  мм<sup>2</sup>.

В систему вакуумной откачки входит форвакуумный спиральный насос SKY WXG-16A (Китай), турбомолекулярный насос FF250/2000E (Китай), шиберный затвор ISO-F250 с электромеханическим приводом, вакуумный датчик Пирани МТР4D (Китай), широкодиапазонный вакуумный датчик МТМ9D (Китай).

Система охлаждения включает в себя водяной коллектор с датчиками протока воды (МОЮ, Китай) и чиллер с гидромодулем Delta ZXA2019-РАС2 (Россия).

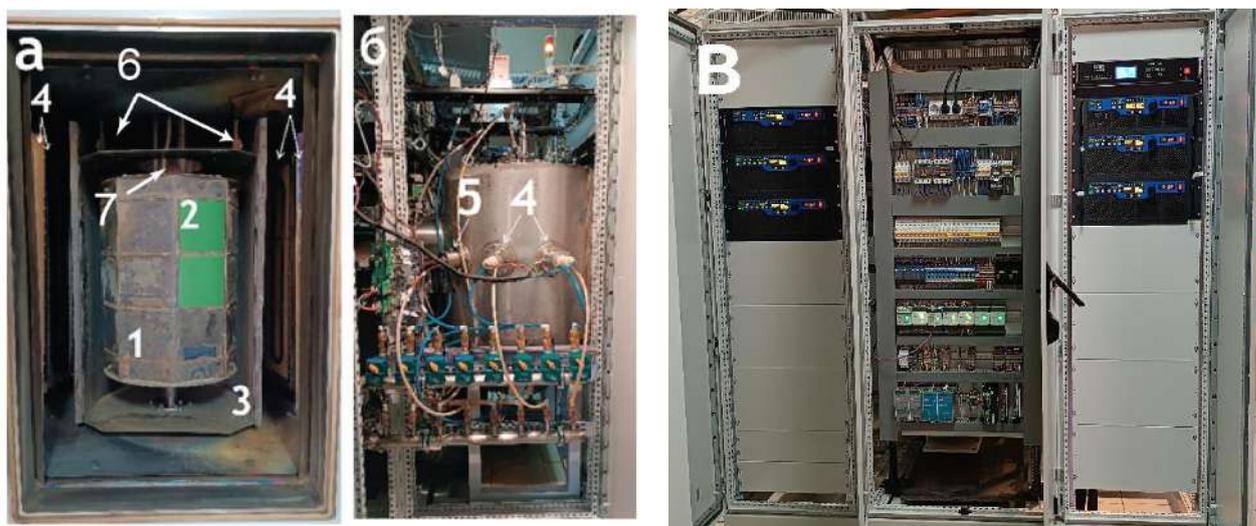


Рисунок 6.23 – Внутренний (а) и внешний (б) вид вакуумной камеры, шкаф управления (в) установки: 1 – вращающийся барабан; 2 – анодные подложки; 3 – экран; 4 – дуальные планарные магнетроны; 5 – ионный источник, 6 – датчики толщины напыляемого покрытия; 7 – нагреватель подложек

Система газораспределения состоит из двух регуляторов расхода газа РРГ-10.

Система перемещения подложек основана на двойном вакуумном вводе вращения, который позволяет независимо друг от друга вращать барабан и экран. Последний закрывает подложки от распыляемого материала во время выхода магнетронов на рабочий режим. Движение барабана и экрана осуществляется при помощи пары шаговых двигателей. Такая система позволяет изменять скорость и направление вращения подложкодержателя, а также осуществлять его сканирование (перемещение вперед-назад) возле заданного технологического устройства.

Система нагрева и контроля температуры обеспечивает нагрев обрабатываемых образцов с помощью резистивного нагревателя до температуры не менее  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  и поддержание необходимой температуры в процессе нанесения электролита. Нагрев подложек необходим для дегазации остаточного газа и паров воды, которые могут остаться в порах анодных подложек после их химической очистки. Предварительный нагрев подложек и поддержание температуры около  $400\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$  позволяет улучшить адгезию и повысить плотность наносимых слоев за счет увеличения подвижности адатомов по поверхности подложки [40].

Для нанесения слоев YSZ и GDC в вакуумной камере установлены два дуальных планарных магнетрона с размером мишени  $500 \times 100\text{ мм}^2$ . Длина мишеней (500 мм) превышает вертикальный размер области, в которой находятся подложки (300 мм) для того, чтобы обеспечить высокую однородность толщины электролита (не хуже  $\pm 10\%$ ). Дуальные магнетроны обеспечивают высокую стабильность работы в реактивных режимах распыления за счет устранения проблемы «исчезающего» анода [387]. Помимо этого, дуальная конфигурация с замкнутым магнитным

полем обеспечивает более высокий поток ионов на подложку при тех же условиях по сравнению с дуальной конфигурацией с зеркальным полем или с одиночным магнетроном [388]. Реализованная конструкция магнетронов имеет косвенное охлаждение сменной распыляемой мишени.

В состав установки входят два источника питания дуальных магнетронных распылительных систем APEL-M-20DU-800-asymmetric производства ООО «Прикладная электроника» (Томск), которые формируют асимметричные биполярные импульсы. Это позволяет независимо регулировать амплитуду и длительность положительных и отрицательных импульсов. Так же источники питания дуальных магнетронных распылительных систем оснащены системой управления регуляторами расхода газа для автоматической стабилизации разрядного напряжения путем контроля скорости натекания кислорода в камеру. В данной установке реализована система стабилизации рабочего режима по электрическим параметрам магнетронного разряда. Суть метода заключается в том, что при изменении парциального давления реактивного газа происходит изменение состояния поверхности мишени (образование оксидной пленки или ее удаление) и, следовательно, изменение коэффициента вторичной ионно-электронной эмиссии. Это влечет за собой изменение напряжения и тока магнетронного разряда. Задача системы стабилизации состоит в изменении потока реактивного газа при отклонении одного из электрических параметров разряда, например напряжения, от установленного оператором. При этом второй параметр, например ток, стабилизируется источником питания магнетронов.

Толщина наносимых оксидных слоев в процессе работы установки контролируется кварцевыми датчиками толщины производства фирмы Inficon (США).

Распределительная часть, источники электропитания, контроллеры ввода-вывода, исполнительные механизмы вакуумного оборудования размещены в задней части установки (рисунок 6.23в).

Система автоматизации вакуумной установкой предназначена для автоматического выполнения процесса напыления электролита, исключения аварийных ситуаций, связанных с человеческим фактором и обеспечения повторяемости процесса напыления. Основным узлом управления системы автоматики является персональный компьютер, который через последовательные интерфейсы (RS232, RS485) осуществляет опрос и управление устройствами. Программное обеспечение, разработанное в среде Delphi для операционной системы Windows, позволяет управлять установкой в ручном и автоматическом режимах. Для работы в автоматическом режиме используются заранее подготовленные технологические карты, в которых прописывается процесс работы всех систем вакуумной установки.

Скорость нанесения слоев YSZ и GDC зависит от режима осаждения и составляет около 4 нм/мин в оксидном режиме и 10–30 нм/мин в переходном режиме в зависимости от расхода кислорода.

На данной установке получено несколько партий полуэлементов ТОТЭ с несущим NiO/YSZ анодом производства фирмы KCERACELL размером  $100 \times 100 \text{ мм}^2$  и двухслойным YSZ/GDC электролитом. Качество электролита оценивалось путем исследования его микроструктуры на сканирующем электронном микроскопе и измерения вольтамперных характеристик ТОТЭ с данным электролитом. Фото анодов с YSZ/GDC электролитом, а также изображение его микроструктуры после отжига при температуре  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  в воздушной атмосфере приведены на рисунке 6.24. Толщина слоя YSZ, измеренная с помощью электронного микроскопа, равнялась 5 мкм, а слоя GDC – 1,2 мкм. При этом суммарная толщина слоев YSZ и GDC согласно кварцевым датчикам толщины составила 5,95 мкм, т.е. немного меньше.

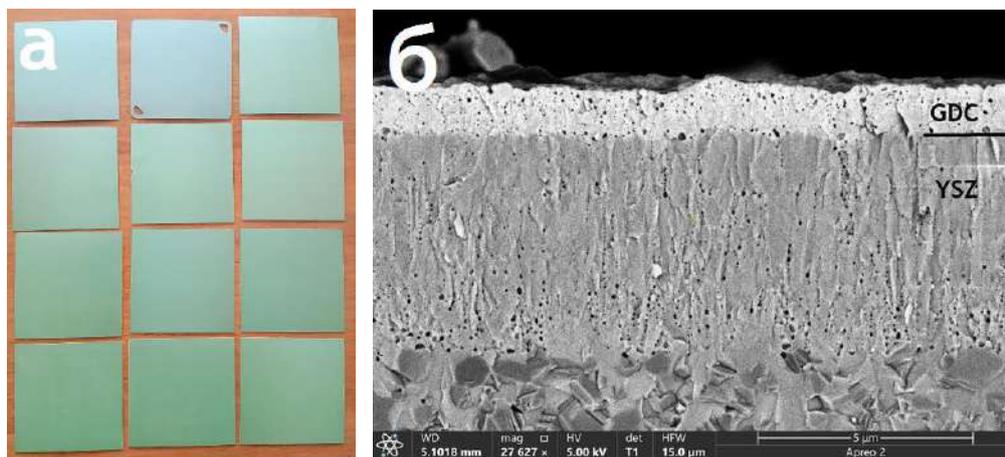


Рисунок 6.24 – Фотография анодов с нанесенным YSZ/GDC электролитом (а) и изображение микроструктуры электролита (б)

Из одного из полученных на установке полуэлементов  $100 \times 100 \text{ мм}^2$  с помощью лазера были вырезаны образцы диаметром 20 мм для изготовления ТОТЭ и проведения их электрохимических испытаний. На данные образцы методом трафаретной печати был нанесен  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  (CERA-FC Co., Корея) катодный функциональный слой толщиной около 20 мкм с последующим его спеканием при температуре  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  в воздушной атмосфере. Площадь катода равнялась  $1 \text{ см}^2$ . Непосредственно перед установкой образцов в испытательный стенд на катодный функциональный слой наносился контактный слой LSC пасты методом окрашивания. Испытание ТОТЭ включало в себя нагрев до температуры  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , выдержку при данной температуре в течение 30 мин и восстановление анода, измерение вольтамперных характеристик и спектров импеданса при температурах  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Расход водорода составлял 120

мл/мин, расход воздуха – 500 мл/мин. Результаты измерения вольтамперных и мощностных характеристик топливного элемента диаметром 20 мм со структурой NiO/YSZ|YSZ|GDC|LSC приведены в Таблице 6.3.

Таблица 6.3 – Характеристики ТОТЭ с двухслойным YSZ|GDC электролитом, осажденным методом магнетронного распыления

Температура, °С	НРЦ, В	$P_{\max}$ , мВт/см <sup>2</sup>	$R_{\text{ом}}$ , Ом·см <sup>2</sup>
800	1,107	1904	0,056
750	1,121	1590	0,078
700	1,131	1231	0,112

где  $R_{\text{ом}}$  – омическое сопротивление ТОТЭ, определенное из спектров импеданса.

Несмотря на наличие закрытых пор в слое электролита были получены высокие значения напряжения разомкнутой цепи – не ниже 1,1 В, что свидетельствует о хорошей газонепроницаемости слоев электролита. Плотность мощности ТОТЭ составила 1904, 1590 и 1231 мВт/см<sup>2</sup> при температуре 800 °С, 750 °С и 700 °С, соответственно. Для сравнения, ТОТЭ с YSZ|GDC (5,3/1,8 мкм) электролитом, нанесенным на аноды фирмы KCERACELL на лабораторной установке, продемонстрировал близкие по значению плотности мощности 2400, 1915 и 1220 мВт/см<sup>2</sup> при температуре 800 °С, 750 °С и 700 °С, соответственно (Таблица 4.6).

### Выводы по главе 6

1. Продемонстрирована возможность использования магнетронного распыления для формирования тонкопленочного YSZ|GDC электролита ТОТЭ большой площади (100×50 мм<sup>2</sup>). При температуре 750 °С максимальная мощность единичного ТЭ размером 100×50 мм<sup>2</sup> составила 10,7 Вт (плотность мощности 490 мВт/см<sup>2</sup>), а напряжение разомкнутой цепи – 1,14 В. При напряжении 0,7 В мощность ТЭ равнялась 9,5 Вт (плотность мощности 430 мВт/см<sup>2</sup>).

На основе ТЭ размером 100×50 мм<sup>2</sup> изготовлена трехэлементная батарея, которая при температуре 750 °С продемонстрировала максимальную мощность 33 Вт. Плотность мощности батареи при напряжении 2,1 В (0,7 В на один ТЭ) равнялась около 450 мВт/см<sup>2</sup>.

2. С использованием метода дуального магнетронного распыления изготовлены единичные ТЭ со структурой NiO/YSZ|YSZ|GDC|LSCF/GDC размером 100×100 мм<sup>2</sup>. Батарея из трех ТЭ продемонстрировала максимальную мощность 39 Вт (плотность мощности 216 мВт/см<sup>2</sup>) при температуре 750 °С с использованием смеси H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> в качестве топлива и воздуха в качестве окислителя.

3. Изготовлена батарея из десяти ТЭ со структурой NiO/YSZ|YSZ|GDC|LSCF/GDC размером  $100 \times 100$  мм<sup>2</sup> с максимальной мощностью 200 Вт (плотность мощности 333 мВт/см<sup>2</sup>) при температуре 750 °С с использованием смеси H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> в качестве топлива и воздуха в качестве окислителя.

4. Изготовлена батарея из 48 ТЭ со структурой NiO/YSZ|YSZ|GDC|LSCF/GDC размером  $100 \times 100$  мм<sup>2</sup> с максимальной мощностью 500 Вт (плотность мощности 170 мВт/см<sup>2</sup>) при температуре 750 °С с использованием смеси H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> в качестве топлива и воздуха в качестве окислителя. Обозначены пути повышения удельной мощности батарей, которые должны включать в себя создание специальных стекло или стеклокерамических уплотнений с рабочей температурой около 750 °С, а также конструктивные решения, позволяющие улучшить равномерность электрического контакта между элементами батареи и эффективную площадь отдельных топливных элементов (площадь катода).

5. Разработана полупромышленная установка для нанесения тонкопленочного YSZ|GDC электролита на планарные аноды ТОТЭ размером  $100 \times 100$  мм<sup>2</sup> методом реактивного дуального магнетронного распыления. С помощью данной установки изготовлены ТОТЭ со структурой NiO/YSZ|YSZ|GDC|LSC с высоким значением напряжения разомкнутой цепи (не менее 1,1 В при температуре 700–800 °С) и удельной мощности (1,9 Вт/см<sup>2</sup> при температуре 800 °С и активной площади катода 1 см<sup>2</sup>). На основе технических решений, реализованных в данной установке, могут быть разработаны установки с большей производительностью для изготовления полуэлементов ТОТЭ в промышленном масштабе.

## Основные выводы

1. Совместное реактивное магнетронное распыление Ni и Zr/Y мишеней позволяет формировать слои NiO/YSZ анода для высокотемпературных ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции. Регулируя мощность Ni магнетрона или расход кислорода можно контролируемо изменять содержание NiO в анодном слое. Эта возможность, позволяет оптимизировать содержание NiO в аноде или формировать анодные слои с градиентным содержанием NiO по толщине для повышения эффективности работы данного электрода. После восстановления в водороде осажденные слои имеют пористую мелкозернистую структуру с размером пор и гранул несколько десятков нанометров. Экспериментально показано, что малый размер гранул анода за счет более развитой поверхности обеспечивает существенное увеличение каталитической активности топливного электрода по сравнению электродами, формируемыми традиционными методами трафаретной печати или окрашивания и имеющими гранулы микронного размера. С другой стороны, гранулы никеля малого размера обладают склонностью к агломерации (увеличению размера), что, как показало редокс-циклирование, постепенно снижает мощность топливного элемента. Малый размер пор анодных слоев, формируемых методом магнетронного распыления, может затруднять движение топлива и отвод продуктов реакции в аноде. Поэтому для ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции оптимальным вариантом может являться формирование двухслойных анодов, где прилегающий к электролиту слой (нанопористый) наносится методом магнетронного распыления, а второй слой (микропористый) формируется методом трафаретной печати.

2. Формирование методом реактивного магнетронного распыления наноструктурированного NiO/YSZ анодного слоя толщиной около 4 мкм между несущим микропористым NiO/YSZ анодом и YSZ электролитом среднетемпературных ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции позволяет увеличить максимальную мощность топливных элементов на 15–25 % в широком диапазоне рабочих температур (от 500 °C до 800 °C) за счет снижения поляризационных потерь на аноде. При этом предварительный отжиг NiO/YSZ слоев в воздушной атмосфере при температуре 1200 °C предотвращает агломерацию гранул никеля в процессе восстановления в водороде и тем самым улучшает стойкость анодного слоя к редокс-циклированию.

3. Формирование методом реактивного магнетронного распыления наноструктурированного NiO/GDC анодного слоя толщиной около 2 мкм между несущим микропористым анодом и GDC электролитом низкотемпературных ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции также позволяет снизить поляризационные потери на аноде и, тем самым, увеличить максимальную мощность топливных элементов в 1,5–1,6 раза в диапазоне

температур 400–600 °С по сравнению с аналогичным ТОТЭ без NiO/GDC анодного слоя. Стабилизирующий отжиг в воздушной атмосфере при температуре 1200 °С позволяет улучшить стойкость NiO/GDC анодного слоя к редокс-циклированию и устранить массивную агломерацию гранул никеля, которая наблюдается в процессе восстановления слоев NiO/GDC в водороде при рабочих температурах ТОТЭ.

Полученные результаты открывают возможности дальнейшего повышения каталитической активности и механической стойкости композитных (металл/оксид) анодных слоев, формируемых методом магнетронного распыления за счет оптимизации их химического состава. Например, Ni может быть заменен на благородный металл для повышения каталитической активности или дополнен другим металлом или сплавом для повышения стойкости к агломерации. Компонента анода, обладающая ионной проводимостью, может быть заменена материалом с большей проводимостью, например,  $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}$ ,  $(\text{ZrO}_2)_{0.89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{CeO}_2)_{0.01}$  или  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ . Важной особенностью метода магнетронного распыления является возможность получения слоев однородных по толщине и химическому составу на подложках большой площади.

4. Метод реактивного среднечастотного магнетронного распыления позволяет формировать однослойные YSZ и GDC электролиты ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции с плотной (газонепроницаемой) структурой при толщине от 3 до 5 мкм в зависимости от качества поверхности анода. При этом плотность слоев электролита может быть повышена путем комбинации метода магнетронного распыления с электронно-пучковой обработкой. Последняя также может заменить высокотемпературный отжиг электролита с целью улучшения его стехиометрии по кислороду и кристалличности. Однако возможность применения электронно-пучковой обработки для изделий большой площади, таких как  $100 \times 100 \text{ см}^2$ , требует дополнительного изучения. На анодах фирмы SOFCMAN было показано, что оптимальные рабочие температуры ТОТЭ с однослойным тонкопленочным GDC электролитом находятся в диапазоне 650–700 °С. При более высокой рабочей температуре (750–800 °С) для получения высоких значений плотности мощности предпочтительнее использовать YSZ электролит, поскольку электронная проводимость в электролитах на основе оксида церия при такой температуре становится слишком высокой.

5. На примере пленок GDC электролита было показано, что процесс реактивного магнетронного распыления может быть стабилизирован во времени на основе параметров магнетронного разряда (напряжения или тока). Последние зависят от состояния поверхности мишени (площади, покрытой оксидной пленкой). При использовании сильноточного импульсного магнетронного распыления процесс осаждения был стабилизирован путем поддержания постоянным пикового значения разрядного тока за счет изменения частоты

следования импульсов. Продемонстрирован стабильный процесс осаждения пленки GDC с более высокой скоростью осаждения по сравнению с традиционным процессом без стабилизации разрядного тока.

6. Показана возможность формирования тонкопленочного GDC электролита толщиной 3–5 мкм с плотной структурой и отсутствием трещин на анодных подложках NiO/YSZ методом реактивного импульсного сильноточного магнетронного распыления при комнатной температуре без необходимости последующего высокотемпературного отжига в воздушной атмосфере. Показано, что пиковая плотность мощности разряда влияет на микроструктуру и скорость нанесения электролита. Это объясняется увеличением количества ионов в плазме, бомбардировка которыми растущей пленки увеличивает подвижность адсорбированных атомов. Значения напряжения разомкнутой цепи и плотности мощности TOTЭ с однослойным GDC электролитом, нанесенным в сильноточном режиме распыления превышают данные параметры TOTЭ, у которого электролит нанесен в среднечастотном режиме распыления, т.е. с меньшей плотностью мощности разряда.

7. Обнаружено, что характеристики TOTЭ анод-поддерживающей конструкции с тонкопленочным электролитом во многом определяются составом и морфологией поверхности анода. Лучшие характеристики были получены при использовании анодных пластин фирмы KCERACELL. При использовании анодов данной фирмы топливный элемент с GDC электролитом толщиной 3 мкм продемонстрировал высокие электрические характеристики даже при высокой (800 °C) рабочей температуре. Это объясняется тем, что несмотря на наличие электронной проводимости, электролит из допированного оксида церия обладает по сравнению с YSZ более высокой ионной проводимостью, более высокой скоростью переноса кислорода на границе «электролит-электрод» и скоростью поверхностного обмена кислорода.

8. Показаны преимущества использования двухслойных (YSZ|GDC) и трехслойных (GDC|YSZ|GDC) электролитов, формируемых методом магнетронного распыления, перед однослойными электролитами. Например, при рабочей температуре 750 °C плотность мощности TOTЭ с анодом фирмы SOFCMAN и двухслойным YSZ|GDC электролитом вдвое превышает плотность мощности TOTЭ с однослойным YSZ электролитом. Это объясняется тем, что LSC катод демонстрирует более высокую производительность в контакте с GDC, чем с YSZ. Формирование трехслойного GDC|YSZ|GDC (3/1/1 мкм) электролита позволяет дополнительно увеличить мощность TOTЭ в диапазоне температур 600–800 °C, особенно при более низких температурах, за счет уменьшения толщины слоя YSZ до 1 мкм.

9. При реактивном дуальном среднечастотном магнетронном распылении расход кислорода влияет не только на скорость осаждения слоев YSZ и GDC электролита и их стехиометрию по кислороду, но и на плотность наносимых слоев (количество и размер пор в них) после отжига и

остаточные сжимающие напряжения в электролите. Величина последних очень важна, поскольку при определенном уровне может привести к деформации анодных пластин большой площади. Высокотемпературный отжиг электролитов, сформированных с малым дефицитом кислорода, снижает остаточные напряжения, в то время как, отжиг электролитов, осажденных с большим дефицитом кислорода, приводит к многократному увеличению остаточных напряжений. Показано, что проблема избыточных остаточных напряжений в электролитах, нанесенных на анодные пластины большой площади (размером  $100 \times 100 \text{ мм}^2$ ), приводящих к деформации анода, может быть решена путем отжига полученных полуэлементов под механической нагрузкой.

10. Методом импульсного среднечастотного магнетронного распыления получены тонкие пленки  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$  и  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$  для использования в качестве катодов ТОТЭ. Осажденные пленки обладают аморфной структурой, которая трансформируется в кристаллическую после отжига на воздухе при температуре  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Нанесение тонкого (сотни нм) интерфейсного слоя LSCF или LSC между электролитом и пористым катодом позволяет существенно увеличить плотность мощности твердооксидных топливных элементов как электролит-поддерживающей, так и анод-поддерживающей конструкции за счет увеличения эффективной площади межфазного контакта между электролитом и катодом, приводящего к уменьшению катодного поляризационного сопротивления.

11. Изготовлены и исследованы ТОТЭ с многослойной тонкопленочной структурой мембранно-электродного блока, сформированной на несущем NiO/YSZ аноде. Все слои структуры, включая NiO/YSZ функциональный анодный слой, двухслойный YSZ|GDC электролит и функциональный LSC катодный слой были сформированы методом магнетронного распыления. Полученные ТОТЭ продемонстрировали бóльшую плотность мощности по сравнению топливными элементами без функциональных слоев электродов. Полученные результаты демонстрируют возможность формирования всех слоев ТОТЭ на пористой несущей основе методом магнетронного распыления и могут быть использованы для изготовления других типов ТОТЭ, в которых в качестве несущей используется пористая металлическая или керамическая основы. Это особенно актуально для изготовления низкотемпературных ТОТЭ, которые, состоят из тонкопленочных слоев как электролита, так и обоих электродов.

12. Формирование тонкопленочного трехслойного LSC|GDC|LSC катода с толщиной слоев 50/50/50 нм на границе раздела «катод/электролит» повышает эффективность среднетемпературных ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции за счет уменьшения эквивалентного удельного сопротивления и катодного поляризационного сопротивления. При температуре  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  и ниже плотность мощности топливного элемента с многослойным тонкопленочным катодом примерно в два раза выше, чем у топливного элемента с обычным пористым LSC катодом.

13. Магнетронное осаждение тонкопленочного композитного катодного слоя LSC/GDC на границе «электролит/пористый катод» также позволяет улучшить характеристики среднетемпературных ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции. Оптимальным для получения максимальной плотности мощности и минимального омического сопротивления топливного элемента является формирование композитных катодных слоев LSC/GDC толщиной 300–600 нм с содержанием фазы LSC 40–53 об%. Обнаружено, что хотя степень кристалличности слоев LSC/GDC увеличивается в результате высокотемпературного отжига, это отрицательно сказывается на характеристиках ТОТЭ.

14. Продемонстрирована возможность использования метода магнетронного распыления для формирования тонкопленочного YSZ|GDC электролита ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции большой площади ( $100 \times 100 \text{ мм}^2$ ). С использованием метода реактивного дуального среднечастотного магнетронного распыления изготовлены единичные ТОТЭ со структурой NiO/YSZ|YSZ|GDC|LSCF/GDC размером  $100 \times 100 \text{ мм}^2$ . На основе единичных ТОТЭ с тонкопленочным электролитом созданы и испытаны прототипы батарей ТОТЭ с максимальной мощностью 39, 200 и 500 Вт при температуре  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ , работающие на смеси  $\text{H}_2 + \text{N}_2$  (топливо) и воздухе (окислитель).

15. Создана полупромышленная установка для нанесения тонкопленочного YSZ|GDC электролита на планарные аноды ТОТЭ размером  $100 \times 100 \text{ мм}^2$  методом реактивного дуального магнетронного распыления. С помощью данной установки изготовлены ТОТЭ со структурой NiO/YSZ|YSZ|GDC|LSC с высоким значением напряжения разомкнутой цепи и удельной мощности. На ее основе возможно создание установок с большей производительностью для изготовления полуэлементов ТОТЭ в промышленном масштабе.

## Заключение

В соответствии с поставленной целью и задачами в настоящей работе приведен цикл экспериментальных исследований по формированию тонкопленочных слоев твердооксидных топливных элементов методом магнетронного распыления.

Установлены фундаментальные закономерности формирования структуры, фазового состава и свойств оксидных слоев (композитных, однослойных и многослойных), формируемых в магнетронном разряде в среде реактивного газа с использованием различных типов электропитания (импульсный среднечастотный и импульсный сильноточный) и конфигураций распылительных систем (одиночная и дуальная). Установлены закономерности изменения структуры, фазового состава и свойств осажденных слоев от температуры отжига в воздушной атмосфере и атмосфере водорода (для анодных слоев). Исследованы зависимости электрохимических характеристик твердооксидных топливных элементов, преимущественно среднетемпературных с анод-поддерживающей конструкцией, от состава, количества, толщины и режимов осаждения слоев тонкопленочного электролита и электродов. Осуществлено масштабирование метода реактивного магнетронного осаждения электролита на образцы большой площади ( $100 \times 100$  мм<sup>2</sup>), изготовлены единичные ТОТЭ с тонкопленочным электролитом большой площади и батареи на их основе. Создана полупромышленная установка для нанесения двухслойного электролита на планарные аноды ТОТЭ большой площади.

Полученные результаты могут быть использованы для производства среднетемпературных твердооксидных топливных элементов анод-поддерживающей конструкции и батарей на их основе для энергоустановок, работающих на природном газе. Такие установки могут найти широкое применение в ПАО «Газпром» и Госкорпорации «Росатом». Первый прототип батареи твердооксидных топливных элементов анод-поддерживающей конструкции с электролитом, нанесенным по описанной в работе технологии, уже создан в ИФТТ РАН. Батарея продемонстрировала мощность 800 Вт и массогабаритные характеристики 860 Вт/л (158 Вт/кг) при рабочей температуре 769 °С (Приложение 2).

Таким образом, в диссертации изложены новые научно обоснованные технологические решения, касающиеся изготовления среднетемпературных ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции и батарей на их основе, которые вносят значительный вклад в развитие страны в области водородной энергетики — перспективной отрасли энергетики, основанной на использовании водорода или водородсодержащего топлива в качестве средства для хранения и производства электроэнергии и тесно связанной с четвертым энергетическим переходом в мировой экономике.

Автор выражает признательность и благодарность своему научному консультанту профессору, доктору физико-математических наук Кривоногову Валерию Павловичу, коллективу лаборатории прикладной электроники ИСЭ СО РАН, научным группам Ремнева Г.Е. (НИ ТПУ), Бредихина С.И. (ИФТТ РАН) и Никонова А.В. (ИЭФ УрО РАН) за оказанную помощь при выполнении диссертационной работы.

### Список сокращений и условных обозначений

- ВАХ - вольтамперная характеристика
- РЭМ - растровый электронный микроскоп
- ОКР - размер области когерентного рассеяния
- ЭПО - электронно-пучковая обработка
- АФС - анодный функциональный слой
- МРС - магнетронные распылительные системы
- ЭДС - энергодисперсионная спектроскопия
- КФС - катодный функциональный слой
- КПД - коэффициент полезного действия
- ТОТЭ – твердооксидный топливный элемент
- ТЭ – топливный элемент
- ТПТЭ - твердополимерный топливный элемент
- ЩТЭ - щелочной топливный элемент
- ФКТЭ - фосфорнокислый топливный элемент
- РКТЭ - расплав-карбонатный топливный элемент
- МТЭ - метанольный топливный элемент
- НРЦ - напряжение разомкнутой цепи
- YSZ - стабилизированный иттрием диоксид циркония
- LSM -  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$
- ASR - эквивалентное удельное сопротивление (area specific resistance) топливного элемента
- $\text{ASR}_{\text{эл}}$  - эквивалентное удельное сопротивление электролита
- ScSZ - оксид циркония, стабилизированный скандием
- GDC - оксид церия, допированный гадолинием ( $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-x}$ )
- SDC - оксид церия, допированный самарием ( $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ )
- LSCF -  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$
- ORR - реакция восстановления кислорода
- PVD - физическое газозофазное осаждение
- CVD - химическое газозофазное осаждение
- ALD - атомно-слоевое осаждение
- CSD - химическое осаждение растворов
- PLD - импульсное лазерное испарение
- ScCeSZ - оксид циркония, стабилизированный скандием и церием
- BNO -  $0,79\text{Bi}_2\text{O}_3-0,21\text{Nb}_2\text{O}_5$

LSGM -  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$

LSC -  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$

HiPIMS - сильноточное магнетронное распыление

SAED - дифракция электронов в выбранной области

BSFC -  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

PBFN -  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$

PNO-PCO -  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4\text{-Pr}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$

PSFN -  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$

## Список литературы

1. Медведев, Д.А. Высокотемпературные протонные электролиты на основе  $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$  со структурой перовскита: стратегии синтеза, оптимизация свойств и особенности применения: дис. док. хим. наук: 02.00.05 / Медведев Дмитрий Андреевич. – Екатеринбург, 2019. – 296 с.
2. Пикалова, Е.Ю. Твердые растворы на основе  $\text{CeO}_2$ : синтез, физико-химические свойства, применение: дис. канд. хим. наук: 02.00.04 / Пикалова Елена Юрьевна. – Екатеринбург, 2011. – 161 с.
3. Кузьмин, Антон Валериевич. Физико-химические свойства и структурные особенности цератов бария и стронция: дис. канд. хим. наук: 02.00.04 / Кузьмин Антон Валериевич. – Екатеринбург, 2010. – 139 с.
4. Никонов, А.В. Применение радиального магнитно-импульсного сжатия проводящих оболочек для формирования компонентов электрохимических устройств: дис. канд. тех. наук: 01.04.13 / Никонов Алексей Викторович. – Екатеринбург, 2010. – 99 с.
5. Бурмистров, И.Н. Особенности переноса заряда в материалах со смешанной электронно-ионной проводимостью: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Бурмистров Илья Николаевич. – Черноголовка, 2010. – 140 с.
6. Агарков, Д.А. Изучение взаимосвязи микроструктуры и процессов переноса заряда в композиционных электродах ТОТЭ планарной геометрии: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Агарков Дмитрий Александрович. – Черноголовка, 2016. – 171 с.
7. Pikalova, E.Y. Electrophoretic deposition in the solid oxide fuel cell technology: Fundamentals and recent advances / E.Y. Pikalova, E.G. Kalinina // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2019. – Vol. 116. – Article number 109440. – 23 p.
8. Калинина, Е.Г. Новые тенденции в развитии метода электрофоретического осаждения в технологии твердооксидных топливных элементов: теоретические подходы, экспериментальные решения и перспективы развития / Е.Г. Калинина, Е.Ю. Пикалова // Успехи химии. – 2019. – Т. 88. – № 12. – С. 1179–1219.
9. Erilin, I.S. Aerosol Deposition of Thin-film Single- and Bi-layered Solid Electrolytes for Intermediate Temperature Planar Solid Oxide Fuel Cells / I.S. Erilin, I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov, V.E. Pukha, D.V. Yalovenko, N.V. Lyskov, M.N. Levin, S.I. Bredikhin // ECS Transactions. – Vol. 103, No. 1. – P. 1695–1703.
10. Ширинкина, А.В., Формирование бездефектной пленки электролита твердооксидного топливного элемента методом реактивного магнетронного распыления  $\text{ZrY}$  мишени / А.В. Ширинкина, С.В. Работкин, А.А. Соловьев, Н.С. Сочугов, К.В. Оскомов // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2006. – Т. 9. – № 41. – С. 78–85.

11. Шипилова, А.В. Структура и свойства тонких пленок  $ZrO_2:Y_2O_3$ , формируемых методом магнетронного распыления: дис. канд. тех. наук: 01.04.07 / Шипилова Анна Викторовна. – Томск, 2018. – 180 с.
12. Бредихин, С.И. Стационарные энергетические установки с топливными элементами: материалы, технологии, рынки / С.И. Бредихин, А.Э. Голодницкий, О.А. Дрожжин, С. Я. Истомин, В.П. Ковалевский, С.П. Филиппов. – Москва: Энергопрогресс, 2017, No. 390 с.
13. Rimon, S.T.A. Proton exchange membrane fuel cells: advances in materials development, performance optimization, and future outlook / S.T.A. Rimon, M. Mourshed, Md.G. Kibria // *Energy Conversion and Management: X.* – 2025. – Vol. 27. – Article number 101102. – 51 p.
14. Ferriday, T.B. Alkaline fuel cell technology – A review / T.B. Ferriday, P.H. Middleton // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2021. – Vol. 46, No. 35. – P. 18489–18510.
15. Кривобоков, В.П. Электрохимия топливных элементов: учебное пособие / В.П. Кривобоков, Н.С. Сочугов, А.А. Соловьев. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 155 с.
16. Modeling, Design, Construction, and Operation of Power Generators with Solid Oxide Fuel Cells / Ed. J. Kupecki. – Springer Cham. – 2018. – 261 p.
17. Qasem, N.A.A. A Recent Comprehensive Review of Fuel Cells: History, Types, and Applications / N.A.A. Qasem, G.A.Q. Abdulrahman // *International Journal of Energy Research.* – 2024. – Vol. 2024. – Article number 7271748. – 36 p.
18. Агарков, Д.А. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) и энергоустановки на их основе / Д.А. Агарков, С.И. Бредихин // *Энергоэксперт.* – 2021. – № 3 (79). – С. 36–38.
19. Haile, S.M. Fuel cell materials and components / S.M. Haile // *Acta Materialia.* – 2003. – Vol. 51. – P. 5981–6000.
20. Sun, C. Recent anode advances in solid oxide fuel cells / C. Sun, U. Stimming // *Journal of Power Sources.* – 2007. – Vol. 171. – P. 247–260.
21. Wachsman, E.D. Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells / E.D. Wachsman, K.T. Lee // *Science.* – 2011. – Vol. 334, No. 6058. – P. 935–939.
22. Masaudi, Z. Recent Activities of Solid Oxide Fuel Cell Research in the 3D Printing Processes / Z. Masaudi, M.Z. Khan, A. Hussaini, H.A. Ishfa, R.H. Song, S.B. Lee, D.W. Joh, T.H. Lim // *Transactions of the Korean Hydrogen and New Energy Society.* – 2021. – Vol. 32, No. 1. – P. 11–40.
23. Ковалевский, В.П. Конструкции трубчатых твердооксидных топливных элементов / В.П. Ковалевский, В.Б. Аваков, И.К. Ландграф // *Труды Центрального научно-исследовательского института им. академика А.Н. Крылова.* – 2014. – № 81 (365). – С. 25–50.
24. Minh, N.Q. Ceramic fuel cells / N.Q. Minh // *Journal of the American Ceramic Society.* – 1993. – Vol. 76. – P. 563–588.

25. Агаркова, Е.А. Трехслойные мембраны для планарных твердооксидных топливных элементов электролит-поддерживающей конструкции: характеристики и применение / Е.А. Агаркова, Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, О.Ю. Задорожная, Д.В. Яловенко, Ю.К. Непочатов, С.И. Бредихин // *Электрохимия*. – 2020. – Т. 56. – № 2. – С. 141–148.
26. Fergus, J.W. Electrolytes for solid oxide fuel cells / J.W. Fergus // *Journal of Power Sources*. – 2006. – Vol. 162. – P. 30–40.
27. Harboe, S. Manufacturing cost model for planar 5 kWel SOFC stacks at Forschungszentrum Julich / S. Harboe, A. Schreiber, N. Margaritis, L. Blum, O. Guillon, N.H. Menzler // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol. 45. – P. 8015–8030.
28. Liu, Y. Development of nickel-based cermet anode materials in solid oxide fuel cells—Now and future / Y. Liu, Z. Shao, T. Mori, S.P. Jiang // *Materials Reports: Energy*. – 2021. – Vol. 1, No. 1. – Article number 100003. – 23 p.
29. Prakash, B.S. Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review / B.S. Prakash, S.S. Kumar, S.T. Aruna // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2014. – Vol. 36. – P. 149–179.
30. Kuterbekov, K.A. Classification of Solid Oxide Fuel Cells / K.A. Kuterbekov, A.V. Nikonov, K.Z. Bekmyrza, N.B. Pavzderin, A.M. Kabyshev, M.M. Kubenova, G.D. Kabdrakhimova, N. Aidarbekov // *Nanomaterials*. – 2022. – V. 12, No. 7. – Article number 1059. – 22 p.
31. Evans, A. Review on microfabricated micro-solid oxide fuel cell membranes / A. Evans, A. Bieberle-Hütter, J.L.M. Rupp, L.J. Gauckler // *Journal of Power Sources*. – 2009. – Vol. 194, No. 1. – P. 119–129.
32. Tucker, M.C. Progress in metal-supported solid oxide electrolysis cells: A review / M.C. Tucker // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol. 45. – P. 24203–24218.
33. Kuterbekov, K.A. Classification of solid oxide fuel cells / K.A. Kuterbekov, K.Zh. Bekmyrza, A.M. Kabyshev, M.M. Kubenova, G.D. Kabdrakhimova, N. Aidarbekov, A.V. Nikonov, N.B. Pavzderin // *Nanomaterials*. – 2022. – T. 12. – No. 7. – Article number 1059.
34. Zhang, W. Progress in proton-conducting oxides as electrolytes for low-temperature solid oxide fuel cells: From materials to devices / W. Zhang, Y.H. Hu // *Energy Science and Engineering*. – 2021. – Vol. 9. – P. 984–1011.
35. Azad, A.K. Improved mechanical strength, proton conductivity and power density in an ‘all-protonic’ ceramic fuel cell at intermediate temperature / A.K. Azad, A.M. Abdalla, A. Afif, A. Azad, S. Afroze, A.C. Idris, J.-Y. Park, M. Saqib, N. Radenahmad, S. Hossain, I.B. Elius, Md. Al-Mamun, J. Zaini, A. Al-Hinai, Md. Sumon Reza, J.T.S. Irvine // *Scientific Reports*. – 2021. – Vol. 11. – Article number 19382. – 9 p.

36. Shri Prakash, B. Electrolyte bi-layering strategy to improve the performance of an intermediate temperature solid oxide fuel cell: A review / B. Shri Prakash, R. Pavitra, S. Senthil Kumar, S.T. Aruna // *Journal of Power Sources*. – 2018. – Vol. 381. – P. 136–155.

37. López-Robledo, M.J. Electrochemical performance of intermediate temperature micro-tubular solid oxide fuel cells using porous ceria barrier layers / M.J. López-Robledo, M.A. Laguna-Bercero, J. Silva, V.M. Orera, A. Larrea // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41, No. 6. – P. 7651–7660.

38. Hu, S. A review of electrophoretic deposition of metal oxides and its application in solid oxide fuel cells / S. Hu, W. Li, H. Finklea, X. Liu // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2020. – Vol. 276. – Article number 102102. – 15 p.

39. Zhang, J. Comparison of solid oxide fuel cell (SOFC) electrolyte materials for operation at 500°C / J. Zhang, C. Lenser, N.H. Menzler, O. Guillon // *Solid State Ionics*. – 2020. – Vol. 344. – Article number 115138. – 10 p.

40. 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. Buchkremer, D. Stöver // *Journal of Power Sources*. – 2012. – Vol. 205. – P. 157–163.

41. Joo, J.H. Electrical conductivity of YSZ film grown by pulsed laser deposition / J.H. Joo, G.M. Choi // *Solid State Ionics*. – 2006. – Vol. 177, No. 11. – P. 1053–1057.

42. Baek, J.D. A silicon-based nanothin film solid oxide fuel cell array with edge reinforced support for enhanced thermal mechanical stability / J.D. Baek, C.C. Yu, P.C. Su // *Nano Letters*. – 2016. – Vol. 16. – P. 2413–2417.

43. Сальников, В.В. Изучение особенностей транспортных свойств электролитов на основе  $\text{CeO}_2$  методами рамановской и импедансной спектроскопии / В.В. Сальников, Е.Ю. Пикалова // *Физика твердого тела*. – 2015. – Т. 57. – № 10. – С. 1895–1903.

44. Constantin, G. Efficiency of a dense thin CGO buffer layer for solid oxide fuel cell operating at intermediate temperature / G. Constantin, C. Rossignol, P. Briois, A. Billard, L. Dessemond, E. Djurado // *Solid State Ionics*. – 2013. – Vol. 249–250. – P. 98–104.

45. Morales, M. A review of doped lanthanum gallates as electrolytes for intermediate temperature solid oxides fuel cells: From materials processing to electrical and thermo-mechanical properties / M. Morales, J.J. Roa, J. Tartaj, M. Segarra // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2016. – Vol. 36, No. 1. – P. 1–16.

46. Калева, Г.М. Модифицированная ионопроводящая керамика на основе галлата лантана: синтез, структура и свойства / Г.М. Калева, Е.Д. Политова, А.В. Мосунов, Н.В. Садовская // *Журнал физической химии*. – 2018. – Т. 92. – № 6. – С. 953–959.

47. Arifin, N.A. Characteristic and challenges of scandia stabilized zirconia as solid oxide fuel cell material – In depth review / N.A. Arifin, A.A. Afifi, A. Samreen, R.S.R.M. Hafriz, A. Muchtar // *Solid State Ionics*. – 2023. – Vol. 399. – Article number 116302.
48. Shuk, P. Oxide ion conducting solid electrolytes based on  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  / P. Shuk, H.-D. Wiemhofer, U. Guth, W. Gopel, M. Greenblatt // *Solid State Ionics*. – 1996. – Vol. 89. – P. 179–196.
49. Sato, K. Novel co-precipitation derived nanostructured LSM-YSZ cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells / K. Sato, T. Kinoshita, H. Abe, M. Naito // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2009. – Vol. 117, No. 1371. – P. 1186–1190.
50. Jacobson, A.J. Materials for solid oxide fuel cells / A.J. Jacobson // *Chemistry of Materials*. – 2010. – Vol. 22. – P. 660–674.
51. Kim, J. Composite cathodes composed of  $\text{NdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  and  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / J. Kim, W. Seo, J. Shin, M. Liu, G. Kim // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – Vol. 1, No. 3. – P. 515–519.
52. Никонов, А.В. Влияние плотного слоя с ион-электронной проводимостью на характеристики катода ТОТЭ / А.В. Никонов, И.В. Семенова, Н.Б. Павздерин, В.Р. Хрустов, Л.В. Ермакова // *Электрохимия*. – 2022. – Т. 58, № 6. – С. 282–294.
53. *Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications* / edited by L. Pan, G. Zhu. – 2016. – 650 p. – DOI: [10.5772/60469]. – Режим доступа: <https://www.intechopen.com/books/5063> (дата обращения: 20.03.2025).
54. Mehranjani, A.S. Low-temperature co-sintering for fabrication of zirconia/ceria bi-layer electrolyte via tape casting using a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sintering aid / A.S. Mehranjani, D.J. Cumming, D.C. Sinclair, R.H. Rothman // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – Vol. 37. – P. 3981–3993.
55. Park, T. Effect of the thickness of sputtered gadolinia-doped ceria as a cathodic interlayer in solid oxide fuel cells / T. Park, Y.H. Lee, G.Y. Cho, S. Ji, J. Park, I. Chang, S.W. Cha // *Thin Solid Films*. – 2015. – Vol. 584. – P. 120–124.
56. Fan, Z. Thickness effects of yttria-doped ceria interlayers on solid oxide fuel cells / Z. Fan, J. An, A. Iancu, F.B. Prinz // *Journal of Power Sources*. – 2012. – Vol. 218. – P. 187–191.
57. Chan, S. A simple bilayer electrolyte model for solid oxide fuel cells / S. Chan // *Solid State Ionics*. – 2003. – Vol. 158. – P. 29–43.
58. Dunyushkina, L. Solid Oxide Fuel Cells with a Thin Film Electrolyte: A Review on Manufacturing Technologies and Electrochemical Characteristics / L. Dunyushkina // *Electrochemical Materials and Technologies*. – 2022. – Vol. 1. – Article number 20221006. – 28 p.
59. Jaeger, R.C. Film deposition / R.C. Jaeger // *Introduction to microelectronic fabrication*. – 2nd ed. – Upper Saddle River: Prentice Hall, 2002. – 316 p.

60. Kuzmichev, A. Evaporators with induction heating and their applications / A. Kuzmichev, L. Tsybulsky // *Advances in induction and microwave heating of mineral and organic materials* / ed. S. Grundas. – InTech, 2011. – 766 p.
61. Laukaitis, G. Morphology and growth of e-beam deposited YSZ thin films / G. Laukaitis, J. Dudonis, D. Milcius // *Vacuum*. – 2007. – Vol. 81. – P. 1288–1291.
62. Laukaitis, G. Microstructure and surface morphology of YSZ thin films deposited by e-beam technique / G. Laukaitis, J. Dudonis, D. Milcius // *Applied Surface Science*. – 2008. – Vol. 254. – P. 2980–2987.
63. He, X. Electron beam physical vapor deposition of YSZ electrolyte coatings for SOFCs / X. He, B. Meng, Y. Sun, B. Liu, M. Li // *Applied Surface Science*. – 2008. – Vol. 254. – P. 7159–7164.
64. Yang, S. The properties of Co- and Fe-doped GDC for low-temperature processing of solid oxide fuel cell by electron-beam evaporation / S. Yang, K. Kim, H. Choi // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2013. – Vol. 8. – P. 5794–5799.
65. Vero J.C.D. Sr and Zr transport in PLD-grown Gd-doped ceria interlayers / J.C.D. Vero, K. Develos-Bagarinao, H. Matsuda, H. Kishimoto, T. Ishiyama, K. Yamaji, T. Horita, H. Yokokawa // *Solid State Ionics*. – 2018. – V. 314. – P. 165–171.
66. Chen, Y.J. Investigation of YSZ thin films on silicon wafer and NiO/YSZ deposited by ion beam sputtering deposition (IBSD) / Y.J. Chen, W.C. Wei // *Key Engineering Materials*. – 2007. – Vol. 336–338. – P. 1788–1790.
67. Sønderby, S. Reactive magnetron sputtering of uniform yttria-stabilized zirconia coatings in an industrial setup / S. Sønderby, A.J. Nielsen, B.H. Christensen, K.P. Almqvist, J. Lu, J. Jensen, L.P. Nielsen, P. Eklund // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – Vol. 206. – P. 4126–4131.
68. Kuo, Y.L. Sputter-deposited 20 mol% gadolinia-doped ceria films on 8 mol% yttria-stabilized zirconia tapes for improved electrochemical performance / Y.L. Kuo, S.E. Lin, W.C.J. Wei, Y.M. Su // *Thin Solid Films*. – 2016. – Vol. 618. – P. 202–206.
69. Coddet, P. Multistep magnetron sputtering process and in-situ heat treatment to manufacture thick, fully oxidized and well crystallized YSZ films / P. Coddet, A. Caillard, J. Vulliet, C. Richard, A.L. Thomann // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – Vol. 349. – P. 133–143.
70. Bobrenok, O.F. Solid oxide fuel cells with film electrolytes prepared by chemical vapor deposition / O.F. Bobrenok, M.R. Predtechenskii // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2010. – Vol. 46, No. 7. – P. 798–804.
71. Hou, X. Processing and applications of aerosol-assisted chemical vapor deposition / X. Hou, K.-L. Choy // *Chemical Vapor Deposition*. – 2006. – Vol. 12. – P. 583–596.
72. Perednis, D. Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells [Dissertation]. Zurich (Switzerland); 2003. 166 p.

73. Vervaele, M. Development of a new direct liquid injection system for nanoparticle deposition by chemical vapor deposition using nanoparticle solutions / M. Vervaele, B.D. Roo, O. Deschaume, M. Rajala, H. Guillon, M. Sousa, C. Bartic, C.V. Haesendonck, J.W. Seo, J.P. Locquet // *Review of Scientific Instruments*. – 2016. – Vol. 87. – Article number 025101. – 7 p.
74. Suntola, T. Atomic Layer Epitaxy / T. Suntola // *Handbook of Crystal Growth: in 3 vols.* / ed. by D.T.J. Hurle. – Amsterdam: Elsevier, 1994. – Vol. 3. – P. 601–663.
75. Nishizawa, J. Molecular layer epitaxy / J. Nishizawa, H. Abe, T. Kurabayashi // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1985. – Vol. 132. – P. 1197–1200.
76. Schwartz, R.W. Chemical solution deposition of perovskite thin films / R.W. Schwartz // *Chemistry of Materials*. – 1997. – Vol. 9. – P. 2325–2340.
77. Oh, E.O. Thin film yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolyte fabricated by a novel chemical solution deposition (CSD) process for solid oxide fuel cells (SOFCs) / E.O. Oh, C.M. Whang, H.J. Hwang, Y.R. Lee // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. – 2012. – Vol. 7, No. 5. – P. 554–558.
78. Gadea, C. Aqueous metal–organic solutions for YSZ thin film inkjet deposition / C. Gadea, Q. Hanniet, A. Lesch, D. Marani // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2017. – Vol. 5. – P. 6021–6029.
79. Dunyushkina, L.A. Influence of modification of chemical solution deposition on morphology and conductivity of  $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  films / L.A. Dunyushkina, A.S. Khaliullina, V.M. Kuimov, D.A. Osinkin, B.D. Antonov, A.A. Pankratov // *Solid State Ionics*. – 2019. – Vol. 329. – P. 1–7.
80. Zhou, J. Aqueous tape casting technique for the fabrication of  $\text{Sc}_{0.1}\text{Ce}_{0.01}\text{Zr}_{0.89}\text{O}_{2+\Delta}$  ceramic for electrolyte-supported solid oxide fuel cell / J. Zhou, L. Zhang, C. Liu, J. Pu, Q. Liu, C. Zhang, S.H. Chan // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44. – P. 21110–21114.
81. Goulart, C. Critical analysis of aqueous tape casting, sintering, and characterization of planar yttria-stabilized zirconia electrolytes for SOFC / C. Goulart, D. de Souza // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2017. – Vol. 14. – P. 413–423.
82. Agarkova, E.A. Three-layered membranes for planar solid oxide fuel cells of the electrolyte-supported design: characteristics and applications / E.A. Agarkova, D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, O.Y. Zadorozhnay, D.V. Yalovenko, Yu.K. Nepochatov, S.I. Bredikhin // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2020. – Vol. 56, No. 2. – P. 132–138.
83. Kwon, Y. Fabrication of electrolyte-supported solid oxide fuel cells using a tape casting process / Y. Kwon, Y. Han // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2020. – Vol. 128, No. 6. – P. 310–316.
84. Somalu, M.R. Screen-printing inks for the fabrication of solid oxide fuel cell films: a review / M.R. Somalu, A. Muchtar, W.R.W. Daud, N.P. Brandon // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – Vol. 75. – P. 426–439.

85. Onbilgin, S. Comparison of electrolyte fabrication techniques on the performance of anode supported solid oxide fuel cells / S. Onbilgin, B. Timurkutluk, C. Timurkutluk, S. Celik // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol. 45, No. 60. – P. 35162–35170.

86. Ried, P. Processing of YSZ screen printing pastes and the characterization of the electrolyte layers for anode supported SOFC / P. Ried, C. Lorenz, A. Bronstrup, T. Graule, N.H. Menzler, W. Sitte, P. Holtappels // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2008. – Vol. 28. – P. 1801–1808.

87. Ishihara, T. Electrophoretic deposition of  $Y_2O_3$ -stabilized  $ZrO_2$  electrolyte films in solid oxide fuel cells / T. Ishihara, K. Sato, Y. Takita // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1996. – Vol. 79, No. 4. – P. 913–919.

88. Sarkar, P. Zirconia-alumina functionally-graded composites by electrophoretic deposition techniques / P. Sarkar, X. Huang, P. S. Nicholson // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1993. – Vol. 76, No. 4. – P. 1055–1056.

89. Meepho, M. Preparation of NiO-YSZ substrate for electrophoretic deposition of thin YSZ film / M. Meepho, D. Wattanasiriwech, S. Wattanasiriwech, P. Aungkavattana // *Energy Procedia*. – 2013. – Vol. 34. – P. 714–720.

90. Kalinina, E. Challenges of formation of thin-film solid electrolyte layers on non-conductive substrates by electrophoretic deposition / E. Kalinina, E. Pikalova, L. Ermakova, N. Bogdanovich // *Coatings*. – 2021. – Vol. 11. – Article number 805. – 21 p.

91. Pikalova, E.Y. Electrophoretic deposition in the solid oxide fuel cell technology fundamentals and recent advances / E.Y. Pikalova, E.G. Kalinina // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2019. – Vol. 116, No. 1. – Article number 109440. – 23 p.

92. Stöver, D. Plasma-sprayed components for SOFC applications / D. Stöver, D. Hathiramani, R. Vaßen, R. J. Damani // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 201. – P. 2002–2005.

93. Christen, H.M. Recent advances in pulsed-laser deposition of complex oxides / H.M. Christen, G. Eres // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2008. – Vol. 20. – Article number 264005. – 16 p.

94. Aziz, M.J. Film growth mechanisms in pulsed laser deposition / M.J. Aziz // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. – 2008. – Vol. 93. – P. 579–587.

95. Ishihara, T. Intermediate temperature solid oxide fuel cells using  $LaGaO_3$  based oxide film deposited by PLD method / T. Ishihara, H. Eto, J. Yan // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – Vol. 36. – P. 1862–1867.

96. Noh, H.-S. Suppression of Ni agglomeration in PLD fabricated Ni-YSZ composite for surface modification of SOFC anode / H.-S. Noh, J.-W. Son, H. Lee, H.-I. Ji, J.-H. Lee, H.-W. Lee // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2010. – Vol. 30. – P. 3415–3423.

97. Tsukui, S. Growth of thin film electrodes of SOFC by PLD method / S. Tsukui, M. Otani, K. Yoshida, K. Sagara, T. Oka // *ECS Transactions*. – 2007. – Vol. 7. – P. 881–885.

98. Zakaria, Z. A review of solid oxide fuel cell component fabrication methods toward lowering temperature / Z. Zakaria, Z. Awang Mat, S.H. Abu Hassan, Y. Boon Kar // *International Journal of Energy Research*. – 2020. – Vol. 44. – P. 594–611.
99. Wang, B. Recent progress in high-performance photo-detectors enabled by the pulsed laser deposition technology / B. Wang, Z. Bin Zhang, S.P. Zhong, Z.Q. Zheng, P. Xu, H. Zhang // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2020. – Vol. 8. – P. 4988–5014.
100. Blank, D.H.A. Pulsed laser deposition in Twente: from research tool towards industrial deposition / D.H.A. Blank, M. Dekkers, G. Rijnders // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2014. – Vol. 47. – Article number 034006. – 8 p.
101. Xu, M. Advances in ceramic thin films fabricated by pulsed laser deposition for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / M. Xu, J. Yu, Y. Song, R. Ran, W. Wang, Z. Shao // *Energy Fuel*. – 2020. – Vol. 34. – P. 10568–10582.
102. Bakan, E. High-temperature materials for power generation in gas turbines / E. Bakan, D.E. Mack, G. Mauer, R. Vaßen, J. Lamon, N.P. Padture // *Advanced Ceramics for Energy Conversion and Storage* / ed. by Elsevier. – 2020. – P. 3–62.
103. Liang, F. A review of thin film electrolytes fabricated by physical vapor deposition for solid oxide fuel cells / F. Liang, J. Yang, Y. Zhao, Y. Zhou, Z. Yan, J. He, Q. Yuan, J. Wu, P. Liu, Z. Zhong, M. Han // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2022. – Vol. 47, No. 87. – P. 36926–36952.
104. Suh, J.H. Interfacial structure and crystallinity of YSZ thin films grown by ion beam sputtering for MFIS-FRAM / J.H. Suh, H.S. Kim, C.G. Park // *2006 IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference*. – Gyeongju, 2006. – P. 702–703.
105. Блейхер, Г.А. Эрозия поверхности твердого тела под действием мощных пучков заряженных частиц / Блейхер Г.А., Кривобоков В.П. – Новосибирск: Наука, 2014. – 248 с. ISBN 978-5-02-019252-2.
106. Блейхер, Г.А. Анализ возможностей магнетронных распылительных систем для высокоскоростного осаждения функциональных покрытий / Г.А. Блейхер, В.П. Кривобоков, А.В. Юрьева // *Известия вузов. Физика*. – 2014. – Т. 57, № 10-3. – С. 104–108.
107. Кривобоков, В.П. Плазменные покрытия (методы и оборудование): учебное пособие / В.П. Кривобоков, Н.С. Сочугов, А.А. Соловьёв // – Томск: Изд-во Томского политехнического ун-та, 2008. – 103 с. ISBN 5-98298-192-3.
108. Ji, S. Doped ceria anode interlayer for low-temperature solid oxide fuel cells with nanothin electrolyte / S. Ji, Y.H. Lee, T. Park, G.Y. Cho, S. Noh, Y. Lee, M. Kim, S. Ha, J. An, S.W. Cha // *Thin Solid Films*. – 2015. – Vol. 591. – P. 250–254.

109. Ji, S. On the reduced electrical conductivity of radio-frequency sputtered doped ceria thin film by elevating the substrate temperature / S. Ji, J. An, D.Y. Jang, Y. Jee, J.H. Shim, S.W. Cha // *Current Applied Physics*. – 2016. – Vol. 16. – P. 324–328.

110. 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. – P. 202–206.

111. Johnson, A.C. An experimental investigation into micro-fabricated solid oxide fuel cells with ultra-thin  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  cathodes and yttria-doped zirconia electrolyte films / A.C. Johnson, B.-K. Lai, H. Xiong, S. Ramanathan // *Journal of Power Sources*. – 2009. – Vol. 186. – P. 252–260.

112. Lai, B.-K. Ultra-thin nanocrystalline lanthanum strontium cobalt ferrite ( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ ) films synthesis by RF-sputtering and temperature-dependent conductivity studies / B.-K. Lai, A.C. Johnson, H. Xiong, S. Ramanathan // *Journal of Power Sources*. – 2009. – Vol. 186. – P. 115–122.

113. Musil, J. Magnetron discharges for thin films plasma processing / J. Musil, J. Vlcek, P. Baroch // *Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques* / ed. by Elsevier. – 2006. – P. 67–110.

114. Берлин Е.В., Сейдман Л.А. Получение тонких пленок реактивным магнетронным распылением. – 2-е изд., испр. и доп. – М. : URSS : Ленанд, 2022. – 316 с.

115. Yang, Y. A review on the preparation of thin-film YSZ electrolyte of SOFCs by magnetron sputtering technology / Y. Yang, Y. Zhang, M. Yan // *Separation and Purification Technology*. – 2022. – Vol. 298. – Article number 121627. – 23 p.

116. Lim, Y. Influence of deposition temperature on the microstructure of thin-film electrolyte for SOFCs with a nanoporous AAO support structure / Y. Lim, S. Hong, J. Bae, H. Yang, Y.-B. Kim // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – Vol. 42. – P. 10199–10207.

117. Jiang, J. Fabrication of epitaxial zirconia and ceria thin films with arbitrary dopant and host atom composition / J. Jiang, W. Shen, J. L. Hertz // *Thin Solid Films*. – 2012. – Vol. 522. – P. 66–70.

118. Hong, S. Microstructure-controlled deposition of yttria-stabilized zirconia electrolyte for low temperature solid oxide fuel cell performance stability enhancement / S. Hong, H. Yang, Y. Lim, Y.-B. Kim // *Thin Solid Films*. – 2016. – Vol. 618. – P. 207–212.

119. 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 Cell*. – 2013. – Vol. 13. – P. 279–288.

120. Sproul, W.D. Control of reactive sputtering processes / W.D. Sproul, D.J. Christie, D.C. Carter // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol. 491. – P. 1–17.

121. Lin, J. Development of thermal barrier coatings using reactive pulsed dc magnetron sputtering for thermal protection of titanium alloys / J. Lin, T.C. Stinnett // *Surface and Coatings Technology*. – 2020. – Vol. 403. – Article number 126377. – 11 p.

122. Pan, Y. A review on the application of magnetron sputtering technologies for solid oxide fuel cell in reduction of the operating temperature / Y. Pan, J. Wang, Z. Lu, R. Wang, Z. Xu // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2024. – Vol. 50, Part C. – P. 1179–1193.

123. Sillassen, M. Concentration-dependent ionic conductivity and thermal stability of magnetron-sputtered nanocrystalline scandia-stabilized zirconia / M. Sillassen, P. Eklund, N. Pryds, N. Bonanos, J. Bøttiger // *Solid State Ionics*. – 2010. – Vol. 181. – P. 1140–1145.

124. Lee, D.-S. Characterization of ZrO<sub>2</sub> co-doped with Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> electrolyte for the application of intermediate temperature SOFCs / D.-S. Lee, W. Kim, S. Choi, J. Kim, H.-W. Lee, J.-H. Lee // *Solid State Ionics*. – 2005. – Vol. 176. – P. 33–39.

125. Kim, S.W. Electrical conductivity of Gd-doped ceria film at low temperatures (300–500°C) / S.W. Kim, Y. Lee, G.M. Choi // *Solid State Ionics*. – 2014. – Vol. 262. – P. 411–415.

126. Gao, Z. A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells / Z. Gao, L.V. Mogni, E.C. Miller, J.G. Railsback, S.A. Barnett // *Energy and Environmental Science*. – 2016. – Vol. 9. – P. 1602–1644.

127. Wang, S.-F. Solid oxide fuel cells with (La,Sr)(Ga,Mg)O<sub>3-δ</sub> electrolyte film deposited by radio-frequency magnetron sputtering / S.-F. Wang, H.-C. Lu, Y.-F. Hsu, Y.-X. Hu // *Journal of Power Sources*. – 2015. – Vol. 281. – P. 258–264.

128. Liu, Y.-X. Solid oxide fuel cells incorporating doped lanthanum gallate films deposited by radio-frequency magnetron sputtering at various Ar/O<sub>2</sub> ratios and annealing conditions / Y.-X. Liu, S.-F. Wang, Y.-F. Hsu, W.-Y. Yeh // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – Vol. 344. – P. 507–513.

129. Wang, S.-F. Solid oxide fuel cells with YSZ-BNO bilayer electrolyte film deposited by magnetron sputtering / S.-F. Wang, Y.-F. Hsu, Y.-C. Huang, W.-C. Wei // *Ceramics International*. – 2011. – Vol. 37. – P. 2095–2100.

130. Solovyev, A.A. Magnetron deposition of yttria-stabilised zirconia electrolyte for solid oxide fuel cells / A.A. Solovyev, A.V. Shipilova, S.V. Rabotkin, I.V. Ionov, E.A. Smolyanskiy // *Eurasian Journal of Physics and Functional Materials*. – 2018. – Vol. 2, No. 3. – P. 206–218.

131. dos Santos-Gómez, L. Recent progress in nanostructured electrodes for solid oxide fuel cells deposited by spray pyrolysis / L. dos Santos-Gómez, J. Zamudio-García, J.M. Porras-Vázquez, E.R. Losilla, D. Marrero-López // *Journal of Power Sources*. – 2021. – Vol. 507. – Article number 230277. – 21 p.

132. Ципис, Е.В. Формирование и электрохимическая активность наноструктурированных анодов твердооксидных топливных элементов в водородсодержащих атмосферах / Е.В. Ципис,

И.Н. Бурмистров, Д.А. Агарков, Д.В. Матвеев, В.В. Хартон, С.И. Бредихин // *Российские нанотехнологии*. – 2020. – Т. 15. – № 3. – С. 368–375.

133. Lee, S. A nanoporous substrate-based low temperature solid oxide fuel cell using a thin film Ni anode / S. Lee, G.Y. Cho, T. Park, Y.H. Lee, W. Yu, Y. Lee, I. Chang, S.W. Cha // *Thin Solid Films*. – 2018. – Vol. 666. – P. 177–181.

134. Tarragó, D.P. Deposition of nanostructured LSM perovskite thin film on dense YSZ substrate by airbrushed solution combustion (ASC) for application in SOFC cathodes / D.P. Tarragó, B. Moreno, E. Chinarro, C.F. Malfatti, V.C. de Sousa // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol. 45. – P. 11749–11760.

135. Lee, J.-W. Preparation of dense and uniform  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) films for fundamental studies of SOFC cathodes / J.-W. Lee, Z. Liu, L. Yang, H. Abernathy, S.-H. Choi, H.-E. Kim, M. Liu // *Journal of Power Sources*. – 2009. – Vol. 190. – P. 307–310.

136. Garcia-Garcia, F.J. Porous, robust highly conducting Ni-YSZ thin film anodes prepared by magnetron sputtering at oblique angles for application as anodes and buffer layers in solid oxide fuel cells / F.J. Garcia-Garcia, F. Yubero, A.R. González-Elipe, S.P. Balomenou, D. Tsiplakides, I. Petrakopoulou, R.M. Lambert // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – Vol. 40. – P. 7382–7387.

137. Ryu, S. A self-crystallized nanofibrous Ni-GDC anode by magnetron sputtering for low-temperature solid oxide fuel cells / S. Ryu, J. Hwang, W. Jeong, W. Yu, S. Lee, K. Kim, C. Zheng, Y.H. Lee, S.W. Cha // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2023. – Vol. 15. – P. 11845–11852.

138. Yamaguchi, T. Effect of nanostructured anode functional layer thickness on the solid-oxide fuel cell performance in the intermediate temperature / T. Yamaguchi, H. Sumi, K. Hamamoto, T. Suzuki, Y. Fujishiro, J.D. Carter, S.A. Barnett // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – Vol. 39. – P. 19731–19736.

139. Lee, Y. Nickel-based bilayer thin-film anodes for low-temperature solid oxide fuel cells / Y. Lee, J. Park, W. Yu, W.H. Tanveer, Y.H. Lee, G.Y. Cho, T. Park, C. Zheng, W. Lee, S.W. Cha // *Energy*. – 2018. – Vol. 161. – P. 1133–1138.

140. Yu, W. Low-temperature, high-performance thin-film solid oxide fuel cells with tailored nano-column structures of a sputtered Ni anode / W. Yu, Y. Lim, S. Lee, A. Pandiyan, G.Y. Cho, S.W. Cha // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2020. – Vol. 8. – P. 21668–21679.

141. Baharuddin, N.A. Effects of sintering temperature on the structural and electrochemical properties of  $\text{SrFe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite cathode / N.A. Baharuddin, A. Muchtar, M.R. Somalu, M. Anwar, M.A.S.A.K.A. Hameed, J. Mah // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2018. – Vol. 15. – P. 338–348.

142. Ding, J. Slip casting combined with colloidal spray coating in fabrication of tubular anode-supported solid oxide fuel cells / J. Ding, J. Liu, W. Yuan, Y. Zhang // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2008. – Vol. 28. – P. 3113–3117.

143. Wu, W. Influence of deposition temperature of GDC interlayer deposited by RF magnetron sputtering on anode-supported SOFC / W. Wu, X. Wang, Z. Liu, Z. Zhao, D. Ou, B. Tu, M. Cheng // *Fuel Cell*. – 2014. – Vol. 14. – P. 171–176.

144. Lee, M.S. Effect of Ni–GDC anode thickness by Co-sputtering on the high-performance thin film solid oxide fuel cells on a nanoporous substrate for low-temperature operation / M.S. Lee, Y.J. Kim, J. Hwang, I. Choi, W. Yu, Y.H. Lee, J.W. Lee, C. Zheng, S.W. Cha // *Journal of Power Sources*. – 2023. – Vol. 555. – Article number 232376.

145. Ji, S. Application of dense nano-thin platinum films for low-temperature solid oxide fuel cells by atomic layer deposition / S. Ji, I. Chang, G.Y. Cho, Y.H. Lee, J.H. Shim, S.W. Cha // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – Vol. 39. – P. 12402–12408.

146. Zhu, W.Z. A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells / W.Z. Zhu, S.C. Deevi // *Materials Science and Engineering*. – 2003. – Vol. 362. – P. 228–239.

147. Zhang, J. Advanced materials for thin-film solid oxide fuel cells: recent progress and challenges in boosting the device performance at low temperatures / J. Zhang, S. Ricote, P.V. Hendriksen, Y. Chen // *Advanced Functional Materials*. – 2022. – Vol. 32. – Article number 2111205. – 22 p.

148. Solovyev, A.A. Structural features of the magnetron sputtered CuO/GDC anodes for solid oxide fuel cells / A.A. Solovyev, I.V. Ionov, V.A. Semenov, A.V. Shipilova, S.V. Rabotkin // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – Vol. 1393. – Article number 012140. – 7 p.

149. Lee, M.S. Nanoporous nickel thin film anode optimization for low-temperature solid oxide fuel cells / M.S. Lee, S. Lee, W. Jeong, S. Ryu, W. Yu, Y.H. Lee, G.Y. Cho, S.W. Cha // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – Vol. 46. – P. 36445–36453.

150. Cho, G.Y. Multi-component nano-composite electrode for SOFCs via thin film technique / G.Y. Cho, Y.H. Lee, S.W. Cha // *Renewable Energy*. – 2014. – Vol. 65. – P. 130–136.

151. Yang, B.C. Pt-SDC alloy anode for methanol fueled low temperature solid oxide fuel cell / B.C. Yang, S.E. Jo, T. Kim, G. Park, D. Go, T.M. Gür, J. An // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – Vol. 921. – Article number 166078.

152. Kim, T. Reactive sputtered Ni-SDC cermet alloy anode for low-temperature solid oxide fuel cell / T. Kim, H.J. Kim, D. Go, J.W. Shin, B.C. Yang, G.Y. Cho, T.M. Gür, J. An // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – Vol. 924. – Article number 166332.

153. Rezugina, E. Ni-YSZ films deposited by reactive magnetron sputtering for SOFC applications / E. Rezugina, A.L. Thomann, H. Hidalgo, P. Brault, V. Dolique, Y. Tessier // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – Vol. 204. – P. 2376–2380.
154. Solovyev, A.A. Magnetron deposition of anode functional layers for solid oxide fuel cells / A.A. Solovyev, I.V. Ionov, A.V. Shipilova, V.A. Semenov, E.A. Smolyanskiy // *Chemical Problems*. – 2019. – Vol. 2, No. 17. – P. 252–266.
155. Dhongde, V. Radio-frequency magnetron sputtered thin-film  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite electrodes for intermediate temperature symmetric solid oxide fuel cell (IT-SSOFC) / V. Dhongde, A. Singh, J. Kala, U. Anjum, M.A. Haider, S. Basu // *Materials Reports: Energy*. – 2022. – Vol. 2. – Article number 100095. – 11 p.
156. Laffez, P. Growth of polycrystalline  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  thin films for intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode by radio frequency magnetron co-sputtering / P. Laffez, Q. Simon, Y. Kikuchi, R. Retoux, F. Giovannelli, A. Yamamoto // *Thin Solid Films*. – 2020. – Vol. 693. – Article number 137705.
157. Kariya, T. Low temperature operation of solid oxide fuel cells (SOFCs) with proton conductive electrolyte deposited on Pd foil substrates / T. Kariya, H. Tanaka, K. Uchiyama, T. Hirono, T. Kuse, M. Henmi, M. Hirose, I. Kimura, K. Suu, H. Funakubo // *Science of Advanced Materials*. – 2017. – Vol. 9. – P. 1797–1800.
158. Fondard, J. Effect of total pressure on  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  coatings deposited by reactive magnetron sputtering using plasma emission monitoring / J. Fondard, A. Billard, G. Bertrand, S. Fourcade, P. Batocchi, F. Mauvy, P. Briois // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – Vol. 295. – P. 29–36.
159. Fondard, J. Synthesis and characterization of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  coatings deposited by reactive magnetron sputtering using plasma emission monitoring / J. Fondard, A. Billard, G. Bertrand, P. Briois // *Solid State Ionics*. – 2014. – Vol. 265. – P. 73–79.
160. Chang, I. Characterization of porous Pt films deposited via sputtering / I. Chang, S. Woo, M.H. Lee, J.H. Shim, Y. Piao, S.W. Cha // *Applied Surface Science*. – 2013. – Vol. 282. – P. 463–466.
161. Wang, X. Thermal stabilities of nanoporous metallic electrodes at elevated temperatures / X. Wang, H. Huang, T. Holme, X. Tian, F.B. Prinz // *Journal of Power Sources*. – 2008. – Vol. 175. – P. 75–81.
162. Abd Aziz, A.J. Review of composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cell applications / A.J. Abd Aziz, N.A. Baharuddin, M.R. Somalu, A. Muchtar // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46. – P. 23314–23325.
163. Zhao, F. LSC-based electrode with high durability for IT-SOFCs / F. Zhao, R. Peng, C. Xia // *Fuel Cells Bulletin*. – 2008. – Vol. 2008. – P. 12–16.

164. Sasaki, K. Ag thin film cathode for LSGM electrolyte LT-SOFCs / K. Sasaki, M. Muranaka, A. Suzuki, M. Terai // *ECS Transactions*. – 2007. – Vol. 7. – P. 1311–1318.

165. Choi, H.J. High-performance silver cathode surface treated with scandia-stabilized zirconia nanoparticles for intermediate temperature solid oxide fuel cells / H.J. Choi, M. Kim, K.C. Neoh, D.Y. Jang, H.J. Kim, J.M. Shin, G.T. Kim, J.H. Shim // *Advanced Energy Materials*. – 2017. – Vol. 7. – Article number 1601956. – 9 p.

166. Ren, H. Nano-ceramic cathodes via Co-sputtering of Gd-Ce alloy and lanthanum strontium cobaltite for low-temperature thin-film solid oxide fuel cells / H. Ren, Y.H. Lee, E.A. Wu, H. Chung, Y.S. Meng, E.E. Fullerton, N.Q. Minh // *ACS Applied Energy Materials*. – 2020. – Vol. 3. – P. 8135–8142.

167. Ji, S. Substrate-dependent growth of nanothin film solid oxide fuel cells toward cost-effective nanostructuring / S. Ji, J. Ha, T. Park, Y. Kim, B. Koo, Y.B. Kim, J. An, S.W. Cha // *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*. – 2016. – Vol. 3. – P. 35–39.

168. Fondard, J. Manufacturing and testing of a metal supported Ni-YSZ/YSZ/La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> IT-SOFC synthesized by physical surface deposition processes / J. Fondard, P. Bertrand, A. Billard, S. Fourcade, P. Batocchi, F. Mauvy, G. Bertrand, P. Briois // *Solid State Ionics*. – 2017. – Vol. 310. – P. 10–23.

169. Hong, S. High-performance ultra-thin film solid oxide fuel cell using anodized-aluminum-oxide supporting structure / S. Hong, J. Bae, B. Koo, Y.-B. Kim // *Electrochemistry Communications*. – 2014. – Vol. 47. – P. 1–4.

170. Yu, W. High performance, enhanced structural stability of co-sputtered nanocomposite anode with neutral stress state for low-temperature solid oxide fuel cells / W. Yu, S. Lee, W. Jeong, G.Y. Cho, Y.H. Lee, S.W. Cha // *Materials Today Energy*. – 2023. – Vol. 34. – Article number 101308.

171. Jeong, W. Ultrathin sputtered platinum–gadolinium doped ceria cathodic interlayer for enhanced performance of low temperature solid oxide fuel cells / W. Jeong, W. Yu, M.S. Lee, S.J. Bai, G.Y. Cho, S.W. Cha // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol. 45. – P. 32442–32448.

172. Minh, N.Q. Sputtered thin-film solid oxide fuel cells / N.Q. Minh, Y.H. Lee, Q.T. Tran, H. Ren, E.E. Fullerton, E.A. Wu, Y.S. Meng // *ECS Transactions*. – 2021. – Vol. 103. – P. 67–71.

173. Ryu, S. Fabrication of low-temperature solid oxide fuel cells via development of magnetron sputtering process / S. Ryu, W. Yu, Q.T. Tran, C.A. Thieu, S. Lee, B. Sreenarayanan, S. Feng, S. Meng, E.E. Fullerton, P. Liu // *ECS Transactions*. – 2023. – Vol. 111. – P. 707–713.

174. Lee, Y.H. All-sputtered, superior power density thin-film solid oxide fuel cells with a novel nanofibrous ceramic cathode / Y.H. Lee, H. Ren, E.A. Wu, E.E. Fullerton, Y.S. Meng, N.Q. Minh // *Nano Letters*. – 2020. – Vol. 20. – P. 2943–2949.

175. Igumenov, I.K. Modern Solutions for Functional Coatings in CVD Processes / I.K. Igumenov, V.V. Lukashov // *Coatings*. – 2022. – Vol. 12. – Article number 1265. – 5 p.

176. Sabzi, M. A Review on Sustainable Manufacturing of Ceramic-Based Thin Films by Chemical Vapor Deposition (CVD): Reactions Kinetics and the Deposition Mechanisms / M. Sabzi, S. H. Mousavi Anijdan, M. Shamsodin, M. Farzam, A. Hojjati-Najafabadi, P. Feng, N. Park, U. Lee // *Coatings*. – 2023. – Vol. 13. – Article number 188. – 16 p.

177. Choi, H.R. Nanoporous Silver Cathode Surface-Treated by Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition of Gadolinia-Doped Ceria for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells / H.R. Choi, K.C. Neoh, H.J. Choi, G.D. Han, D.Y. Jang, D. Kim, J.H. Shim // *Journal of Power Sources*. – 2018. – Vol. 402. – P. 246–251.

178. Jang, D.Y. High Performance Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells with Thin Film Yttria-Stabilized Zirconia Membrane Prepared by Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition / D.Y. Jang, M. Kim, J.W. Kim, K. Bae, J. Son, M.V.F. Schlupp, J.H. Shim // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2017. – Vol. 164. – P. F484–F490.

179. Shin, J.W. Ultrathin Atomic Layer-Deposited CeO<sub>2</sub> Overlayer for High-Performance Fuel Cell Electrodes / J.W. Shin, S. Oh, S. Lee, J.G. Yu, J. Park, D. Go, B.C. Yang, H.J. Kim, J. An // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2019. – Vol. 11. – P. 46651–46657.

180. Ahn, C.H. Design of Step Composition Gradient Thin Film Transistor Channel Layers Grown by Atomic Layer Deposition / C.H. Ahn, S.H. Kim, M.G. Yun, H.K. Cho // *Applied Physics Letters*. – 2014. – Vol. 105. – Article number 223513. – 5 p.

181. Shahmohammadi, M. Recent Advances in Theoretical Development of Thermal Atomic Layer Deposition: A Review / M. Shahmohammadi, R. Mukherjee, C. Sukotjo, U.M. Diwekar, C.G. Takoudis // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12. – Article number 831. – 25 p.

182. Koponen, S.E. Principles of Precursor Design for Vapour Deposition Methods / S.E. Koponen, P.G. Gordon, S.T. Barry // *Polyhedron*. – 2016. – Vol. 108. – P. 59–66.

183. Cassir, M. Electrical Properties of Thin Yttria-Stabilized Zirconia Overlayers Produced by Atomic Layer Deposition for Solid Oxide Fuel Cell Applications / M. Cassir, M. Putkonen, L. Niinisto // *Applied Surface Science*. – 2007. – Vol. 253. – P. 3962–3968.

184. Kalinina, E. Electrophoretic deposition of ceramic coatings from modified suspensions of microsized powders of doped BaCeO<sub>3</sub> and BaCeO<sub>3</sub>-BaZrO<sub>3</sub> proton-conducting electrolytes / E. Kalinina, E. Pikalova // *Ceramics International*. – 2024. – Vol. 50, No. 20, Part C, P. 40339–40349.

185. Kalinina, E.G. CeO<sub>2</sub>-based thin-film electrolyte membranes for intermediate temperature SOFCs: direct electrophoretic deposition on the supporting anode from additive-modified suspensions / E.G. Kalinina, D.S. Rusakova, K.S. Shubin, L.V. Ermakova, E.Yu. Pikalova // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2023. – Vol. 48, No. 59. – P. 22559–22572.

186. Xiao, Y. Performance of Fuel Electrode-Supported Tubular Protonic Ceramic Cells Prepared through Slip Casting and Dip-Coating Methods / Y. Xiao, M. Wang, D. Bao, Z. Wang, F. Jin, Y. Wang, T. He // *Catalysts*. – 2023. – Vol. 13. – Article number 182. – 13 p.

187. Winter, R.L. Protective Ceramic Coatings for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Balance-of-Plant Components / R.L. Winter, P. Singh, M.K. King Jr., M.K. Mahapatra, U. Sampathkumaran // *Advanced Materials Science and Engineering*. – 2018. – Vol. 2018. – Article number 9121462. – 17 p.

188. Lei, L. An Investigation on Dip-Coating Technique for Fabricating Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells / L. Lei, Y. Bai, Y. Liu // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2015. – Vol. 12, No. 2. – P. 351–357.

189. Шубникова, Е.В. Разработка и исследование материалов для микротрубчатых водород-селективных мембран / Е.В. Шубникова, И.А. Мальбахова, А.С. Багишев, Е.Ю. Лапушкина, А.П. Немудрый // *Электрохимия*. – 2022. — Т. 58, № 7. – С. 373–379.

190. Sahu, S.K. Fabrication and Performance of Micro-Tubular Solid Oxide Cells / S.K. Sahu, D. Panthi, I. Soliman, H. Feng, Y. Du // *Energies*. – 2022. – Vol. 15, No. 10. – Article number 3536. – 17 p.

191. Butt, M.A. Thin-Film Coating Methods: A Successful Marriage of High-Quality and Cost-Effectiveness—A Brief Exploration / M.A. Butt // *Coatings*. – 2022. – Vol. 12, No. 8. – Article number 1115. – 22 p.

192. Delory, M. Role of Surface-Tension Additive in Coating Framing Effect Topography / M. Delory, B. Chorein, A. Brulez, L. Mees, N. Grosjean, T. Fiorani, S. Benayoun // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2023. – Vol. 658. – Article number 130554. – 18 p.

193. Mishra, A. Nanostructured Superhydrophobic Coatings for Solar Panel Applications / A. Mishra, N. Bhatt, A.K. Bajpai // *Nanomaterials-Based Coatings*. – Jabalpur, India: Elsevier Inc., 2019. – P. 397–424. – ISBN 978-0-12-815884-5.

194. Chen, M. Fabrication and Performance of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells via Slurry Spin Coating / M. Chen, B. Hee, Q. Xu, B. Guk, D. Ping // *Journal of Membrane Science*. – 2010. – Vol. 360. – P. 461–468.

195. Yang, Q. Enhancing Performance and Stability of Symmetrical Solid Oxide Fuel Cells via Quasi-Symmetrical Ceria-Based Buffer Layers / Q. Yang, Y. Wang, D. Tian, H. Wu, Y. Ding, X. Lu, Y. Chen, B. Lin // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48, No. 19. – P. 27509–27515.

196. Ramasamy, D. Increased Performance by Use of a Mixed Conducting Buffer Layer, Terbia-Doped Ceria, for  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  SOFC/SOEC Oxygen Electrodes / D. Ramasamy, N. Nasani, D. Pukazhselvan, D.P. Fagg // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44, No. 60. – P. 31466–31474.

197. URL: <http://apelvac.com/> (дата обращения: 24.03.2025 г.).

198. Ionov, I.V. Thin Ni-YSZ Films Fabricated by Magnetron Co-Sputtering Used as Anodes for Solid Oxide Fuel Cells / Ionov I.V., Sochugov N.S., Soloviev A.A., Kovalchuk A.N., Tsybenko A.O., Sigfusson T.I. // Proceedings of the 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST 2012): Tomsk, September 18-21, 2012. – Vol. 1. – P. 78–81. doi: 10.1109/IFOST.2012.6357501.

199. Соловьев, А.А. Формирование NiO/YSZ анодов твердооксидных топливных элементов методом магнетронного распыления / А.А. Соловьев, Н.С. Сочугов, С.В. Работкин, И.В. Ионов, Т.И. Сигфуссон, А.Н. Ковальчук // Изв. вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – №11/2. – С. 223–228.

200. Jou, S. Thin porous Ni-YSZ films as anodes for a solid oxide fuel cell / S. Jou, T.H. Wu // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2008. – Vol. 69, No. 11. – P. 2804–2812.

201. 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.

202. Ionov, I.V. Reactive co-sputter deposition of nanostructured cermet anodes for solid oxide fuel cells / I.V. Ionov, A.A. Solovyev, A.V. Shipilova, A.M. Lebedynskiy, E.A. Smolyanskiy, A.L. Lauk, V.A. Semenov // Japanese Journal of Applied Physics. – 2018. – Vol. 57. – Article number 01AF07. – 5 p.

203. 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.

204. Solovyev, A.A. Magnetron sputtering of gadolinium-doped ceria electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells / A.A. Solovyev, S.V. Rabotkin, A.V. Shipilova, I.V. Ionov // International Journal of Electrochemical Science. – 2019. – Vol. 14. – P. 575–584.

205. Ковальчук, А.Н. Исследование характеристик твердооксидных топливных элементов с YSZ/CGO электролитом / А.Н. Ковальчук, А.М. Лебединский, А.А. Соловьев, В.Н. Легостаев, И.В. Ионов, Е.А. Смолянский, А.В. Шипилова, А.Л. Лаук // Известия ВУЗов. Физика. – 2016. – Т. 59. – №7/2. – С. 103–107.

206. Solovyev, A.A. Application of PVD methods to solid oxide fuel cells / 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 // Applied Surface Science. – 2014. – Vol. 310. – P. 272–277.

207. Solovyev, A. Electrochemical Characterization of Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells with PVD-coated Electrolyte / A. Solovyev, I. Burmistrov, S. Rabotkin, A. Shipilova, D. Yalovenko, V. Semenov, S. Bredikhin // ECS Transactions. – 2021. – Vol. 103(1). – P. 105–112.

208. Смолянский, Е.А. Формирование тонкопленочного LSC катода твердооксидных топливных элементов методом магнетронного распыления / Е.А. Смолянский, И.В. Ионов, А.Л.

Лаук, С.А. Линник, В.А. Семенов, А.А. Соловьев, А.В. Шипилова // Программа и труды Пятой Всероссийской конференции с международным участием Топливные элементы и энергоустановки на их основе. Суздаль, 17 - 21 июня 2018 г. С. 178-179.

209. Шипилова, А.В. Влияние тонких функциональных слоев электродов на характеристики среднетемпературного твердооксидного топливного элемента / А.В. Шипилова, А.А. Соловьев, Е.А. Смолянский, С.В. Работкин, И.В. Ионов // Электрохимия. – 2021. – Т. 57, № 2. – С. 67–74.

210. Solovyev, A.A. Anode-supported solid oxide fuel cells with multilayer LSC/CGO/LSC cathode / A.A. Solovyev, K.A. Kuterbekov, S.A. Nurkenov, A.S. Nygmanova, A.V. Shipilova, E.A. Smolyanskiy, S.V. Rabotkin, I.V. Ionov // Fuel cells. – 2021. – Vol. 21(4). – P. 408–412.

211. Solovyev, A.A. Magnetron sputtered LSC-GDC composite cathode interlayer for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / A.A. Solovyev, A.V. Shipilova, S.V. Rabotkin, E.A. Smolyanskiy, A.N. Shmakov // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – Vol. 47, No. 89. – P. 37967–37977.

212. Solovyev, A. The Properties of Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells with Thin Film Gadolinium-Doped Ceria Electrolyte / A. Solovyev, A. Shipilova, E. Smolyanskiy, S. Rabotkin, V. Semenov // Membranes. – 2022. – Vol. 12. – Article number 896. – 7 p.

213. Solovyev, A.A. Comparison of Sputter-deposited Single and Multilayer Electrolytes based on Gadolinia-doped Ceria and Ytria-stabilized Zirconia for Solid Oxide Fuel Cells / A.A. Solovyev, S.V. Rabotkin, K.A. Kuterbekov, T.A. Koketay, S.A. Nurkenov, S. Opakhai, A.V. Shipilova, I.V. Ionov, G.M. Eliseeva // International Journal of Electrochemical Science. – 2020. – Vol. 15. – P. 231–240.

214. Solovyev, A. Influence of Deposition Modes and Thermal Annealing on Residual Stresses in Magnetron-Sputtered YSZ Membranes / A. Solovyev, S. Rabotkin, A. Shipilova, D. Agarkov, I. Burmistrov, A. Shmakov // Membranes. – 2022. – Vol. 12. – Article number 346. – 15 p.

215. Del Zotto, L. Experimental Procedures & First Results of an Innovative Solid Oxide Fuel Cell Test Rig: Parametric Analysis and Stability Test / L. Del Zotto, A. Monforti Ferrario, A. Hatunoglu, A. Dell'Era, S. McPhail, E. Bocci // Energies. – 2021. – Vol. 14. – Article number 2038. – 20 p.

216. Janssen, G. Celebrating the 100th anniversary of the Stoney equation for film stress: Developments from polycrystalline steel strips to single crystal silicon wafers / G. Janssen, M.M. Abdalla, F. van Keulen, B.R. Pujada, B. van Venrooye // Thin Solid Films. – 2009. – Vol. 517. – P. 1858–1867.

217. Pihlatie, M. Mechanical properties of NiO/Ni–YSZ composites depending on temperature, porosity and redox cycling / M. Pihlatie, A. Kaiser, M. Mogensen // Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – Vol. 29. – P. 1657–1664.

218. Giraud, S. Young's modulus of some SOFCs materials as a function of temperature / S. Giraud, J. Canel // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2008. – Vol. 28. – P. 77–83.
219. Malzbender, J. Studies of residual stresses in planar solid oxide fuel cells / J. Malzbender, W. Fischer, R.W. Steinbrech // *Journal of Power Sources*. – 2008. – Vol. 182. – P. 594–598.
220. Hotovy, I. The influence of process parameters and annealing temperature on the physical properties of sputtered NiO thin films / I. Hotovy, J. Huran, L. Spiess, J. Liday, H. Sitter, Š. Haščík // *Vacuum*. – 2002. – Vol. 69, No. 1–3. – P. 237–242.
221. Scardi, P. Residual stress in stabilized zirconia thin films prepared by r.f. magnetron sputtering / P. Scardi, P. Polonioli, S. Ferrari // *Thin Solid Films*. – 1994. – Vol. 253, No. 1–2. – P. 349–355.
222. Mori, M. Thermal Expansion of Nickel–Zirconia Anodes in Solid Oxide Fuel Cells during Fabrication and Operation / M. Mori, T. Yamamoto, H. Itoh, H. Inaba, H. Tagawa // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1998. – Vol. 145. – P. 1374–1381.
223. Muecke, U.P. Microstructure and electrical conductivity of nanocrystalline nickel and nickel oxide/gadolinia-doped ceria thin films / U.P. Muecke, S. Graf, U. Rhyner, L.J. Gauckler // *Acta Materialia*. – 2008. – Vol. 56. – P. 677–687.
224. Noh, H.-S. Physical and Microstructural Properties of NiO- and Ni-YSZ Composite Thin Films Fabricated by Pulsed-Laser Deposition at  $T \leq 700^\circ\text{C}$  / H.-S. Noh, J.-S. Park, J.-W. Son, H. Lee, J.-H. Lee, H.-W. Lee // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2009. – Vol. 92. – P. 3059–3064.
225. Holzer, L. Microstructure Degradation of Cermet Anodes for Solid Oxide Fuel Cells: Quantification of Nickel Grain Growth in Dry and in Humid Atmospheres / L. Holzer, B. Iwanschitz, Th. Hocker, B. Münch, M. Prestat, D. Wiedenmann, U. Vogt, P. Holtappels, J. Sfeir, A. Mai, Th. Graule // *Journal of Power Sources*. – 2011. – Vol. 296. – P. 1279–1294.
226. Gubner, A. Investigations into the Degradation of the Cermet Anode of a Solid Oxide Fuel Cell / A. Gubner, H. Landes, J. Metzger, H. Seeg, R. Stübner // *Proceedings of The Electrochemical Society*. – 1997. – Vol. 1997-40. – P. 844–850.
227. Ионов, И.В. Формирование Ni-YSZ анода методом реактивно магнетронного распыления / И.В. Ионов, Н.С. Сочугов, А.А. Соловьев, А.Н. Ковальчук, А.В. Шипилова // Сборник тезисов Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Черногловка, 1-5 июля 2013 г., С. 103–104.
228. Jiang, S. Dependence of cell resistivity on electrolyte thickness in solid oxide fuel cells // *Journal of Power Sources*. – 2008. – Vol. 183, No. 2. – P. 595–599.
229. Solovyev, A.A. Solid oxide fuel cell anode surface modification by magnetron sputtering of NiO/YSZ thin film / A.A. Solovyev, A.V. Shipilova, I.V. Ionov, E.A. Smolyanskiy, A.L. Lauk, A.N.

Kovalchuk, G.E. Remnev, A.M. Lebedynskiy // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2017. – V. 830, No. 1. – Article number 012106. – 6 p.

230. Hwang, K.-J. Investigation on the phase stability of yttria-stabilized zirconia electrolytes for high-temperature electrochemical application / K.-J. Hwang, M. Shin, M.-H. Lee, H. Lee, M.Y. Oh, T.H. Shin // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45, No. 7, Part B. – P. 9462–9467.

231. 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.

232. Thornton, J.A. The microstructure of sputter-deposited coatings / J.A. Thornton // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 1986. – Vol. 4, No. 6. – P. 3059–3065.

233. Mahieu, S. Influence of the Ar/O<sub>2</sub> ratio on the growth and biaxial alignment of yttria stabilized zirconia layers during reactive unbalanced magnetron sputtering / S. Mahieu, P. Ghekiere, G. De Winter, D. Depla, R. De Gryse, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol. 484. – P. 18–25.

234. Lamas, J.S. Influence of target-substrate distance and composition on the preferential orientation of yttria-stabilized zirconia thin films / J.S. Lamas, W.P. Leroy, D. Depla // *Thin Solid Films*. – 2012. – Vol. 520. – P. 4782–4785.

235. Solovyev, A.A. Solid oxide fuel cell anode surface modification by magnetron sputtering of NiO/YSZ thin film / A.A. Solovyev, A.V. Shipilova, I.V. Ionov, E.A. Smolyanskiy, A.L. Lauk, A.N. Kovalchuk, G.E. Remnev, A.M. Lebedynskiy // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2017. – Vol. 830. – Article number 012106. – 6 p.

236. Cassidy, M. The reduction of nickel-zirconia cermet anodes and the effects on supported thin electrolytes / M. Cassidy, G. Lindsay, K. Kendall // *Journal of Power Sources*. – 1996. – Vol. 61. – P. 189–192.

237. Solovyev, A.A. Effect of magnetron sputtered anode functional layer on the anode-supported solid oxide fuel cell performance / A.A. Solovyev, A.M. Lebedynskiy, A.V. Shipilova, I.V. Ionov, E.A. Smolyanskiy, A.L. Lauk, G.E. Remnev // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44. – P. 30636–30643.

238. Ettler, M. Durability of Ni anodes during reoxidation cycles / M. Ettler, H. Timmermann, J. Malzbender, A. Weber, N.H. Menzler // *Journal of Power Sources*. – 2010. – Vol. 195, No. 17. – P. 5452–5467.

239. Сальников, В.В. Изучение особенностей транспортных свойств электролитов на основе CeO<sub>2</sub> методами рамановской и импедансной спектроскопии / В.В. Сальников, Е.Ю. Пикалова // *Физика твердого тела*. – 2015. – Т. 57, № 10. – С. 1895–1903.

240. McBride, J.R. Raman and x-ray studies of  $Ce_{1-x}RE_xO_{2-y}$ , where RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb / J.R. McBride, K.C. Hass, B.D. Poindexter, W.H. Weber // *Journal of Applied Physics*. – 1994. – Vol. 76, No. 4. – P. 2435–2441.

241. Choi, H. Fabrication and characterization of anode supported YSZ/GDC bilayer electrolyte SOFC using dry press process / H. Choi, G.Y. Cho, S.W. Cha // *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*. – 2014. – Vol. 1. – P. 95–99.

242. Kelly, P.J. Pulsed magnetron sputtering - process overview and applications / P.J. Kelly, J.W. Bradley // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. – 2009. – Vol. 11. – P. 1101–1107.

243. Kouznetsov, V. A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities / V. Kouznetsov, K. Macák, J.M. Schneider, U. Helmersson, I. Petrov // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – Vol. 122, No. 2–3. – P. 290–293.

244. Rabotkin, S.V. Process stabilization during reactive high power impulse magnetron sputtering of Ce/Gd target / S.V. Rabotkin, V.O. Oskirko, I.V. Ionov, V.A. Semenov, A.V. Shipilova, A.A. Solovyev // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2018. – Vol. 1115. – Article number 032078. – 7 p.

245. Musil, J. Reactive deposition of hard coatings / J. Musil, S. Kadlec, J. Vyskocil, V. Poulek // *Surface and Coatings Technology*. – 1989. – Vol. 39–40. – P. 301–314.

246. Nyberg, T. Eliminating the hysteresis effect for reactive sputtering processes / T. Nyberg, S. Berg, U. Helmersson, K. Hartig // *Applied Physics Letters*. – 2005. – Vol. 86. – Article number 164106. – 3 p.

247. Vlček, J. Process stabilization and a significant enhancement of the deposition rate in reactive high-power impulse magnetron sputtering of  $ZrO_2$  and  $Ta_2O_5$  films / J. Vlček, J. Rezek, J. Houška, R. Čerstvy, R. Bugyi // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 236. – P. 550–556.

248. Ruske, F. Reactive deposition of aluminium-doped zinc oxide thin films using high power pulsed magnetron sputtering / F. Ruske, A. Pflug, V. Sittinger, W. Werner, B. Szyszka, D.J. Christie // *Thin Solid Films*. – 2008. – Vol. 516. – P. 4472–4477.

249. Schiller, S. Reactive d.c. high-rate sputtering as production technology / S. Schiller, U. Heisig, C. Korndorfer, G. Beister, J. Reschke, K. Steinfeld, J. Strumpf // *Surface and Coatings Technology*. – 1987. – Vol. 33. – P. 405–423.

250. Affinito, J. Mechanisms of voltage controlled, reactive, planar magnetron sputtering of Al in Ar/N<sub>2</sub> and Ar/O<sub>2</sub> atmospheres / J. Affinito, R.R. Parsons // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. – 1984. – Vol. 2. – P. 1275–1284.

251. Shimizu, T. Process stabilization by peak current regulation in reactive high-power impulse magnetron sputtering of hafnium nitride / T. Shimizu, M. Villamayor, D. Lundin, U. Helmersson // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2016. – Vol. 49. – Article number 065202. – 8 p.

252. Aiempnanakit, M. Understanding the discharge current behavior in reactive high power impulse magnetron sputtering of oxides / M. Aiempnanakit, A. Aijaz, D. Lundin, U. Helmersson, T. Kubart // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – Vol. 113. – Article number 133302. – 8 p.
253. Depla, D. Magnetron sputter deposition: Linking discharge voltage with target properties / D. Depla, S. Mahieu, R. De Gryse // *Thin Solid Films*. – 2009. – Vol. 517. – P. 2825–2839.
254. Britun, N. Optical spectroscopy for sputtering process characterization / N. Britun, J. Hnilica // *Journal of Applied Physics*. – 2020. – Vol. 127. – Article number 211101. – 21 p.
255. 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.
256. Burinskas, S. Synthesis of Gadolinium Doped Ceria Solid Electrolyte by Solid State Reactions of CeO<sub>2</sub>/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Multilayer Thin Films / S. Burinskas, V. Adomonis, V. Žalnierukynas, J. Dudonis, D. Milčius // *Materials Science*. – 2010. – Vol. 16, No. 1. – P. 67–71.
257. Jung, W. Enhanced ionic conductivity and phase meta-stability of nano-sized thin film yttria-doped zirconia (YDZ) / W. Jung, J.L. Hertz, H. Tuller // *Acta Materialia*. – 2009. – Vol. 57. – P. 1399–1404.
258. Knöner, G. Enhanced oxygen diffusivity in interfaces of nanocrystalline ZrO<sub>2</sub>·Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / G. Knöner, K. Reimann, K. Röwer, U. Södervall, H.-E. Schaefer // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2003. – Vol. 100. – P. 3870–3873.
259. Steele, B. Oxygen transport and exchange in oxide ceramics / B. Steele // *Journal of Power Sources*. – 1994. – Vol. 49. – P. 1–14.
260. Huang, H. Increased cathodic kinetics on platinum in ITSOFCs by inserting highly ionic-conducting nanocrystalline materials / H. Huang, T. Holme, F.B. Prinz // *Journal of Fuel Cell Science and Technology*. – 2010. – Vol. 7. – Article number 041012. – 5 p.
261. Kim, Y.B. Oxygen activation over engineered surface grains on YDC/YSZ interlayered composite electrolyte for LT-SOFC / Y.B. Kim, J.S. Park, T.M. Gür, F.B. Prinz // *Journal of Power Sources*. – 2011. – Vol. 196. – P. 10550–10558.
262. Arunkumar, P. Tunable transport property of oxygen ion in metal oxide thin film: Impact of electrolyte orientation on conductivity / P. Arunkumar, R. Ramaseshan, S. Dash, K. Suresh Babu // *Scientific Reports*. – 2017. – Vol. 7, No. 1. – Article number 3450. – 18 p.
263. Chapman, B.N. *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching* / B.N. Chapman. – New York: John Wiley and Sons, 1980. – 320 p.
264. Laukaitis, G. Gadolinium doped ceria thin films deposited by e-beam technique / G. Laukaitis, J. Dudonis, D. Milčius // *Solid State Ionics*. – 2008. – Vol. 179. – P. 66–71.

265. Muthukkumaran, K. Atomic force microscopy investigations of gadolinia doped ceria thin films prepared by pulsed laser deposition technique / K. Muthukkumaran, P. Kuppusami, T. Mathews, E. Mohandas, S. Selladurai // *Materials Science-Poland*. – 2007. – Vol. 25. – P. 671–678.

266. Rueß, H. Effect of target peak power density on the phase formation, microstructure evolution, and mechanical properties of Cr<sub>2</sub>AlC MAX-phase coatings / H. Rueß, J. Werner, Y. Unutulmazsoy, J.W. Gerlach, X. Chen, B. Stelzer, D. Music, S. Kolozsvari, P. Polcik, T.E. Weirich, J.M. Schneider // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 41, No. 3. – P. 1841–1847.

267. Park, H.C. Bimetallic (Ni-Fe) anode-supported solid oxide fuel cells with gadolinia-doped ceria electrolyte / H.C. Park, A.V. Virkar // *Journal of Power Sources*. – 2009. – Vol. 186. – P. 133–137.

268. Riess, I. Characterization of solid oxide fuel cells based on solid electrolytes or mixed ionic electronic conductors / I. Riess, M. Gödickemeier, L.J. Gauckler // *Solid State Ionics*. – 1996. – Vol. 90, No. 1–4. – P. 91–104.

269. Solovyev, A.A. Deposition of a Thin-Film CGO Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells / A.A. Solovyev, A.N. Kovalchuk, I.V. Ionov, S.V. Rabotkin, A.V. Shipilova, D.N. Terentev // *Key Engineering Materials*. – 2016. – Vol. 685. – P. 776–780.

270. Matsui, T. Effects of mixed conduction on the open-circuit voltage of intermediate-temperature SOFCs based on Sm-doped ceria electrolytes / T. Matsui, T. Kosaka, M. Inaba, A. Mineshige, Z. Ogumi // *Solid State Ionics*. – 2005. – Vol. 176. – P. 663–668.

271. Duncan, K.L. Dependence of open-circuit potential and power density on electrolyte thickness in solid oxide fuel cells with mixed conducting electrolytes / K.L. Duncan, K.T. Lee, E.D. Wachsman // *Journal of Power Sources*. – 2011. – Vol. 196. – P. 2445–2451.

272. Reolon, R.P. Electrochemical performance of gadolinia-doped ceria (CGO) electrolyte thin films for ITSOFC deposited by spray pyrolysis / R.P. Reolon, C.M. Halmenschlager, R. Neagu, C.F. Malfatti, C.P. Bergmann // *Journal of Power Sources*. – 2014. – Vol. 261. – P. 348–355.

273. Sivasankaran, V. Initial preparation and characterization of single step fabricated intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFC) / V. Sivasankaran, L. Combemale, M.C. Pera, G. Caboche // *Fuel Cells*. – 2014. – Vol. 14. – P. 533–536.

274. Fu, C. Fabrication and evaluation of Ni-GDC composite anode prepared by aqueous-based tape casting method for low-temperature solid oxide fuel cell / C. Fu, S.H. Chan, Q. Liu, X. Ge, G. Pasciak // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – Vol. 35. – P. 301–307.

275. Riegraf, M. Evaluation of the effect of sulfur on the performance of Ni/CGO-based solid oxide fuel cell (SOFC) anodes / M. Riegraf, V. Yurkiv, R. Costa, G. Schiller, K.A. Friedrich // *ChemSusChem*. – 2017. – Vol. 10. – P. 587–599.

276. Uchida, H. Effects of ionic conductivities of zirconia electrolytes on polarization properties of platinum anodes in solid oxide fuel cells / H. Uchida, M. Yoshida, M. Watanabe // *Journal of Physical Chemistry*. – 1995. – Vol. 99. – P. 3282–3287.

277. Huang, H. Characteristics of oxygen reduction on nanocrystalline YSZ / H. Huang, J.H. Shim, C.C. Chao, R. Pornprasertsuk, M. Sugawara, T.M. Gur, F.B. Prinz // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2009. – Vol. 156. – P. B392–B396.

278. Kharton, V.V. Electrochemical properties of Pr-doped  $\text{Ce}(\text{Gd})\text{O}_{2-\delta}$  / V.V. Kharton, A.P. Viskup, F.M. Figueiredo, E.N. Naumovich, A.L. Shaula, F.M.B. Marques // *Materials Letters*. – 2002. – Vol. 53. – P. 160–164.

279. Kurumchin, E.K. Isotope exchange studies of electrochemical systems with solid oxide electrolytes / E.K. Kurumchin // *Ionics*. – 1998. – Vol. 4. – P. 390–394.

280. Bai, J. Preparation of 3D Structure High Performance  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  Nanofiber SOFC Cathode Material by Low-Temperature Calcination Method / J. Bai, Z. Han, B. Lv, X. Chen, X. Zhu, D. Zhou // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – Vol. 46. – P. 8132–8142.

281. Meng, Y. Novel Cobalt and Strontium-free Perovskite  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $X = 0$  and  $0.2$ ) as Cathode for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells / Y. Meng, Q. Zhang, Z. Chen, X. Chen, J. Zhou, X. Zhu, N. Wang, D. Zhou // *Ionics*. – 2021. – Vol. 27. – P. 3951–3965.

282. Chen, X.  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4\text{-Pr}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  Composite Cathode as a Potential Cathode Material for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells / X. Chen, J. Wang, Q. Liang, X. Sun, X. Zhu, D. Zhou, J. Meng // *Solid State Sciences*. – 2020. – Vol. 100. – P. 106108–106116.

283. Meng, Y. Heterointerface Effect in Accelerating the Cathodic Oxygen Reduction for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells / Y. Meng, X. Zhu, J. Meng, J. Bai, R. Chen, D. Zhou, N. Wang, D. Tian // *Frontiers in Chemistry*. – 2022. – Vol. 10. – Article number 959863. – 13 p.

284. Ковальчук, А.Н. Единичный ТОТЭ с несущим Ni-YSZ-анодом, двухслойным пленочным YSZ/GDC-электролитом и  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  катодом / А.Н. Ковальчук, А.В. Кузьмин, Д.А. Осинкин, А.С. Фарленков, А.А. Соловьев, А.В. Шипилова, И.В. Ионов, Н.М. Богданович, С.М. Береснев // *Электрохимия*. – 2018. – Т. 54, № 6. – С. 623–629.

285. Solovyev, A.A. Study of the efficiency of composite  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$  based cathodes in intermediate-temperature anode-supported SOFCs / A.A. Solovyev, A.V. Shipilova, S.V. Rabotkin, N.M. Bogdanovich, E.Yu. Pikalova // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2023. – Vol. 48, No. 59. – P. 22594–22609.

286. 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.

287. Fonseca, F.C. Temperature and Bias Effects on Sputtered Ceria Diffusion Barriers for Solid Oxide Fuel Cells / F.C. Fonseca, S. Uhlenbruck, R. Nédélec, D. Sebold, H.P. Buchkremer // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2010. – Vol. 157. – P. B1515–B1519.

288. Solovyev, A. Solid Oxide Fuel Cells with Magnetron Sputtered Single-Layer SDC and Multilayer SDC/YSZ/SDC Electrolytes / A. Solovyev, A. Shipilova, E. Smolyanskiy // *Membranes*. – 2023. – Vol. 13. – Article number 585. – 14 p.

289. Suzuki, T. Fabrication and Characterization of Microtubular SOFCs with Multilayered Electrolyte / T. Suzuki, Z. Hasan, Y. Funahashi, T. Yamaguchi, Y. Fujishiro, M. Awano // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2008. – Vol. 11. – P. B87–B90.

290. Horita, T. Ceria-zirconia composite electrolyte for solid oxide fuel cells / T. Horita, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, T. Kawada, J. Van Herle, K. Sasaki // *Journal of Electroceramics*. – 1997. – Vol. 1. – P. 155–164.

291. Noh, H.S. Sandwiched ultra-thin yttria-stabilized zirconia layer to effectively and reliably block reduction of thin-film gadolinia-doped ceria electrolyte / H.S. Noh, J. Hong, H. Kim, K.J. Yoon, J.-H. Lee, B.-K. Kim, J.W. Son // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2015. – Vol. 123, No. 1436. – P. 263–267.

292. Mukai, T. Fabrication of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doped Zirconia/Gadolinia-Doped Ceria Bilayer Electrolyte Thin Film SOFC Cells by Single-Pulsed Laser Deposition Processing / T. Mukai, S. Tsukui, K. Yoshida, S. Yamaguchi, R. Hatayama, M. Adachi, H. Ishibashi, Y. Kakehi, K. Satoh, T. Kusaka, K.C. Goretta // *Journal of Fuel Cell Science and Technology*. – 2013. – Vol. 10. – P. 0610061–0610066.

293. Kim, Y.B. Epitaxial and Polycrystalline Gadolinia-Doped Ceria Cathode Interlayers for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells / Y.B. Kim, J.H. Shim, T.M. Gür, F.B. Prinz // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2011. – Vol. 158. – P. B1453–B1457.

294. Cho, S. High power density thin film SOFCs with YSZ/GDC bilayer electrolyte / S. Cho, Y.N. Kim, J.H. Kim, A. Manthiram, H. Wang // *Electrochimica Acta*. – 2011. – Vol. 56. – P. 5472–5477.

295. Lee, S. Highly durable solid oxide fuel cells: suppressing chemical degradation via rational design of a diffusion-blocking layer / S. Lee, S. Lee, H. Kim, S.M. Choi, H. An, M.Y. Park, J. Shin, J.H. Park, J. Ahn, D. Kim, H. Ji, H. Kim, J. Son, J. Lee, B. Kim, H. Lee, J. Hong, D. Shin, K.J. Yoon // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – Vol. 6. – P. 15083–15094.

296. Schlupp, M.V.F. Gadolinia Doped Ceria Thin Films Prepared by Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition and Applications in Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells / M.V.F. Schlupp, A. Kurlov, J. Hwang, Z. Yáng, M. Döbeli, J. Martynczuk, M. Prestat, J.W. Son, L.J. Gauckler // *Fuel Cells*. – 2013. – Vol. 13, No. 5. – P. 658–665.

297. Jang, I. Interface engineering of yttrium stabilized zirconia/gadolinium doped ceria bi-layer electrolyte solid oxide fuel cell for boosting electrochemical performance / I. Jang, S. Kim, C. Kim, H. Lee, H. Yoon, T. Song, U. Paik // *Journal of Power Sources*. – 2019. – Vol. 435. – Article number 226776. – 9 p.
298. Kovalchuk, A.N. Performance Characteristics of Solid Oxide Fuel Cells with YSZ/CGO Electrolyte / A.N. Kovalchuk, A.M. Lebedinskiy, A.A. Solovyev, I.V. Ionov, E.A. Smolyanskiy, A.V. Shipilova, A.L. Lauk, M.R. Rombaeva // *Key Engineering Materials*. – 2017. – Vol. 743. – P. 281–286.
299. Demeneva, N.V. Composition-gradient protective coatings for solid oxide fuel cell interconnectors / N.V. Demeneva, O.V. Kononenko, D.V. Matveev, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin // *Materials Letters*. – 2019. – Vol. 240. – P. 201–204.
300. Lu, Z.G. Electrochemical Performance and Stability of the Cathode for Solid Oxide Fuel Cells: IV. On the Ohmic Loss in Anode-Supported Button Cells with LSM or LSCF Cathodes / Z.G. Lu, X.D. Zhou, J. Templeton, J.W. Stevenson // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2010. – Vol. 157. – P. B964–B971.
301. Han, F. Novel high-performance solid oxide fuel cells with bulk ionic conductance dominated thin-film electrolytes / F. Han, R. Mücke, T. Van Gestel, A. Leonide, N.H. Menzler, H.P. Buchkremer, D. Stöver // *Journal of Power Sources*. – 2012. – Vol. 218. – P. 157–162.
302. Kang, S. Scalable fabrication process of thin-film solid oxide fuel cells with an anode functional layer design and a sputtered electrolyte / S. Kang, J. Lee, G.Y. Cho, Y. Kim, S. Lee, S.W. Cha, J. Bae // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol. 45, No. 58. – P. 33980–33992.
303. Kalinina, E. Electrophoretic deposition and characterization of the doped BaCeO<sub>3</sub> barrier layers on a supporting Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> solid-state electrolyte / E. Kalinina, K. Shubin, E. Pikalova // *Membranes*. – 2022. – Vol. 12. – Article number 308. – 19 p.
304. Lugovy, M. Microcracking in electron beam deposited scandia-stabilised zirconia electrolyte / M. Lugovy, V. Slyunyayev, R. Steinberger-Wilckens // *Journal of Power Sources*. – 2009. – Vol. 194. – P. 950–960.
305. Montross, C.S. Thermal stresses in planar solid oxide fuel cells due to thermal expansion differences / C.S. Montross, H. Yokokawa, M. Dokiya // *British Ceramic Transactions*. – 2002. – Vol. 101. – P. 85–93.
306. Sun, B. Effect of thermal cycling on residual stress and curvature of anode-supported SOFCs / B. Sun, R.A. Rudkin, A. Atkinson // *Fuel Cells*. – 2009. – Vol. 9. – P. 805–813.
307. Shugurov, A.R. Mechanisms of stress generation in thin films and coatings / A.R. Shugurov, A.V. Panin // *Technical Physics*. – 2020. – Vol. 65. – P. 1881–1904.

308. Cemin, F. Tuning high power impulse magnetron sputtering discharge and substrate bias conditions to reduce the intrinsic stress of TiN thin films / F. Cemin, G. Abadias, T. Minea, D. Lundin // *Thin Solid Films*. – 2019. – Vol. 688. – Article number 137335. – 10 p.

309. D'Heurle, F.M. Note on the origin of intrinsic stresses in films deposited via evaporation and sputtering / F.M. D'Heurle, J.M. Harper // *Thin Solid Films*. – 1989. – Vol. 171. – P. 81–92.

310. Stenzel, O. The correlation between mechanical stress, thermal shift and refractive index in HfO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and SiO<sub>2</sub> layers and its relation to the layer porosity / O. Stenzel, S. Wilbrandt, N. Kaiser, M. Vinnichenko, F. Munnik, A. Kolitsch, A. Chuvilin, U. Kaiser, J. Ebert, S. Jakobs // *Thin Solid Films*. – 2009. – Vol. 517. – P. 6058–6068.

311. Bae, J. Post-annealing of thin-film yttria stabilized zirconia electrolytes for anode-supported low-temperature solid oxide fuel cells / J. Bae, I. Chang, S. Kang, S. Hong, S.W. Cha, Y.B. Kim // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2014. – Vol. 14. – P. 9294–9299.

312. Briois, P. Microstructure—Electrical properties relationship of YSZ thin films reactively sputter-deposited at different pressures / P. Briois, E. Gourba, A. Billard, A. Ringuedé, M. Cassir // *Ionics*. – 2005. – Vol. 11. – P. 301–305.

313. Paek, J.Y. A study on properties of yttrium-stabilized zirconia thin films fabricated by different deposition techniques / J.Y. Paek, I. Chang, J.H. Park, S. Ji, S.W. Cha // *Renewable Energy*. – 2014. – Vol. 65. – P. 202–206.

314. Coddet, P. Reactive co-sputter deposition of YSZ coatings using plasma emission monitoring / P. Coddet, M.C. Pera, A. Billard // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – Vol. 205. – P. 3987–3991.

315. Fernandes, S.L. Exploring the properties of niobium oxide films for electron transport layers in perovskite solar cells / S.L. Fernandes, L.G.S. Albano, L.J. Affonço, J.H.D. Silva, E. Longo, C.F. de Oliveira Graeff // *Frontiers in Chemistry*. – 2019. – Vol. 7. – Article number 50. – 9 p.

316. Quinn, D.J. Residual stress and microstructure of as-deposited and annealed, sputtered yttria-stabilized zirconia thin films / D.J. Quinn, B. Wardle, S.M. Spearing // *Journal of Materials Research*. – 2008. – Vol. 23. – P. 609–618.

317. Thornton, J. High rate thick film growth / J. Thornton // *Annual Review of Materials Science*. – 1977. – Vol. 7. – P. 239–260.

318. Hong, S. Yttria-stabilized zirconia thin films with restrained columnar grains for oxygen ion conducting electrolytes / S. Hong, D. Lee, Y. Lim, J. Bae, Y.B. Kim // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42. – P. 16703–16709.

319. Sochugov, N.S. The effect of pulsed electron beam pretreatment of magnetron sputtered ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on the performance of IT-SOFC / N.S. Sochugov, A.A. Soloviev, A.V. Shipilova, S.V. Rabortkin, V.P. Rotshtein, I.T. Sigfusson // *Solid State Ionics*. – 2013. – Vol. 231. – P. 11–17.

320. Paz Alpuche, E. Influence of the sputtering technique and thermal annealing on YSZ thin films for oxygen sensing applications / E. Paz Alpuche, P. Gröger, X. Wang, T. Kroyer, S. Fasoulas // *Coatings*. – 2021. – Vol. 11. – Article number 1165. – 13 p.

321. Atkinson, A. Residual stress and fracture of laminated ceramic membranes / A. Atkinson, A. Selçuk // *Acta Materialia*. – 1999. – Vol. 47. – P. 867–874.

322. Jia, L. Effects of pre-calcined YSZ powders at different temperatures on Ni–YSZ anodes for SOFC / L. Jia, Z. Lu, J. Miao, Z. Liu, G. Li, W. Su // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – Vol. 414. – P. 152–157.

323. Kim, E. Formation of yttria-stabilized zirconia nanotubes by atomic layer deposition toward efficient solid electrolytes / E. Kim, H. Kim, C. Bae, D. Lee, J. Moon, J. Kim, H. Shin // *Nano Convergence*. – 2017. – Vol. 4. – Article number 31. – 7 p.

324. Соловьев, А.А. Исследование остаточных напряжений в пленках  $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ , полученных методом магнетронного распыления / А.А. Соловьев, С.В. Работкина, А.В. Шипилова, Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, А.Н. Шмаков // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2022. – № 11. – С. 20–28.

325. Araki, W. Mechanical stress effect on oxygen ion mobility in 8 mol% yttria-stabilized zirconia electrolyte / W. Araki, Y. Imai, T. Adachi // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – Vol. 29. – P. 2275–2281.

326. 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, No. 8. – P. 1376–1384.

327. Wang, W.G. High-performance lanthanum-ferrite-based cathode for SOFC / W.G. Wang, M. Mogensen // *Solid State Ionics*. – 2005. – Vol. 176. – P. 457–462.

328. Prestat, M. Oxygen reduction at thin dense  $\text{La}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{Co}_{0.18}\text{Fe}_{0.82}\text{O}_{3-\delta}$  electrodes / M. Prestat, J-F. Koenig, L.J. Gauckler // *Journal of Electroceramics*. – 2007. – Vol. 18. – P. 87–101.

329. Simrick, N.J. Micro-fabrication of patterned LSCF thin-film cathodes with gold current collectors / N.J. Simrick, J.A. Kilner, A. Atkinson, J.L.M. Rupp, T.M. Ryll, A. Bieberle-Hütter, H. Galinski, L.J. Gauckler // *Solid State Ionics*. – 2011. – Vol. 192. – P. 619–626.

330. Steele, B. Properties of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-x}$  (LSCF) double layer cathodes on gadolinium-doped cerium oxide (CGO) electrolytes II. Role of oxygen exchange and diffusion / B. Steele, J.M. Bae // *Solid State Ionics*. – 1998. – Vol. 106. – P. 255–261.

331. Grunbaum, N. Electrode reaction of  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  with  $x = 0.1$  and  $0.6$  on  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  at  $600 \leq T \leq 800$  °C / N. Grunbaum, L. Dessemond, J. Fouletier, F. Prado, A. Caneiro // *Solid State Ionics*. – 2006. – Vol. 177, No. 9-10. – P. 907–913.

332. Dusastre, V. Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications / V. Dusastre, J.A. Kilner // *Solid State Ionics*. – 1999. – Vol. 126. – P. 163–174.

333. Murray, E.P. Electrochemical performance of (La,Sr)(Co,Fe)O<sub>3</sub>-(Ce,Gd)O<sub>3</sub> composite cathodes / E.P. Murray, M.J. Sever, S.A. Barnett // *Solid State Ionics*. – 2002. – Vol. 148. – P. 27–34.

334. Solovyev, A.A. Magnetron-sputtered La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite interlayer for solid oxide fuel cells / A.A. Solovyev, I.V. Ionov, A.V. Shipilova, A.N. Kovalchuk, M.S. Syrطانov // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2017. – Vol. 19. – Article number 87. – 9 p.

335. Petric, A. Evaluation of La–Sr–Co–Fe–O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes / A. Petric, P. Huang, F. Tietz // *Solid State Ionics*. – 2000. – Vol. 135. – P. 719–725.

336. Jamale, A.P. Physicochemical properties of combustion synthesized La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> perovskite: a role of fuel to oxidant ratio / A.P. Jamale, S. Shanmugam, C.H. Bhosale, L.D. Jadhav // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2015. – Vol. 40. – P. 855–860.

337. Liu, M. Enhanced performance of LSCF cathode through surface modification / M. Liu, D. Ding, K. Blinn, X. Li, L. Nie, M. Liu // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – Vol. 37. – P. 8613–8620.

338. Dong, J. Improved magnetic properties of SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/FeCo core-shell nanofibers by hard/soft magnetic exchange-coupling effect / J. Dong, Y. Zhang, X. Zhang, Q. Liu, J. Wang // *Materials Letters*. – 2014. – Vol. 120. – P. 9–12.

339. Hadjiev, V.G. The Raman-spectra of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / V.G. Hadjiev, M.N. Iliev, I.V. Vergilov // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1988. – Vol. 21, No. 7. – P. L199–L201.

340. Samat, A.A. LSC cathode prepared by polymeric complexation method for proton-conducting SOFC application / A.A. Samat, M.R. Somalu, A. Muchtar, O.H. Hassan, N. Osman // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2016. – Vol. 78, No. 2. – P. 382–393.

341. Chen, D. Praseodymium-cerium oxide thin film cathodes: Study of oxygen reduction reaction kinetics / D. Chen, S.R. Bishop, H.L. Tuller // *Journal of Electroceramics*. – 2012. – Vol. 28, No. 1. – P. 62–69.

342. Okada, S. Rate Determining Step in ORR of PrO<sub>x</sub>-Based Film Cathodes / S. Okada, S. Miyoshi, S. Yamaguchi // *ECS Transactions*. – 2015. – Vol. 68, No. 1. – P. 987–994.

343. Nikonov, A.V. Fabrication of multilayer ceramic structure for fuel cell based on La(Sr)Ga(Mg)O<sub>3</sub>–La(Sr)Fe(Ga)O<sub>3</sub> cathode / A.V. Nikonov, N.B. Pavzderin, S.N. Shkerin, O.I. Gyrdasova, A.S. Lipilin // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2017. – Vol. 90, No. 3. – P. 369–373.

344. Yoon, J. Vertically Aligned Nanocomposite Thin Films as a Cathode/Electrolyte Interface Layer for Thin-Film Solid Oxide Fuel Cells / J. Yoon, S. Cho, J.H. Kim, J.H. Lee, Z. Bi, A. Serquis, X.

Zhang, A. Manthiram, H. Wang // *Advanced Functional Materials*. – 2009. – Vol. 19, No. 24. – P. 3868–3873.

345. Ringuedé, A. Oxygen reaction on strontium-doped lanthanum cobaltite dense electrodes at intermediate temperatures / A. Ringuedé, J. Fouletier // *Solid State Ionics*. – 2001. – Vol. 139, No. 3–4. – P. 167–177.

346. Bieberle-Hütter, A. Fabrication and structural characterization of interdigitated thin film  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  (LSCO) electrodes / A. Bieberle-Hütter, H.L. Tuller // *Journal of Electroceramics*. – 2006. – Vol. 16, No. 2. – P. 151–157.

347. Smolyanskiy, E.A. Magnetron sputtered LSC thin films for solid oxide fuel cell application / E.A. Smolyanskiy, S.A. Linnik, I.V. Ionov, A.V. Shipilova, V.A. Semenov, A.L. Lauk, A.A. Solovyev // *Journal of Physics: Conf. Series*. – 2018. – Vol. 1115. – Article number 032080. – 5 p.

348. Solovyev, A.A. The performance of intermediate temperature solid oxide fuel cells with sputter deposited  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  interlayer / A.A. Solovyev, A.V. Shipilova, I.V. Ionov, E.A. Smolyanskiy, A.V. Nikonov, N.B. Pavzderin // *Journal of Electroceramics*. – 2020. – Vol. 45. – P. 156–163.

349. Lippens, P. Indium Tin Oxide (ITO): Sputter Deposition Processes / P. Lippens, U. Muehlfeld // *Handbook of Visual Display Technology* / ed. by J. Chen, W. Cranton, M. Fihn. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2012.

350. Closset, N.M.L.N.P. About the crystal structure of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.6$ ) / N.M.L.N.P. Closset, R.H.E. van Doorn, H. Kruidhof, J. Boeijsma // *Powder Diffraction*. – 1996. – Vol. 11, No. 1. – P. 31–34.

351. Gobbiner, C.R. Influence of oxygen flow rate on the structural, optical and electrical properties of ZnO films grown by DC magnetron sputtering / C.R. Gobbiner, M.A.A. Veedu, D. Kekuda // *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. – 2016. – Vol. 122, No. 4. – Article number 272. – 9 p.

352. Nguyen, H.C. The mechanisms of negative oxygen ion formation from Al-doped ZnO target and the improvements in electrical and optical properties of thin films using off-axis dc magnetron sputtering at low temperature / H.C. Nguyen, T.T. Trinh, T. Le, C.V. Tran, T. Tran, H. Park, V.A. Dao, J. Yi // *Semiconductor Science and Technology*. – 2011. – Vol. 26, No. 10. – Article number 105022. – 7 p.

353. Tominaga, K. Energy Analysis of High-Energy Neutral Atoms in the Sputtering of ZnO and  $\text{BaTiO}_3$  / K. Tominaga, S. Iwamura, Y. Shintani, O. Tada // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1982. – Vol. 21. – P. 688–693.

354. Ali, S.A.M. Enhanced electrochemical performance of LSCF cathode through selection of optimum fabrication parameters / S.A.M. Ali, M. Anwar, N.A. Baharuddin, M.R. Somalu, A. Muchtar // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2018. – Vol. 22, No. 1. – P. 263–273.

355. Tao, Y. Optimisation and Evaluation of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  Cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells / Y. Tao, J. Shao, W.G. Wang, J. Wang // *Fuel Cells*. – 2009. – Vol. 9, No. 5. – P. 679–683.

356. Su, Q. Effects of interlayer thickness on the electrochemical and mechanical properties of bi-layer cathodes for solid oxide fuel cells / Q. Su, D. Yoon, Y.N. Kim, W. Gong, A. Chen, S. Cho, A. Manthiram, A.J. Jacobson, H. Wang // *Journal of Power Sources*. – 2012. – Vol. 218. – P. 261–267.

357. Singhal, S.C. High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications / S.C. Singhal, K. Kendall. – Elsevier Science, 2003. – 405 p.

358. Garcia-Garcia, F.J. Microstructural engineering and use of efficient poison resistant Au-doped Ni-GDC ultrathin anodes in methane-fed solid oxide fuel cells / F.J. Garcia-Garcia, F. Yubero, A.R. González-Elipé, R.M. Lambert // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – Vol. 43, No. 2. – P. 885–893.

359. Garcia-Garcia, F.J. Synthesis, characterization and performance of robust poison-resistant ultrathin film yttria stabilized zirconia - nickel anodes for application in solid electrolyte fuel cells / F.J. Garcia-Garcia, F. Yubero, J.P. Espinós, A.R. González-Elipé, R.M. Lambert // *Journal of Power Sources*. – 2016. – Vol. 324. – P. 679–686.

360. Noh, H.-S. Scale-up of thin-film deposition-based solid oxide fuel cell by sputtering, a commercially viable thin-film technology / H.-S. Noh, J. Hong, H. Kim, K.J. Yoon, B.-K. Kim, H.-W. Lee, J.-H. Lee, J.-W. Son // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2016. – Vol. 163, No. 6. – P. F613–F619.

361. Sholklapper, T.Z. Synthesis of Dispersed and Contiguous Nanoparticles in Solid Oxide Fuel Cell Electrodes / T.Z. Sholklapper, C.P. Jacobson, S.J. Visco, L.C. Dejonghe // *Fuel Cells*. – 2008. – Vol. 8, No. 3–4. – P. 303–312.

362. Jiang, S.P. Nanoscale and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells by infiltration: Advances and challenges / S.P. Jiang // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – Vol. 37, No. 1. – P. 449–470.

363. Develos-Bagarinao, K. Multilayered LSC and GDC: An approach for designing cathode materials with superior oxygen exchange properties for solid oxide fuel cells / K. Develos-Bagarinao, J. De Vero, H. Kishimoto, T. Ishiyama, K. Yamaji, T. Horita, H. Yokokawa // *Nano Energy*. – 2018. – Vol. 52. – P. 369–380.

364. Garcia-Garcia, F.J. High performance novel gadolinium doped ceria/yttria stabilized zirconia/nickel layered and hybrid thin film anodes for application in solid oxide fuel cells / F.J. Garcia-

Garcia, A.M. Beltrán, F. Yubero, A.R. González-Elipe, R.M. Lambert // *Journal of Power Sources*. – 2017. – Vol. 363. – P. 251–259.

365. Garbayo, I. Porous  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  thin film cathodes for large area micro solid oxide fuel cell power generators / I. Garbayo, V. Esposito, S. Sanna, A. Morata, D. Pla, L. Fonseca, N. Sabaté, A. Tarancón // *Journal of Power Sources*. – 2014. – Vol. 248. – P. 1042–1049.

366. Lee, Y.L. Prediction of solid oxide fuel cell cathode activity with first-principles descriptors / Y.L. Lee, J. Kleis, J. Rossmeisl, Y. Shao-Horn, D. Morgan // *Energy & Environmental Science*. – 2011. – Vol. 4, No. 10. – P. 3966–3970.

367. Srdic, V.V. Electrochemical performances of  $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_3$  cathode for zirconia-based solid oxide fuel cells / V.V. Srdic, R.P. Omorjan, S. Johannes // *Materials Science and Engineering: B*. – 2005. – Vol. 116, No. 2. – P. 119–124.

368. Huang, Y. Characterization of Sr-doped  $\text{LaCoO}_3$  - YSZ composites prepared by impregnation methods / Y. Huang, K. Ahn, J.M. Vohs, R.J. Gorte // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2004. – Vol. 151, No. 10. – P. A1592–A1597.

369. Wei, F.  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}\text{-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  nanocomposites prepared by a sol-gel process for intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode applications / F. Wei, H. Cao, X. Chen // *Journal of Materials Science*. – 2016. – Vol. 51, No. 4. – P. 2160–2167.

370. Coppola, N. Structural and electrical characterization of sputter-deposited  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$  thin buffer layers at the Y-stabilized zirconia electrolyte interface for IT-solid oxide cells / N. Coppola, P. Polverino, G. Carapella, C. Sacco, A. Galdi, A. Ubaldini, V. Vaiano, D. Montinaro, L. Maritato, C. Pianese // *Catalysts*. – 2018. – Vol. 8, No. 12. – Article number 571. – 14 p.

371. Coppola, N. Optimization of the electrical performances in Solid Oxide Fuel Cells with room temperature sputter deposited  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$  buffer layers by controlling their granularity via the in-air annealing step / N. Coppola, P. Polverino, G. Carapella, C. Sacco, A. Galdi, D. Montinaro, L. Maritato, C. Pianese // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol. 45, No. 23. – P. 12997–13008.

372. Shmakov, A.N. The crystal structure of compositionally homogeneous mixed ceria-zirconia oxides by high resolution X-ray and neutron diffraction methods / A.N. Shmakov, S.V. Cherepanova, D.A. Zyuzin, Y.E. Fedorova, I.A. Bobrikov, A.C. Roger, A. Adamski, V.A. Sadykov // *Open Chemistry*. – 2017. – Vol. 15, No. 1. – P. 438–445.

373. van Doorn, H.E.R. Structural aspects of the ionic conductivity of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  / H.E.R. van Doorn, A.J. Burggraaf // *Solid State Ionics*. – 2000. – Vol. 128, No. 1–4. – P. 65–78.

374. Kang, B.S. Nano strain induced double columnar oxide as highly active oxygen dissociation electrode for Ni-Fe metal supported solid oxide fuel cells / B.S. Kang, J. Matsuda, Y.W. Ju, H.H. Kim, T. Ishihara // *Nano Energy*. – 2019. – Vol. 56. – P. 382–390.

375. Sari, D. Combinatorial development of nanocrystalline/amorphous (La,Sr)CoO<sub>3</sub>-(La,Sr)<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> composite cathodes for IT-SOFCs / D. Sari, F. Piskin, Z.C. Torunoglu, B. Yasar, Y.E. Kalay, T. Ozturk // *Solid State Ionics*. – 2018. – Vol. 326. – P. 124–130.
376. Evans, A. Low-temperature micro-solid oxide fuel cells with partially amorphous La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-δ</sub> cathodes / A. Evans, J. Martynczuk, D. Stender, C.W. Schneider, T. Lippert, M. Prestat // *Advanced Energy Materials*. – 2015. – Vol. 5. – P. 1–9.
377. Hara, A. Grain size dependence of electrical properties of Gd-doped ceria / A. Hara, Y. Hirata, S. Sameshima, N. Matsunaga, T. Horita // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2008. – Vol. 116, No. 1350. – P. 291–297.
378. 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.
379. Srivastava, P.K. Electrode supported solid oxide fuel cells: Electrolyte films prepared by DC magnetron sputtering / P.K. Srivastava, T. Quach, Y.Y. Duan, R. Donelson, S.P. Jiang, F.T. Ciacchi, S.P.S. Badwal // *Solid State Ionics*. – 1997. – Vol. 99. – P. 311–319.
380. 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.
381. Guo, Y. Significant impact of the current collection material and method on the performance of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> 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.
382. Jin, L. Effect of contact area and depth between cell cathode and interconnect on stack performance for planar solid oxide fuel cells / L. Jin, W. Guan, J. Niu, M. Xiao, W.G. Wang // *Journal of Power Sources*. – 2013. – Vol. 240. – P. 796–804.
383. Solovyev, A. Fabrication and Performance Investigation of Three-Cell SOFC Stack Based on Anode-Supported Cells With Magnetron Sputtered Electrolyte / A. Solovyev, I. Ionov, A. Lauk, S. Linnik, A. Shipilova, E. Smolyanskiy // *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage*. – 2018. – Vol. 15. – P. 044501-1-044501-4.
384. Zhou, J. A study of short stack with large area solid oxide fuel cells by aqueous tape casting / J. Zhou, Q. Liu, L. Zhang, S.H. Chan // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – Vol. 41, No. 40. – P. 18203–18206.
385. Бредихин, С.И. Батарея ТОТЭ планарной геометрии с керамическими вкладышами / С.И. Бредихин, Д.В. Матвеев, Ю.С. Федотов, А.Э. Голодницкий. – Патент РФ № 179208. – 2017. – 21 нояб.

386. Семенов, В.А. Вакуумная установка для ионно-плазменного осаждения электролита твердооксидных топливных элементов / В.А. Семенов, С.В. Работкин, М.М. Пуговкин, Н.Ф. Ковшаров, А.В. Шипилова, А.А. Соловьев // *Materials. Technologies. Design.* – 2023. – Vol. 5, No. 5(15). – С. 113–121.

387. Sellers, J.C. The disappearing anode myth: strategies and solutions for reactive PVD from single magnetrons / J.C. Sellers // *Surface and Coatings Technology.* – 1997. – Vol. 94–95. – P. 184–188.

388. Kelly, P.J. The influence of magnetron configuration on ion current density and deposition rate in a dual unbalanced magnetron sputtering system / P.J. Kelly, R.D. Arnell // *Surface and Coatings Technology.* – 1998. – Vol. 108–109. – P. 317–322.

**Приложение А. Акт об использовании результатов диссертационного исследования в  
ООО «Бирюч»**

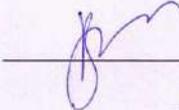


Адрес: Белгородская область, Красногвардейский р-н,  
п. Белая Вежа, ул. Академика Ливанова, д.1.  
+7 (800) 250 50 60 hr@biruch.ru

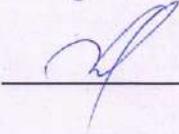
**АКТ ВНЕДРЕНИЯ**

Настоящим актом подтверждаем, что результаты научных исследований, полученные в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук (ИСЭ СО РАН) ведущим научным сотрудником ИСЭ СО РАН Соловьевым Андреем Александровичем, по разработке метода магнетронного осаждения двухслойного электролита на основе оксидов циркония и церия на анодные пластины твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), используются в ООО "Бирюч" для изготовления ТОТЭ планарной конструкции размером 100×100 мм<sup>2</sup> и создания стеков на их основе мощностью 1 кВт.

Начальник лаборатории материаловедения  
ООО "Бирюч"

  
В.А. Шершнев

Генеральный директор ООО "Бирюч"

  
М.В. Герасимова



**Приложение Б. Акт об использовании результатов диссертационного исследования в  
Институте физики твердого тела РАН**



МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
Федеральное государственное  
бюджетное учреждение науки  
**Институт физики твердого тела  
имени Ю.А. Осипьяна  
Российской академии наук**  
142432, Московская обл., г. Черноголовка,  
ул. Академика Осипьяна, д. 2, ИФТТ РАН  
Факс: +7 496 522 8160  
E-mail: adm@issp.ac.ru  
<http://www.issp.ac.ru>  
ОКПО 02690796, ОГРН 1025003915243,  
ИНН/КПП 5031003120/503101001

*12.02.2025 № 28-01/2324-136*

**АКТ**  
**о внедрении результатов диссертации**  
**Соловьева Андрея Александровича**  
**на соискание ученой степени доктора технических наук**  
**по научной специальности 1.3.8 «Физика конденсированного состояния»**

Настоящим актом подтверждаем, что результаты диссертации «Формирование тонкопленочных слоев твердооксидных топливных элементов методом магнетронного распыления», представленной на соискание степени доктора технических наук, использованы в научной деятельности Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук (ИФТТ РАН) при разработке батареи твердооксидных топливных элементов на несущем аноде мощностью 800 Вт в рамках выполнении договора НИОКР с ООО «БИРЮЧ» от 01.03.2021 №1284-21 по теме «Оптимизация мощностных и массогабаритных характеристик батарей твердооксидных топливных элементов для высокоэффективных транспортных и стационарных энергоустановок» и договора 4/10360-Д от 31 июля 2023 года с АО «ТВЭЛ» по теме «Разработка технологии и изготовление макета электролизной установки для производства водорода на основе высокотемпературных твердооксидных электролизных элементов».

Объектом внедрения являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) и твердооксидные электролизные элементы (ТОЭЛЭ) размером 100x100 мм на несущем аноде с двухслойным электролитом на основе слоев  $ZrO_2:Y_2O_3$  и  $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-x}$ , формируемых методом магнетронного распыления, а также рекомендации по нанесению данного электролита на пластины несущего анода размером 100x100 мм.

Исполнитель – И.Н. Бурмистров, с.н.с. ЛСДС  
Телефон: +7-916-203-59-97, e-mail: buril@issp.ac.ru

Использование результатов диссертационной работы Соловьева Андрея Александровича на соискание ученой степени доктора технических наук при изготовлении твердооксидных топливных и твердооксидных электролизных элементов анод-поддерживающей конструкции позволило изготовить и испытать в ИФТТ РАН полноразмерные батареи ТОТЭ и ТОЭлЭ с улучшенными характеристиками. Разработанные и изготовленные в ИФТТ РАН полноразмерные батареи ТОТЭ мощностью 800 Вт обладали улучшенными массогабаритными характеристиками: 860 Вт/л и 158 Вт/кг при рабочей температуре 769°C и использовании в качестве топлива увлажненного водорода.

Директор ИФТТ РАН,  
чл.-корр. РАН



А.А. Левченко

Руководитель научного направления  
г.н.с., д.ф.-м.н.

С.И. Бредихин

## Приложение В. Патенты на результаты интеллектуальной деятельности

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** (11) **2 401 483** (13) **C1**(51) МПК  
H01M 8/12 (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2009137152/07, 07.10.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
07.10.2009

(45) Опубликовано: 10.10.2010 Бюл. № 28

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: RU 2197039 C2, 20.01.2003. EP 2083466 A1,  
29.07.2009. WO 2009083472 A1, 09.07.2009. US  
6007683 A, 28.12.1999.

Адрес для переписки:  
634055, г.Томск, пр. Академический, 2/3,  
Общество с ограниченной ответственностью  
"Энес"

(72) Автор(ы):

Сочугов Николай Семенович (RU),  
Ковшаров Николай Федорович (RU),  
Соловьев Андрей Александрович (RU),  
Шипилова Анна Викторовна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной  
ответственностью "ЭНЕС" (ООО "ЭНЕС")  
(RU)

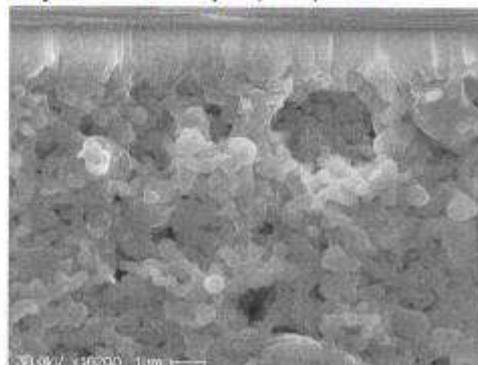
RU 2 401 483 C1

## (54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области водородной энергетики и представляет собой способ изготовления твердооксидных топливных элементов. Техническим результатом является уменьшение пористости и размера пор поверхностного слоя несущего электрода, что позволяет наносить тонкие газонепроницаемые пленки  $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$  электролита толщиной 1-3 мкм. Согласно изобретению формирование многослойного несущего электрода с градиентно-пористой структурой и последующее нанесение слоя газонепроницаемого тонкопленочного электролита происходит следующим образом. Формирование слоя электрода с меньшей объемной пористостью и размером пор проводят оплавлением поверхностного слоя электрода электронным пучком на глубину 1-1.5 мкм, а нанесение газонепроницаемого тонкопленочного электролита проводят методом магнетронного распыления. Кроме того, технический результат

достигается, если перед оплавлением поверхностного слоя электрода электронным пучком на этот слой методом магнетронного распыления наносится пленка электролита. Оплавление поверхностного слоя производится электронным пучком с параметрами: плотность энергии пучка  $0.8 \div 3$  Дж/см<sup>2</sup>, количество импульсов 1-6. 2 з.п. ф-лы, 6 ил., 1 табл.



Фиг. 6

RU 2 401 483 C1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 571 824**<sup>(13)</sup> **C1**

(51) МПК

H01M 8/02 (2006.01)

H01M 8/12 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014145582/07, 12.11.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
12.11.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 12.11.2014

(45) Опубликовано: 20.12.2015 Бюл. № 35

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: US 7611796 B2, 03.11.2009. US 7601183  
B2, 13.10.2009. WO 2005029618 A2, 31.03.2005.  
RU 2523550 C1, 20.07.2014. RU 2224337 C1,  
20.02.2004. RU 2354501 C1, 20.02.2004.

Адрес для переписки:

634029, г. Томск, пр. Фрунзе, 9, ООО "Газпром  
трансгаз Томск", производственно-техническое  
управление, Маслов Алексей Станиславович

(72) Автор(ы):

Лу.Фу Александр Викторович (RU),  
Маслов Алексей Станиславович (RU),  
Бубенчиков Михаил Алексеевич (RU),  
Тюрин Юрий Иванович (RU),  
Соловьев Андрей Александрович (RU),  
Кирдяшкин Александр Иванович (RU),  
Ионов Игорь Вячеславович (RU),  
Ковальчук Анастасия Николаевна (RU),  
Шипилова Анна Викторовна (RU),  
Сёмкина Людмила Иосифовна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью  
"Газпром трансгаз Томск" (ООО "Газпром  
трансгаз Томск") (RU)(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЯЧЕЙКИ ТВЕРДОКИСНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА НА  
НЕСУЩЕЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к изготовлению твердоокисных топливных ячеек (ТОТЭ) на металлической основе, в которых обеспечено увеличение долговременной стабильности каталитических свойств анода и снижение рабочей температуры ниже 800°C. Технический результат достигается за счет использования в качестве материала металлической основы Ni-Al сплава, получаемого с использованием энергоэффективного метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), исключает необходимость нанесения дополнительных

защитных покрытий между металлической основой и электродными слоями для предотвращения реакций взаимной диффузии материалов, поскольку металлическая основа не содержит в своем составе Fe или Cr, в отличие от ферритных нержавеющей сталей. Формирование каждого функционального слоя ячейки осуществляется в одну технологическую стадию. Формирование тонкопленочного, менее 20 мкм, электролита методом магнетронного распыления позволяет снизить рабочую температуру ниже 800°C. 4 ил., 1 пр.

RU 2 571 824 C 1

RU 2 571 824 C 1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11)**189 528**<sup>(13)</sup> **U1**

(51) МПК  
*H01M 8/12* (2006.01)  
*G01N 21/65* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
*H01M 8/12 (2019.02); G01N 21/65 (2019.02)*

(21)(22) Заявка: 2019107244, 13.03.2019  
 (24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 13.03.2019  
 Дата регистрации:  
 27.05.2019  
 Приоритет(ы):  
 (22) Дата подачи заявки: 13.03.2019  
 (45) Опубликовано: 27.05.2019 Бюл. № 15  
 Адрес для переписки:  
 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул.  
 Академика Осипьяна, 2, ИФТТ РАН

(72) Автор(ы):  
 Бредихин Сергей Иванович (RU),  
 Агарков Дмитрий Александрович (RU),  
 Бурмистров Илья Николаевич (RU),  
 Елисеева Галина Максимовна (RU),  
 Соловьев Андрей Александрович (RU),  
 Ионов Игорь Вячеславович (RU)

(73) Патентообладатель(и):  
 Федеральное государственное бюджетное  
 учреждение науки Институт физики  
 твердого тела Российской академии наук  
 (ИФТТ РАН) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
 о поиске: RU 161095 U1, 10.04.2016. RU  
 165785 U1, 10.11.2016. US 2013309597 A1,  
 21.11.2013. JP 2011210505 A, 20.10.2011. US  
 2006286423 A1, 21.12.2006.

(54) Мембранно-электродный блок ТОТЭ для оптических исследований с тонкопленочным электролитом  
 (57) Реферат:

Полезная модель относится к области in-situ измерений методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Сущность новой конструкции МЭБ ТОТЭ состоит в том, что данная полезная модель позволяет снизить рабочую температуру (до 600-700°C) и расширить диапазон доступных токовых нагрузок (до 1 А/см<sup>2</sup>). Данный технический результат достигается за счет применения оптически прозрачных тонкопленочных мембран твердого электролита вместо монокристаллической, а также за счет

специальной геометрии противоположного электрода, позволяющей проводить оптические измерения. Оба эти подхода позволяют накачиваемому лазерному излучению, а также рассеянному излучению, проходить через противоположный электрод, а также через оптически прозрачную мембрану. Несущим элементом выступает анодная подложка толщиной около 300-400 мкм, а тонкопленочная мембрана твердого электролита может наноситься, например, при помощи магнетронного напыления.

RU 189528 U1

RU 189528 U1