

На правах рукописи



ДУНЮШКИНА Лилия Адиевна

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА
ПЛЕНОЧНЫХ ТВЕРДОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТОВ КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ

Специальность 02.00.05 – электрохимия

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
доктора химических наук

Екатеринбург

2017

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Вектор развития мировой энергетики сегодня направлен на повышение энергоэффективности производства, развитие эффективных и экологически чистых технологий для производства электроэнергии. К таким технологиям относится получение электроэнергии с помощью твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Главными достоинствами ТОТЭ являются высокий КПД (70 % и выше), реализуемый благодаря прямому преобразованию химической энергии топлива в электрическую, практическое отсутствие вредных выбросов, бесшумность и безопасность в эксплуатации. Однако ТОТЭ работают при очень высоких температурах, при которых проводимость электролита достигает приемлемого уровня (900-1000°C). При высоких температурах активно протекают процессы химического взаимодействия и деградации элементов ТОТЭ, вследствие чего ужесточаются требования к электродным и коммутационным материалам. Высокая стоимость и низкий ресурс являются основными проблемами в технологии ТОТЭ. В настоящее время одна из главных задач в области разработки ТОТЭ заключается в снижении рабочих температур до 500-600°C [1].

Эффективным решением проблемы является использование пленочного электролита. Так, при уменьшении толщины пленки наиболее изученного электролита на основе оксида циркония, допированного иттрием (YSZ), до единиц микрон можно снизить рабочие температуры ТОТЭ от 800–1000°C до 400–650°C [2, 3]. Перспективным является применение протонных электролитов, так как меньшая энергия активации протонной проводимости обеспечивает приемлемую проводимость при более низких температурах по сравнению с кислород-ионными электролитами.

Одним из основных требований к материалам пленочных электролитов для ТОТЭ является их химическая инертность в окислительных и восстановительных средах при температурах изготовления и эксплуатации топливного элемента. Очевидно, что химическое взаимодействие тем быстрее приведет к деградации

электролита, чем меньше его толщина. В связи с вышесказанным высокая химическая и термическая устойчивость протонпроводящих оксидов на основе цирконатов кальция и стронция является неоспоримым преимуществом с точки зрения применения этих материалов в качестве пленочных электролитов [4, 5].

Для разработки ТОТЭ с пленочным электролитом необходимо решить проблему получения плотной пленки электролита на пористом электроде. Несмотря на большое количество работ по получению и исследованию пленочных твердооксидных электролитов, закономерности влияния способа и условий осаждения пленки на формирование ее микроструктуры, во многом определяющей физико-химические свойства, изучены недостаточно. Наряду с возможностью изготавливать плотные тонкие пленки электролита на пористых несущих электродах, что само по себе представляет непростую задачу, метод должен быть технологичным и экономичным. Развитие химического растворного метода для получения пленок твердооксидных электролитов, установление закономерностей их формирования и роста, корреляций между микроструктурой и физико-химическими свойствами, выявление роли диффузионного взаимодействия между пленочным электролитом и несущим электродом актуальны для решения научной проблемы создания ТОТЭ с пленочным электролитом, работающего при пониженных температурах.

При исследовании пленочных материалов не всегда применимы традиционные измерительные методы, разработанные для массивных образцов. Поэтому актуальной задачей является развитие методов исследования свойств пленочных твердооксидных электролитов.

В отличие от массивных материалов, пленки не являются автономными объектами. Как правило, пленки выращивают на подложках, с которыми они образуют единую систему, и которые могут оказывать существенное влияние на состав, микроструктуру и свойства осаждаемой пленки. Поэтому для решения прикладных задач необходимо исследование пленок на конкретных подложках. В ТОТЭ с пленочным электролитом роль подложки выполняет несущий электрод. Взаимодействие в системе несущий электрод/пленочный электролит

при осаждении и спекании пленки, а также в рабочих условиях ТОТЭ, может приводить к изменению состава и свойств электролита, однако изучению этих процессов уделяется недостаточно внимания. Исследование взаимодействия в системе подложка/пленка и влияния подложки на свойства пленки, несомненно, представляет интерес.

Цели и задачи работы

Целью работы являлось установление закономерностей роста и формирования микроструктуры пленок протонпроводящих твердооксидных электролитов на основе цирконатов кальция и стронция в процессе их осаждения химическим раствором методом, выявление корреляций между микроструктурой, механическими и транспортными свойствами пленок, установление влияния взаимодействия с подложкой на транспортные свойства пленок.

Поставленная цель достигнута решением следующих задач:

1. проведение систематического анализа возможностей и ограничений различных методов осаждения пленок и обоснование выбора химического растворного метода, как оптимального для получения пленочных твердооксидных электролитов;
2. установление механизма роста и формирования микроструктуры пленок твердооксидных электролитов на основе цирконатов кальция и стронция на плотных и пористых подложках при осаждении химическим раствором методом;
3. установление корреляций между микроструктурой, твердостью и электропроводностью пленок на основе цирконатов кальция и стронция;
4. выявление закономерностей влияния кристаллографической ориентации подложки из ZrO_2 , допированного Y_2O_3 , на микроструктуру и свойства пленки электролита на основе цирконата кальция;
5. установление влияния взаимодиффузии между несущим электродом и пленочным электролитом на природу переноса заряда в пленочном

электролите на примере системы «несущий электрод $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ – пленка $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ »;

6. разработка метода определения толщины пленки на основе данных наноиндентирования;
7. разработка метода измерения поперечного сопротивления пленок, осажденных на подложках из твердооксидного электролита, при помощи электрохимического импеданса;
8. исследование транспортных свойств потенциальных материалов несущих электродов – титанатов щелочноземельных металлов;
9. разработка модели распределения кислородных вакансий в кристаллической решетке титанатов щелочноземельных металлов при замещении титана акцепторной примесью.

Научная новизна

1. Выявлен механизм роста и формирования микроструктуры пленок на основе цирконатов кальция и стронция при осаждении химическим раствором методом на плотных и пористых подложках.
2. Впервые показано влияние кристаллографической ориентации монокристаллической подложки из ZrO_2 , допированного Y_2O_3 , на микроструктуру пленки $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.
3. Впервые показано влияние микроструктуры пленок на основе цирконатов кальция и стронция на их твердость и электропроводность.
4. Впервые показан эффект взаимодиффузии между несущим электродом $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и пленочным электролитом $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ на транспортные свойства электролита, заключающийся в снижении энергии активации проводимости пленки при сохранении преимущественно ионного переноса заряда.
5. Предложена модель распределения и переноса ионов (вакансий) кислорода в титанатах щелочноземельных металлов при допировании акцепторными примесями, описывающая зависимости ионной проводимости от концентрации примеси.

6. Разработан метод определения толщины пленки на основе данных наноиндентирования.
7. Разработан метод измерения поперечного сопротивления пленок, осажденных на подложках из твердооксидного электролита, при помощи электрохимического импеданса.

На защиту выносятся:

1. Научные основы получения плотных плёнок твердооксидных электролитов как на плотных, так и на пористых подложках методом химического осаждения из растворов.
2. Требования к материалам несущих электродов для пленочных твердооксидных электролитов, обусловленные необходимостью совместных высокотемпературных отжигов системы «несущий электрод / пленочный электролит».
3. Результаты исследования твердости, электропроводности и чисел переноса пленок на основе цирконатов кальция и стронция.
4. Результаты исследования транспортных свойств оксидов $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$.
5. Модель распределения и переноса ионов (вакансий) кислорода в титанатах щелочноземельных металлов, допированных акцепторными примесями.
6. Метод определения толщины пленки на основе данных наноиндентирования.
7. Метод измерения поперечного сопротивления пленок, осажденных на подложках из твердооксидного электролита, с помощью электрохимического импеданса.

Практическая значимость работы

Разработка научных основ получения плотных плёнок твердооксидных электролитов, как на плотных, так и на пористых подложках, простым и экономичным методом химического осаждения из растворов имеет практическое значение для создания среднетемпературных ТОТЭ. При использовании растворного метода температура получения плотных пленок твердооксидных электролитов может быть снижена на $\sim 400^\circ\text{C}$ по сравнению с вакуумными или

электрофоретическим методами. Простой способ нанесения раствора – вертикальное окунание – позволяет получать пленки электролита на подложках произвольной геометрии, что открывает перспективу разработки как планарных, так и трубчатых ТОТЭ с пленочным электролитом.

На основании полученных результатов химически устойчивые протонные электролиты на основе цирконатов кальция и стронция могут быть рекомендованы для применения в качестве пленочных мембран в ТОТЭ. В качестве материалов несущих электродов в контакте с указанными пленочными электролитами перспективными являются тугоплавкие и химически устойчивые оксиды на основе титаната стронция, имеющие смешанную электронно-ионную проводимость.

Апробация работы и публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 20 статьях в отечественных и зарубежных журналах, рекомендуемых для публикации материалов докторских диссертаций, 1 монографии, более чем 50 тезисах докладов на конференциях и симпозиумах всероссийского и международного уровней. Получен патент и оформлена заявка на патент.

Результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: XI Международная конференция по ионике твердого тела, США, 1997; XII Международная конференция по ионике твердого тела, Салоники, Греция, 1999; IV Российско-Немецкий Симпозиум «Физика и химия новых материалов», Екатеринбург, 1999; VIII Европейская конференция по ионике, Авейро, Португалия, 2001; IX Европейская конференция по ионике, Родос, Греция, 2002; 5-й Европейский Форум по твердооксидным топливным элементам, Люцерн, Швейцария, 2002; XI, XIII, XIV и XVI Российские конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов, Екатеринбург, 1998, 2004, 2007, 2013; 26-й Международный Симпозиум по материаловедению: электрохимия твердого тела, Национальная лаборатория Ризё, Роскильде, Дания, 2005; III Всероссийский семинар с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Екатеринбург, Россия, 2006; VIII

Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», Черногловка, Россия, 2006; 5-я Российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики», Санкт-Петербург, 2009; 12-й Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», Лоо, Россия, 2009; 18-я Международная конференция по ионике твердого тела, Варшава, Польша, 2011; 10-й Международный симпозиум по системам с быстрым ионным переносом, Черногловка, Россия, 2012; 19-я Международная конференция по ионике твердого тела, Киото, Япония, 2013; 15-я Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», Санкт-Петербург, 2014; 11-й Международный Симпозиум по системам с быстрым ионным транспортом, Польша, 2014; 17-я Международная конференция по твердофазным протонным проводникам, Сеул, Корея, 2014; 3-я Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Черногловка, 2015; 3-й Международный Конгресс по энергоэффективности и материалам для энергетики, Турция, 2015; XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 2016.

Личный вклад автора

Постановка задачи, выбор объектов исследования, осаждение и синтез пленок цирконатов кальция и стронция, проведение большей части экспериментов по измерению электротранспортных свойств пленок, разработка методов определения толщины и поперечного сопротивления пленки, исследование транспортных свойств титанатов кальция и стронция, интерпретация и обобщение полученных результатов проводились лично автором.

Изучение состава, кристаллической структуры и микроструктуры образцов выполнено при поддержке центра коллективного пользования ИВТЭ УрО РАН «Состав вещества». Рентгенографический анализ образцов проводили к.х.н., н.с. С.В. Плаксин и к.х.н., н.с. Б.Д. Антонов, микрорентгеноспектральный анализ -

н.с. А.А. Панкратов, исследования методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии - к.ф.-м.н., н.с. О.Г. Резницких.

Уточнение структуры методом полнопрофильного анализа проводил к.ф.-м.н., доцент Уральского государственного университета В.А. Горбунов. Исследования методами наноиндентирования проведены д.т.н. С.В. Смирновым и к.т.н., н.с. Е.О. Смирновой (Институт машиноведения УрО РАН). Монокристаллы $Zr_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$ (YSZ) предоставлены д.ф.-м.н. Е.Е. Ломоновой (Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН).

Техническую поддержку при изготовлении измерительных ячеек и печей оказывал ст. инженер Б.Т. Таразанов. В обсуждении результатов принимали участие д.х.н., гл.н.с. С.Н. Шкерин и к.х.н., вед.н.с. В.П. Горелов.

Структура и объем работы

Диссертация содержит введение, шесть глав, заключение, выводы и список литературы. Полный объем диссертации составляет 302 страницы, включая 10 таблиц и 131 рисунок. Библиографический список содержит 311 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Во **введении** обоснованы актуальность темы диссертации, выбор объектов исследования, сформулированы цель и задачи работы, отмечены ее научная новизна и практическая значимость, приведены сведения о публикациях, апробации полученных результатов, личном вкладе автора, структуре и объеме диссертации.

В **первой главе** на основе анализа литературных данных по микроструктуре пленок твердооксидных электролитов, осаждаемых физическими и химическими методами, обоснован выбор химического растворного метода, как более эффективного для получения плотных пленок. При осаждении пленок твердооксидных электролитов физическими методами пленки, как правило, имеют рыхлую столбчатую структуру, для рекристаллизации которой требуются высокие температуры – 1400°C и более [6-8]. Отрицательным эффектом высокотемпературной обработки является активизация взаимодействия пленки с подложкой. Осаждение активных прекурсоров и синтез пленки непосредственно

на подложке при использовании химических методов способствуют более прочному сцеплению с подложкой, формированию более прочных связей между частицами в слое и, соответственно, более плотной микроструктуры пленки, причем при значительно меньших температурах по сравнению с вакуумным осаждением.

Наиболее экономичным и технологически простым является химический метод с использованием жидкофазного прекурсора. Главные достоинства этого метода – возможность получать пленки практически любого катионного состава с неограниченным числом компонентов, а также варьировать микроструктуру и свойства осаждаемых пленок путем изменения параметров пленкообразующего раствора и режима термообработки. Простой способ нанесения раствора на подложку – путем вертикального окунания – обеспечивает возможность получения пленочных электролитов для ТОТЭ как планарной, так и трубчатой конструкции.

В главе рассматривается роль взаимодействия в гетеросистеме «подложка/ пленочный электролит». Литературные данные свидетельствуют о том, что уже при сравнительно низких температурах (700°C) активно протекают процессы диффузии элементов подложки в пленку твердооксидного электролита [9, 10]. Характер диффузионного взаимодействия зависит от химического состава материалов подложки и пленки, микроструктуры пленки, температуры совместной термообработки и многих других факторов. Мелкозернистая структура пленок способствует быстрой диффузии элементов подложки в пленку по границам зерен.

Во **второй** главе рассмотрены применяемые методики эксперимента. В работе использован комплекс современных взаимодополняющих методов аттестации и исследования образцов. Фазовый и структурный анализ образцов проводили на дифрактометрах ДРОН-3 и D-Max 2200 (Rigaku, Япония) в $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучении с монохроматором при комнатной температуре в воздушной среде. Для исследования тонких пленок использовали режим скользящего пучка. Микроструктуру и элементный состав образцов исследовали методом

сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии при помощи микроскопов MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия) и JSM-5900LV (Jeol, Япония), оснащенных энерго- и волнодисперсионным спектрометрами INCA Energy 200 и INCA Wave 500 (Oxford Instruments, Великобритания). Морфологию поверхности пленок изучали также при помощи атомно-силового микроскопа, встроенного в трибоиндентор TI 900 Triboindenter (Hysitron, США).

Термический анализ проводили при помощи комплекса, состоящего из прибора синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия) и масс-спектрометра QMS 403 C Aeolos (NETZSCH, Германия). Твердость образцов изучали с помощью трибоиндентора TI 900 Triboindenter (Hysitron, США). Динамическую вязкость растворов определяли при помощи вибрационного вискозиметра SV-1A (AND, Япония).

Для измерения электропроводности образцов применяли постоянноточковые методы – четырехзондовый на постоянном токе, блокирующих электродов Хебба-Вагнера (для измерения электронной проводимости) – и метод электрохимического импеданса при помощи импедансметра Parstat 2273-SVS (Advanced Measurement Technology Inc., США) в диапазоне частот 0.1-1 МГц. Числа переноса определяли при помощи измерения напряжения разомкнутой цепи газовых концентрационных ячеек.

В главе изложена суть предложенного в работе метода определения толщины пленки, основанного на различии откликов материалов пленки и подложки на наноиндентирование. Метод основан на анализе кривых нагружения для чистой подложки и подложки с пленкой, схематично изображенных на рис. 1.

Кривая нагружения для относительно «мягкой» пленки на «твердой» подложке при малых значениях глубины индентирования h определяется свойствами пленки, а при значениях h , превышающих толщину пленки, – свойствами подложки (рис. 1 а). При больших нагрузках P , когда глубина индентирования значительно превышает толщину пленки, кривые нагружения

для чистой подложки и подложки, покрытой пленкой, симбатны и смещены относительно друг друга по оси абсцисс (глубина вдавливания) на величину, соответствующую толщине пленки. Смещение кривых нагружения для чистой подложки и подложки с пленочным покрытием по оси абсцисс при таких значениях глубины вдавливания, когда смещение не зависит от нагрузки, соответствует толщине пленки.

В случае более твердых пленок по сравнению с подложкой, при малых нагрузках на индентор, когда глубина вдавливания много меньше толщины пленки, форма кривой нагружения определяется свойствами пленки, а с увеличением нагрузки зависимость $P - h$ плавно переходит к кривой, определяемой свойствами подложки (рис. 1 б). Величина глубины вдавливания, при которой кривая нагружения для пленки стыкуется с кривой для чистой подложки, соответствует толщине пленки.

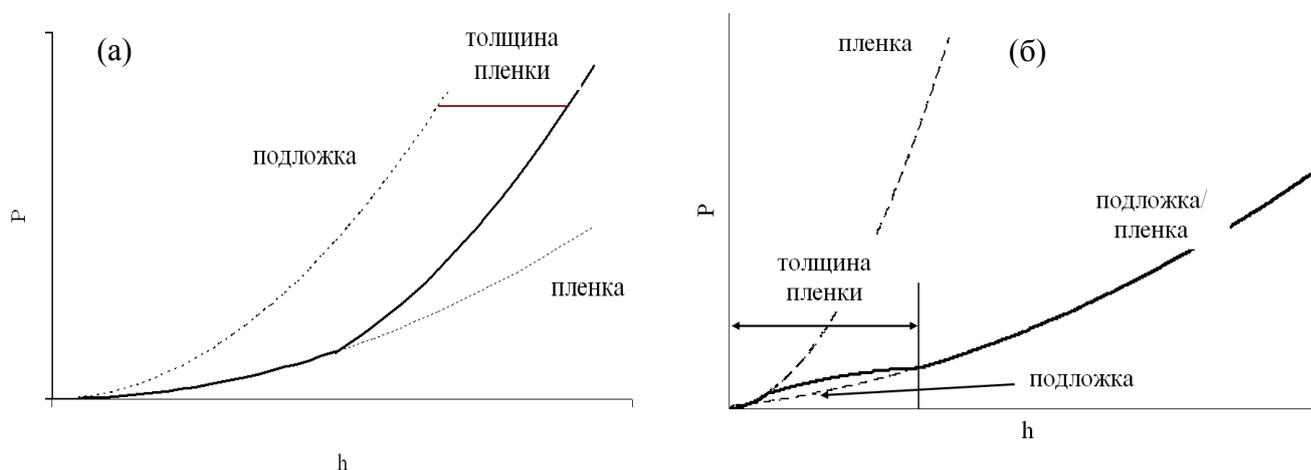


Рис. 1. Схематичное изображение кривых нагружения для «мягкой» пленки на «твердой» подложке (а) и «твердой» пленки на «мягкой» подложке (б) – сплошные линии, пунктирные линии – кривые нагружения для материалов подложки и пленки

В отличие от метода эллипсометрии, наноиндентирование позволяет определять толщину пленок, осажденных на подложках с близким коэффициентом преломления или с шероховатой поверхностью, не требует трудоемкой подготовки образцов, как в случае использования электронной микроскопии. Значения толщины пленок, полученные описанным методом и из

электронных микрофотографий, согласуются между собой, что позволяет говорить об их достоверности.

Третья глава посвящена исследованию механизма формирования пленок твердооксидных электролитов на основе цирконатов кальция и стронция при осаждении химическим раствором методом. В качестве прекурсоров использовали растворимые в этаноле соли - оксихлорид циркония $ZrOCl_2 \times 8H_2O$ (х.ч.), нитраты кальция, стронция и иттрия - $Ca(NO_3)_2 \times nH_2O$ (х.ч.), $Sr(NO_3)_2 \times nH_2O$ (х.ч.), $Y(NO_3)_3 \times nH_2O$ (х.ч.). Сначала готовили индивидуальные растворы солей в этаноле, затем соединяли их в соотношении, соответствующем заданному составу пленки. Концентрации пленкообразующих растворов соответствовали 90 г сложного оксида $CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (CZY) и 18 г $SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ (SZY) на 1 литр раствора. Вязкость растворов составляла соответственно 3.5 и 2.5 мПа·с при 24°C. Полученные растворы бесцветны, прозрачны, что указывает на то, что размер частиц растворенного вещества не превышает 1 нм.

Раствор-прекурсор наносили на подложки методом вертикального окунаения с последующим медленным вытягиванием. Использование низковязких растворов позволяет наносить очень тонкий слой, что позволяет избежать или значительно уменьшить растрескивание пленки при высушивании и синтезе, в отличие от золь-гель технологии.

Из данных термогравиметрических и рентгеновских исследований следует, что синтез пленок завершается при температуре 1000°C, что на 600°C меньше, чем для массивных цирконатов [11-13]. Процесс роста пленки протекает по островковому механизму Вольмера – Вебера. Синтезированные пленки имеют нанокристаллическую структуру с размером зерна 50-100 нм; в ходе пост-синтетического отжига при температуре 1000°C происходит рекристаллизация пленок, в результате которой латеральный размер зерна может превышать толщину пленки. Эволюцию микроструктуры пленок $SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ (SZY), полученных семикратным нанесением раствора, в ходе отжига при 1000°C можно наблюдать на рис. 2 а–г. Толщина пленок, по данным наноиндентирования, составляет 100 ± 10 нм (рис. 3). Когда размер зерен d

становится равным толщине пленки, их дальнейший рост протекает по аномальному механизму. Увеличение размера зерна в пленке при увеличении продолжительности отжига t описывается законом $d \sim t^{2/3}$ (рис. 2 д).

На примере монокристаллов YSZ выявлено влияние кристаллографической ориентации подложки на микроструктуру и твердость пленок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (CZY): в ряду ориентаций кристалла YSZ (111), (100), (110) размер зерна в пленке увеличивается (рис. 4). Распределение зерен по размеру для пленок толщиной 700 – 800 нм (см. рис. 4 г), осажденных на подложках с разной

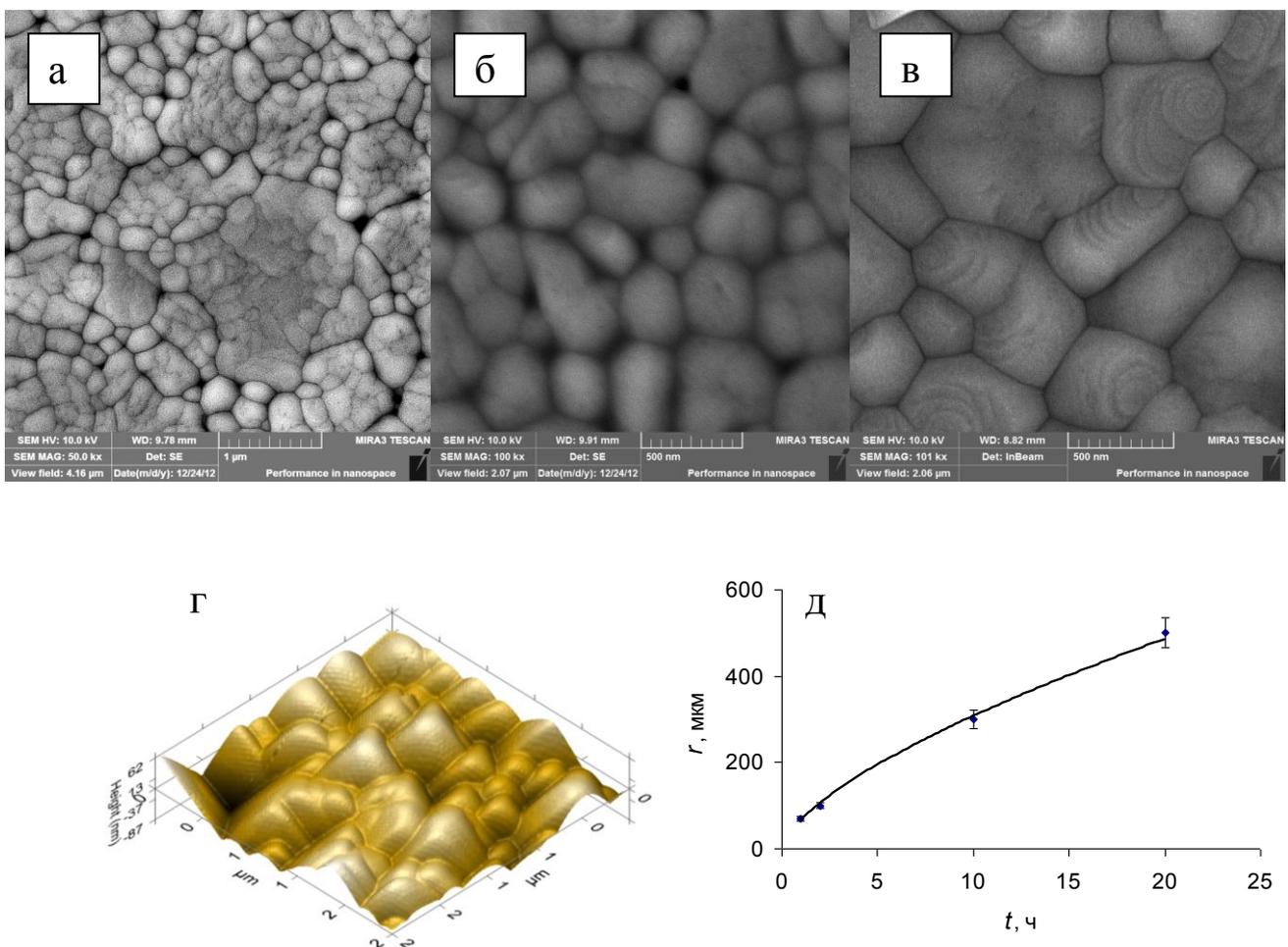


Рис. 2. Микрофотографии пленок $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ после семикратного нанесения раствора и отжига при 1000°C в течение: (а) 2, (б) 10 и (в, г) 20 часов и зависимость среднего размера зерна r в пленке от продолжительности отжига t (д)

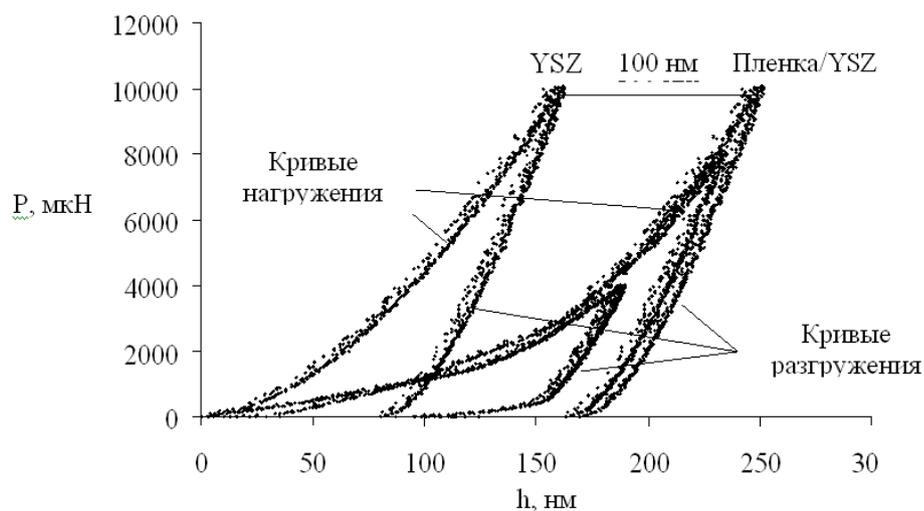


Рис. 3. Кривые индентирования для пленки SZY, полученной 7-кратным нанесением раствора-прекурсора и 20-часового отжига при 1000°C

ориентацией, после отжига в течение 10 часов при 1000°C, представлено на рис. 5. Можно видеть, что в пленке на подложке (111) средний размер зерна меньше толщины пленки, а распределение является мономодальным, что указывает на нормальный рост зерен. В пленках на подложках с ориентациями (100) и (110) размер некоторых зерен становится больше толщины пленки. Для этих пленок наблюдается бимодальное распределение зерен по размеру, указывающее на протекание рекристаллизации пленки по аномальному механизму.

Влияние кристаллографической ориентации подложки на микроструктуру пленки может быть обусловлено размерным фактором. YSZ имеет кубическую гранецентрированную структуру с параметром решетки $a = 5.12 \text{ \AA}$ [14, 15]. Расположение ионов Zr (Y) на гранях (100), (110) и (111), схематично представленное на рис. 6, позволяет разместить частицу наибольшего радиуса ($r > a$) на грани (110). Поэтому при нанесении раствора, в котором размер частиц дисперсной фазы составляет до 1 нм, на поверхности (110) реализуются более благоприятные условия для их «прицепления» к подложке.

Ориентация подложки влияет на твердость пленок – наблюдается тенденция ее роста в ряду ориентаций кристалла YSZ (111), (100), (110) от 7.5-8.0 до 8.6 ГПа, что, очевидно, обусловлено увеличением размера зерна в пленке.

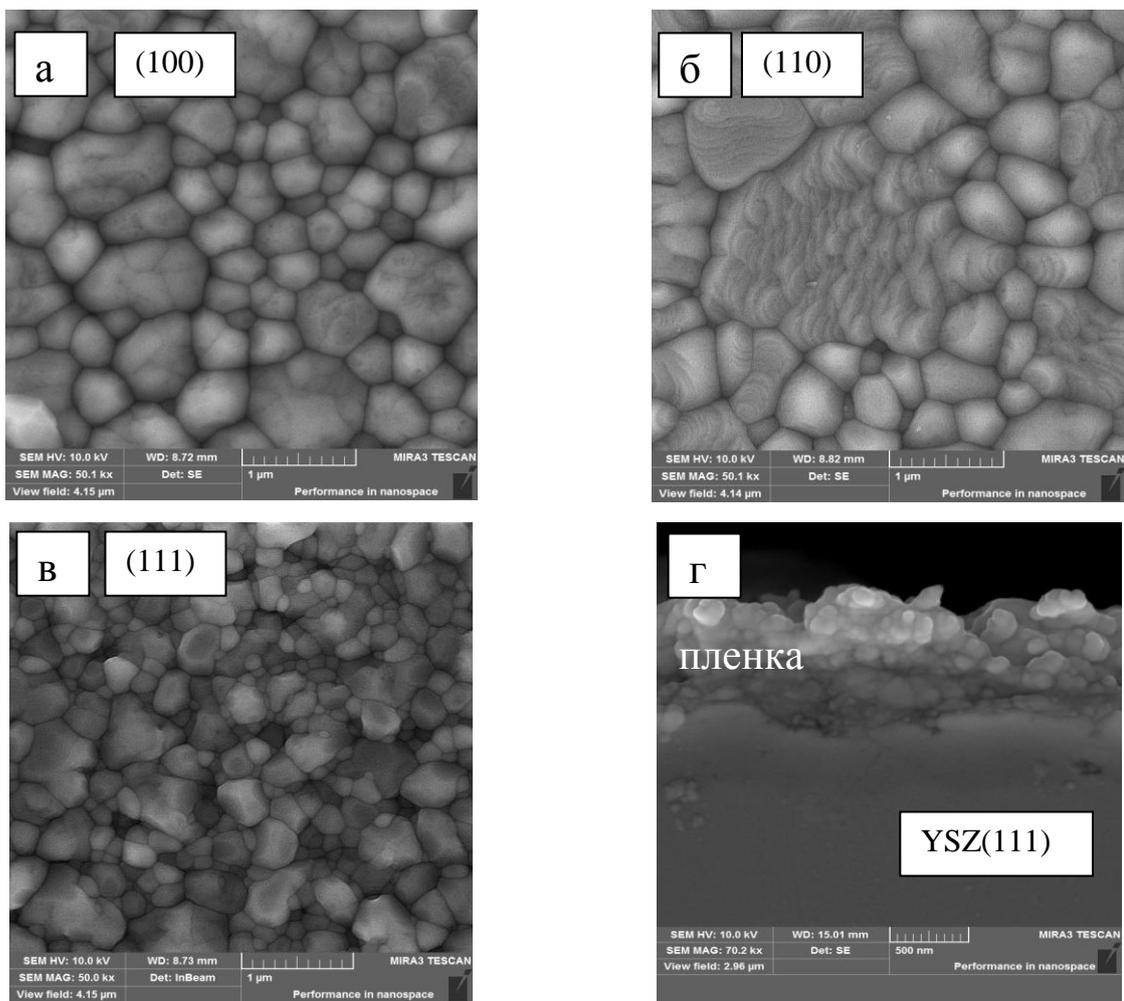


Рис. 4. Микрофотографии пленки CZY после 10-кратного нанесения раствора прекурсоров и отжига при 1000°C в течение 10 часов, на монокристаллах YSZ с кристаллографической ориентацией (100) – (а), (110) – (б) и (111) – (в), и поперечного сечения пленки на подложке YSZ (111) – (г).

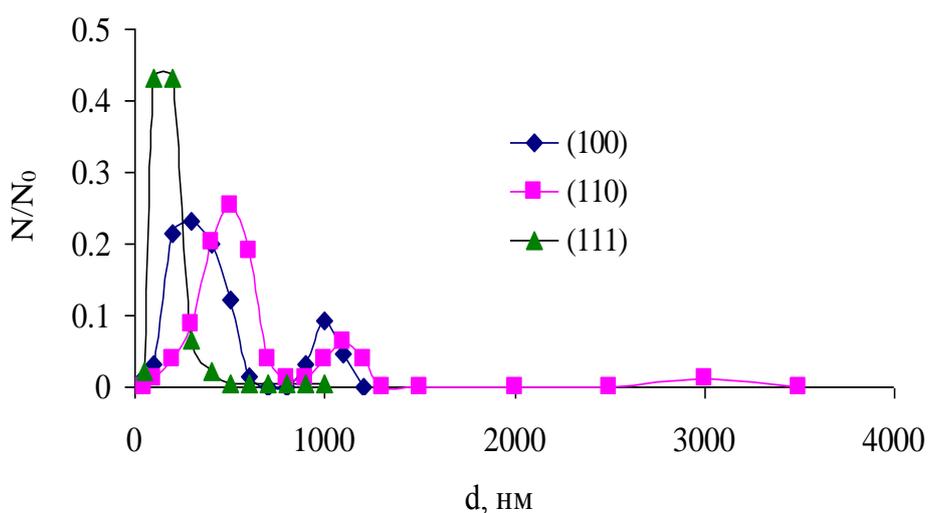


Рис. 5. Распределение зерен в пленках CZY по размеру в зависимости от ориентации подложки YSZ

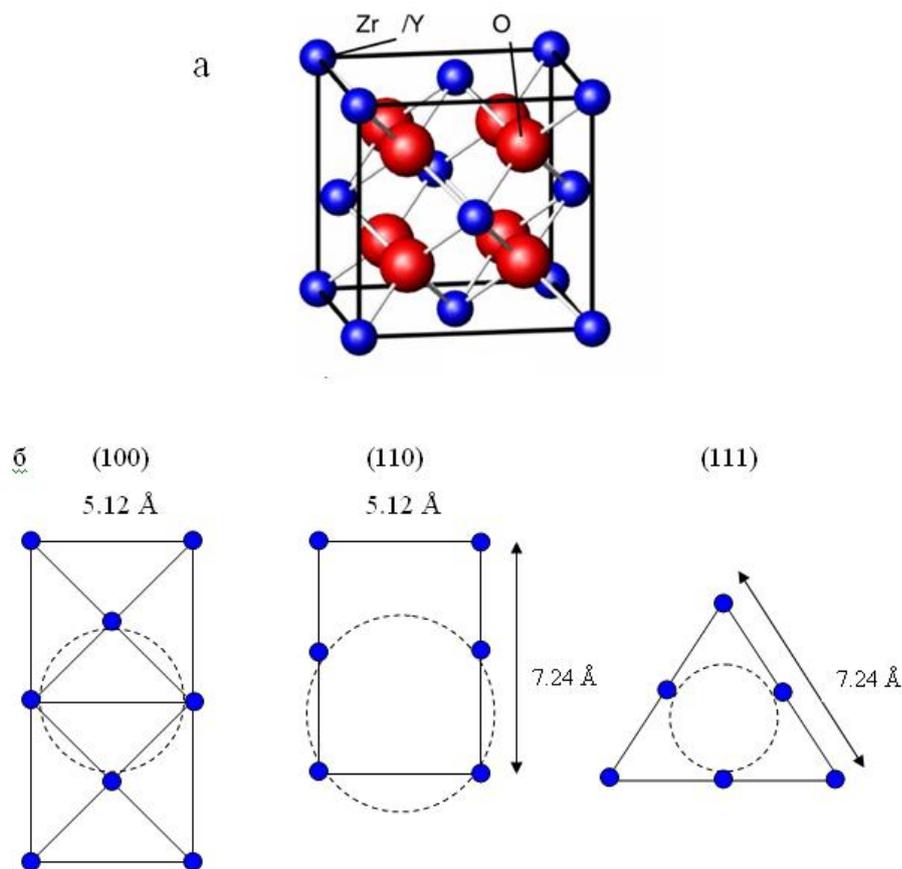


Рис. 6. Распределение зерен в пленках CZY по размеру в зависимости от ориентации подложки YSZ

Показана возможность получения плотных пленок на пористых подложках химическим раствором методом путем многократного нанесения раствора. Описаны разработанные модификации базового растворного метода, позволяющие получать газоплотные пленки на пористых подложках при меньшем числе нанесений раствора. Введение в раствор солей органического загустителя – поливинилбутираля или поливинилового спирта в случае соответственно спиртового и водного раствора солей – увеличивает вязкость раствора, вследствие чего он меньше «впитывается» пористой подложкой и быстрее формируется сплошная пленка [16]. Другая модификация состоит в том, что в исходный раствор солей вводится порошок-прекурсор, полученный из этого же раствора путем высушивания и прокалики при 550°C. В полученной суспензии присутствуют кластеры разного размера – до 1 нм в растворе и более крупные в дисперсной фазе [17]. Это обеспечивает более плотную упаковку

частиц при высушивании суспензии на поверхности подложки и способствует формированию плотной пленки сложного оксида при синтезе.

В таблице 1 приведены тип, вязкость и количество нанесений жидкофазного прекурсора на подложку с плотностью 75%, необходимые для получения газоплотной пленки CZY. Можно видеть, что использование модифицированных растворных методов позволяет сократить число циклов «нанесение/синтез» для формирования плотной пленки на подложке с плотностью 75 % до 5-8, вместо 20 при использовании базового метода.

Таблица 1

Тип, вязкость и количество нанесений жидкофазного прекурсора на подложку с относительной плотностью 75% для получения плотной пленки CZY

	Вязкость, мПа·с (24°C)	Число нанесений жидкофазного прекурсора	Газопроницаемость пленки, мкм ²
Раствор солей в этаноле с концентрацией 90 г/л в пересчете на CZY	3.5	15	$0.11 \cdot 10^{-3}$
Раствор солей в этаноле с концентрацией 90 г/л в пересчете на CZY	3.5	20	0
Раствор солей в этаноле + 1 масс. % ПВБ	13.6	5 (раствор с ПВБ) + 3 (исходный раствор)	$0.08 \cdot 10^{-3}$
Суспензия на основе раствора солей в этаноле и порошка-прекурсора с концентрацией 20 г/л	10.0	2 (суспензия) + 3 (исходный раствор)	0
Суспензия на основе раствора солей в этаноле и порошка-прекурсора с концентрацией 40 г/л	6.0	3 (суспензия) + 2 (исходный раствор)	$0.03 \cdot 10^{-3}$

В четвертой главе рассмотрены факторы, влияющие на электропроводность пленок твердооксидных электролитов, способы измерения их электропроводности, на примере пленок на основе цирконатов стронция и кальция, осажденных на монокристаллах YSZ, изложена суть предложенного в работе способа измерения поперечного сопротивления пленок твердооксидных электролитов на ионопроводящих подложках методом электрохимического импеданса. Очевидно, что электрические измерения на таких объектах возможны только на переменном токе, так как постоянный ток будет блокироваться подложкой. Метод основан на сравнительном анализе спектров импеданса ячеек «электрод/подложка/электрод» и «электрод/подложка/пленка/электрод». Преимуществом использования подложки, не имеющей электронной проводимости, является возможность изучать пленки со сквозными микродефектами (поры, трещины), которые в случае электропроводящей подложки приводили бы к короткому замыканию. Кроме того, метод дает возможность оценить влияние межфазной границы между двумя ионопроводящими оксидами на перенос заряда в перпендикулярном направлении.

Как можно видеть на рис. 7, на годографах импеданса ячеек Ag/пленка/YSZ/Ag с пленкой SZY, в отличие от годографа ячейки Ag/YSZ/Ag, появляется среднечастотный релаксационный процесс с характерной емкостью 10^{-9} - 10^{-8} Ф/см², чувствительный к микроструктуре пленки и влажности. Среднечастотная дуга может быть обусловлена откликом пленки (межзеренных границ), а также межфазной границы между оксидами YSZ и SZY. Очевидно, что отклик границ зерен в пленке должен быть симметричен по отношению к направлению внешней поляризации, в отличие от отклика межфазной границы. Измерения импеданса в условиях внешней поляризации позволили разделить вклады межзеренных границ и межфазной границы. Сопротивление R_{MF} , связанное со среднечастотным релаксационным процессом, увеличивается при наложении положительного внешнего поля (знак «+» на пленке, «-» на подложке) и уменьшается при смене полярности. При некоторой разности

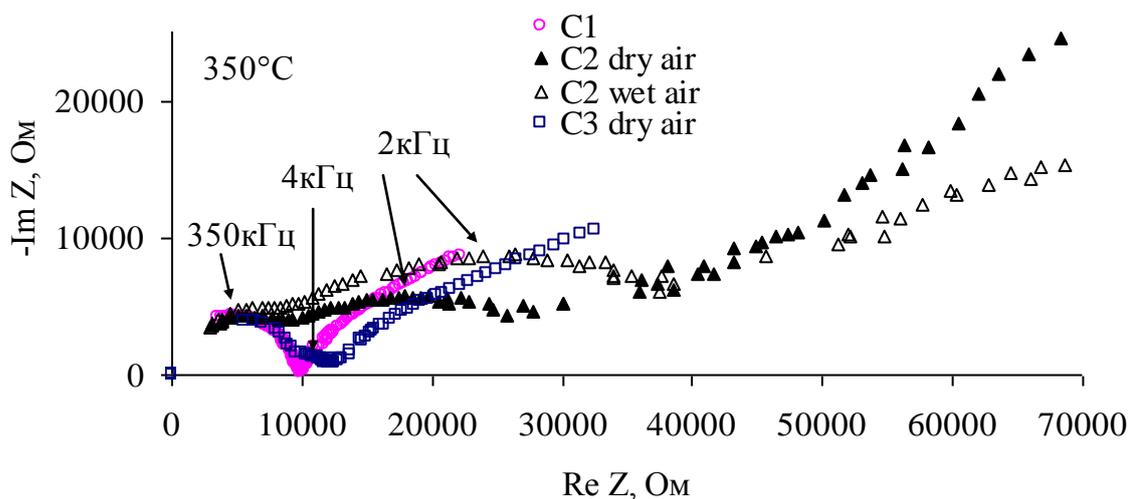


Рис. 7. Годографы импеданса ячеек Ag/YSZ/Ag (C1), Ag/пленка/YSZ/Ag с мелкозернистой пленкой SZY (C2) и Ag/пленка/YSZ/Ag с крупнозернистой пленкой SZY (C3) при температуре 350°C в сухом ($p_{H_2O} = 40$ Па) и влажном ($p_{H_2O} = 2340$ Па) воздухе

потенциалов U^* сопротивление R_{MF} достигает значения, практически не изменяющегося при дальнейшем увеличении внешнего поля (рис. 8). Величину U^* следует полагать равной разности потенциалов на границе YSZ/SZY. Когда разность потенциалов на межфазной границе YSZ/SZY оказывается скомпенсированной внешним полем, отклик на переменноточковое возмущение в среднечастотном диапазоне обусловлен лишь межзеренными границами в пленке. Таким образом, сопротивление среднечастотного процесса можно разделить на две части: одна из них, R_l , отвечает сопротивлению границы YSZ/SZY, а вторая, R_{gb} , – сопротивлению межзеренных границ в пленке SZY (рис. 8).

Показано, что с ростом размера зерна сопротивление границ зерен в пленке и сопротивление межфазной границы с подложкой уменьшаются. Проводимость границ зерен в мелкозернистой пленке SZY при температуре 350°C составляет $5.3 \cdot 10^{-9}$ См/см, сопротивление границы YSZ/SZY в отсутствие внешней поляризации – 5.0 ± 0.5 кОм·см²; для крупнозернистой пленки соответственно $4.0 \cdot 10^{-8}$ См/см и 0.13 ± 0.01 кОм·см². Уменьшение сопротивления границ зерен с ростом размера зерна обусловлено уменьшением числа межзеренных границ в пленке; снижение сопротивления межфазной границы объясняется более

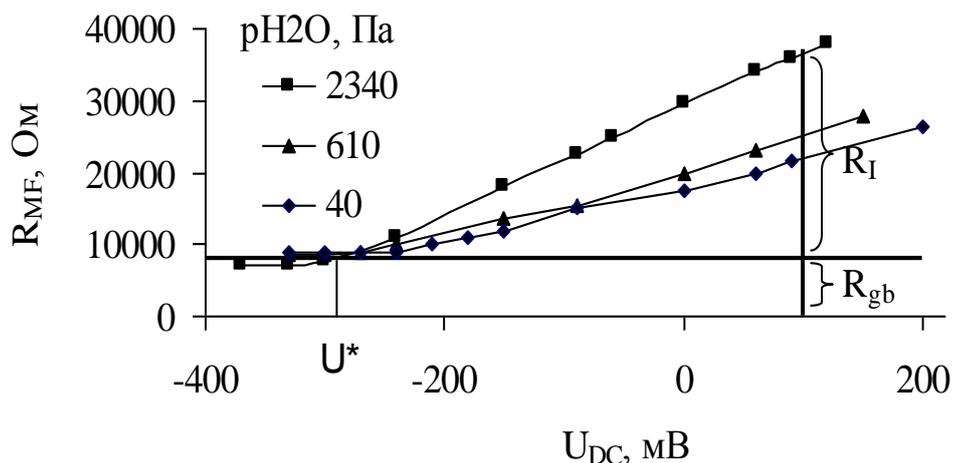


Рис. 8. Зависимость сопротивления R_{MF} , соответствующего среднечастотной окружности на годографе импеданса ячейки с мелкозернистой пленкой SZY, от внешней разности потенциалов U_{DC} при температуре $350^{\circ}C$

плотным контактом между пленкой и подложкой в результате взаимопроникновения элементов границащих фаз при длительном отжиге.

На примере монокристаллов YSZ выявлено влияние кристаллографической ориентации подложки на электропроводность пленки CZY. На рис. 9 можно видеть, что наибольшую проводимость имеет пленка на подложке YSZ (110), что обусловлено наиболее крупнозернистой структурой и, следовательно, меньшим сопротивлением границ зерен. Проводимость наиболее крупнозернистой пленки – на подложке YSZ (110) – возрастает с увеличением влажности при температурах ниже $600^{\circ}C$, что указывает на протонный перенос (рис. 10).

Пятая глава посвящена изучению структуры и транспортных свойств потенциальных материалов несущих электродов для пленочных электролитов на основе цирконатов кальция и стронция – титанатов щелочноземельных металлов. Представлены результаты исследования общей, электронной и протонной проводимости $CaTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0.5$) от парциального давления кислорода p_{O_2} , содержания железа и температуры. Показано, что в окислительных и восстановительных атмосферах исследуемые оксиды имеют смешанную кислород-ионную и электронную (р- и n-типа соответственно) проводимость, в

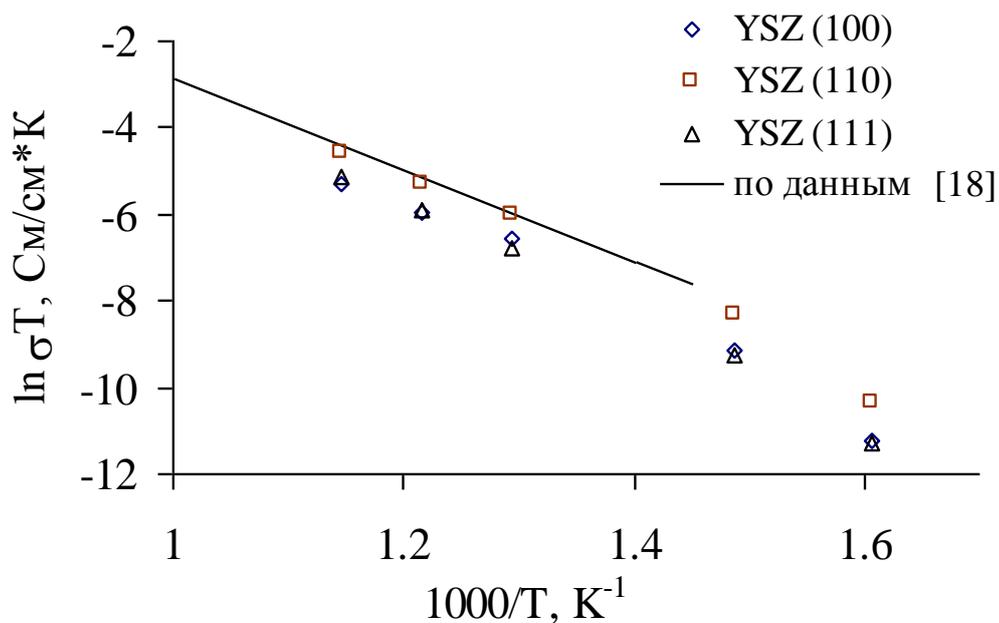


Рис. 9. Температурные зависимости проводимости пленок CZY, осажденных на подложках YSZ с ориентациями (100), (110) и (111), в сухом воздухе ($p_{H_2O} = 40$ Па). Для сравнения приведены данные для массивного образца близкого состава – $CaZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ (сплошная линия) [18]

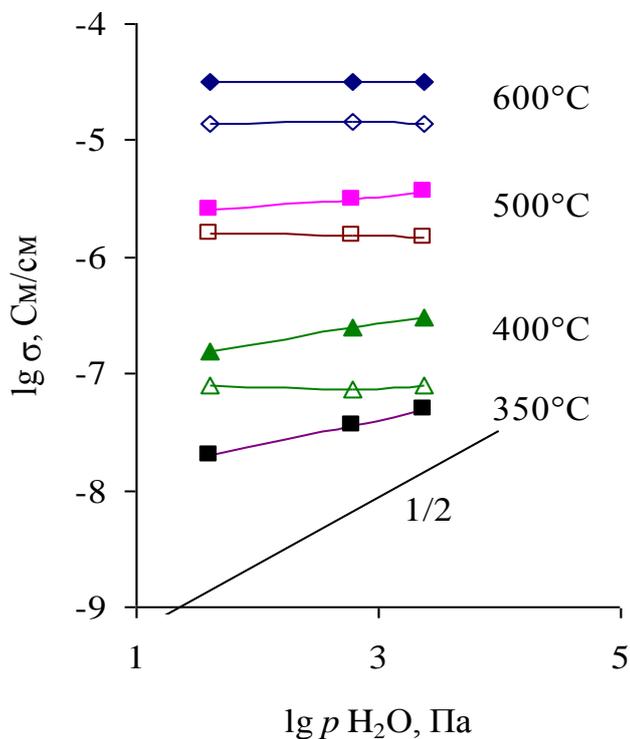


Рис. 10. Зависимости проводимости пленок CZY, осажденных на подложках YSZ с ориентациями (110) (закрашенные символы) и (111) (незакрашенные символы) от влажности воздуха

области промежуточных pO_2 доминирует кислород-ионная проводимость. Числа переноса протонов составляют доли процента и уменьшаются с ростом содержания железа и температуры. На основе измеренных ионной и электронной проводимостей построены зависимости чисел переноса ионов t_i и амбиполярной проводимости σ_{amb} от pO_2 (рис. 11).

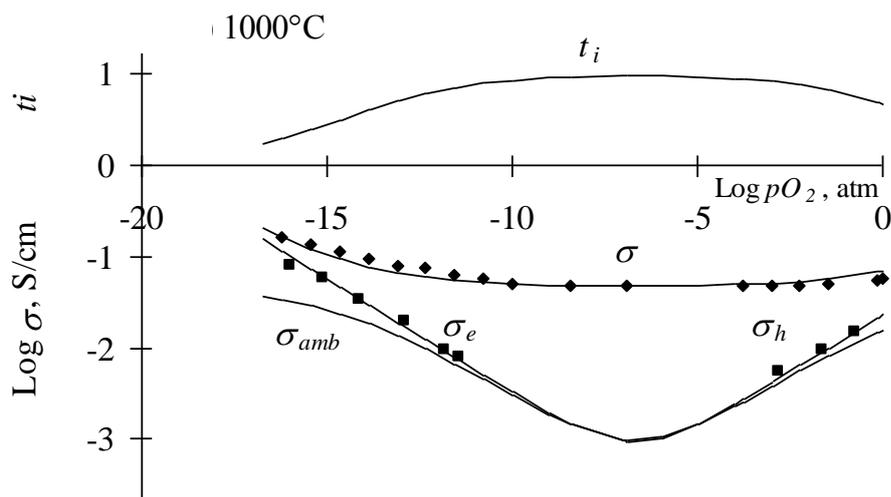


Рис. 11. Числа переноса ионов, общая, электронная и амбиполярная проводимость в зависимости от pO_2 для состава $CaTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ с $x = 0.1$. Сплошные линии – расчетные зависимости

В главе показано, что при замещении ионов титана железом в титанатах щелочноземельных металлов концентрационные зависимости ионной проводимости имеют максимум при концентрации железа $x = 0.2$ (рис. 12). На основе результатов уточнения кристаллической структуры $CaTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ предложена модель распределения и переноса ионов (вакансий) кислорода в титанатах при замещении ионов Ti^{4+} трехвалентными примесями, объясняющая концентрационные зависимости ионной проводимости.

Результаты уточнения структуры показали, что ионы кислорода занимают в элементарной ячейке перовскита два типа позиций: позиции с кратностью 4 (O(4)) и позиции с кратностью 8 (O(8)), которые образуют октаэдры. При замещении титана железом образуются вакансии кислорода в позициях O(8), лежащих в одной плоскости с ионами Ti (Fe), при этом коэффициенты заполнения позиций O(4) практически равны 1 для всех значений x . Поэтому, для

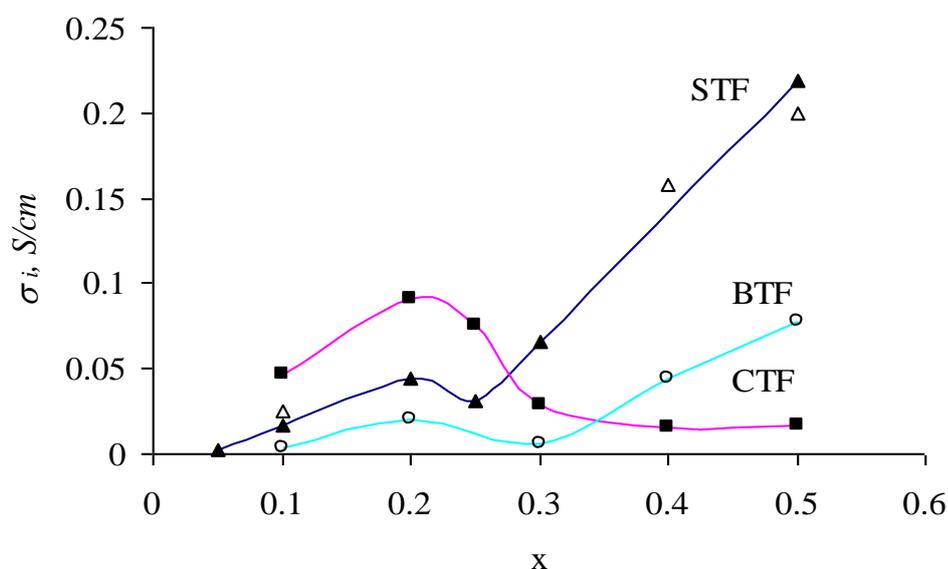


Рис. 12. Ионная проводимость $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$, $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от содержания железа при 1000°C . Данные для $\text{BaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ – [19]. Незакрашенные треугольники – данные для $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ из работы [20]

упрощения можно рассматривать не кислородные октаэдры, в центре которых находится ион Ti (Fe), а сечение решетки плоскостью (001), проходящей через центры октаэдров.

Каждый ион титана в плоскости (001) окружен ионами кислорода, образующими квадрат, граничащий своими вершинами с четырьмя такими же квадратами (рис. 13). При замещении титана железом образуются вакансии кислорода. При малых концентрациях железа ионы примеси, а, следовательно, и вакансии кислорода, статистически распределяются в решетке перовскита, согласно требованию максимума энтропии. При увеличении содержания железа до $x = 0.2$ каждый пятый атом титана замещен железом, и весь кристалл можно рассматривать как совокупность фрагментов, изображенных на рис. 13 б, при этом одна вакансия кислорода приходится на два фрагмента, так как $2[\text{Fe}'_{\text{Ti}}] = [\text{V}''_{\text{O}}]$. Дальнейшее увеличение концентрации железа сопровождается образованием дефектов замещения в соседних квадратах и связанной с ними вакансии кислорода.

При $0.2 < x \leq 0.3$ вакансии кислорода, или, с точки зрения предлагаемой модели, фрагменты, изображенные на рис. 13 б, статистически распределены по

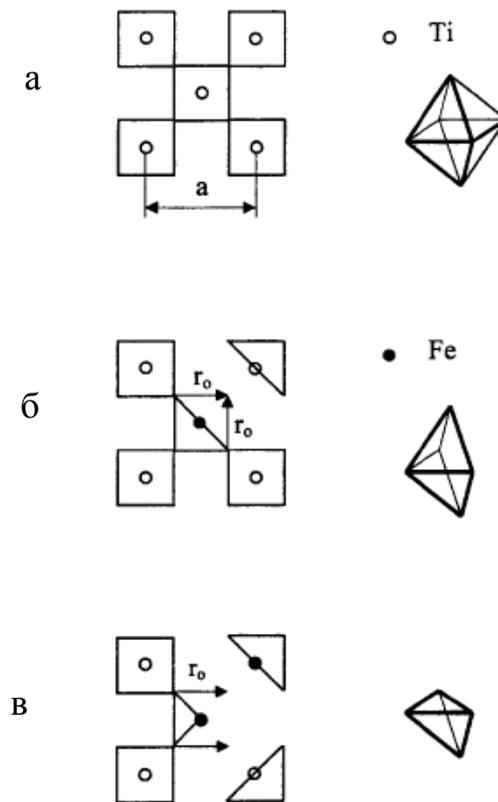


Рис. 13. Сечение плоскости (001) и координационные полиэдры ионов Fe в $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$: (а) $x = 0$, (б) $x \geq 0.2$, (в) $x \geq 0.4$

кристаллической решетке. При $x = 0.4$ каждый фрагмент должен содержать два дефекта замещения Fe'_{Ti} и одну вакансию кислорода, а при $x > 0.4$ образуются комплексы из двух вакансий кислорода – димеров, при этом два атома железа оказываются в пентаэдрически координированных позициях, а третий – в тетраэдрически координированной (рис. 13 в).

Максимум проводимости при концентрации примеси $x = 0.2$ объясняется оптимальным соотношением числа разупорядоченных вакансий кислорода и подвижных ионов кислорода.

При известной амбиполярной проводимости возможно установить профиль pO_2 в сечении мембраны, находящейся в условиях градиента pO_2 , в предположении быстрого обмена кислородом на границе с газом. В случае быстрого обмена на поверхности плотность потока кислорода через газоплотную мембрану, к которой приложен градиент pO_2 , определяется следующим уравнением [21]:

$$jO_2 = -\frac{RT}{16F^2L} \int_{pO_2^0}^{pO_2^L} \sigma_{amb} d \ln pO_2, \quad (1)$$

где L – толщина мембраны, pO_2^0 и pO_2^L – парциальные давления кислорода на противоположных поверхностях мембраны.

Поток ионов через любой слой мембраны толщиной l ($0 < l < L$) имеет следующий вид:

$$jO_2 = -\frac{RT}{16F^2l} \int_{pO_2^0}^{pO_2^l} \sigma_{amb} d \ln pO_2, \quad (2)$$

где pO_2^l – значение pO_2 в сечении l .

Так как поток кислорода через любой слой мембраны dl одинаков, то правые части выражений (1) и (2) можно приравнять и получить следующее выражение:

$$l = L \frac{\int_{pO_2^0}^{pO_2^l} \sigma_{amb} d \ln pO_2}{\int_{pO_2^0}^{pO_2^L} \sigma_{amb} d \ln pO_2}, \quad (3)$$

которое определяет профиль химического потенциала кислорода в поперечном сечении мембраны, разделяющей атмосферы с разным pO_2 , в случае быстрого поверхностного обмена.

Уравнение (3) позволяет рассчитать координату l , соответствующую любому значению pO_2 из интервала $pO_2^0 - pO_2^L$, и, таким образом установить распределение химического потенциала кислорода в сечении мембраны, если известна зависимость амбиполярной проводимости от pO_2 .

На рис. 14 представлены рассчитанные с помощью уравнения (3) и данных по амбиполярной проводимости профили химического потенциала кислорода в сечении мембраны $CaTi_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$, разделяющей воздушную атмосферу (слева, $pO_2^0 = 0.21$ атм) и атмосферу с низким pO_2 (справа, pO_2^L). Можно видеть, что при малых градиентах pO_2 ($pO_2^L = 0.1$ атм) наблюдается практически линейный спад потенциала кислорода в сечении мембраны. С уменьшением pO_2^L ($pO_2^L = 10^{-3}-10^{-5}$

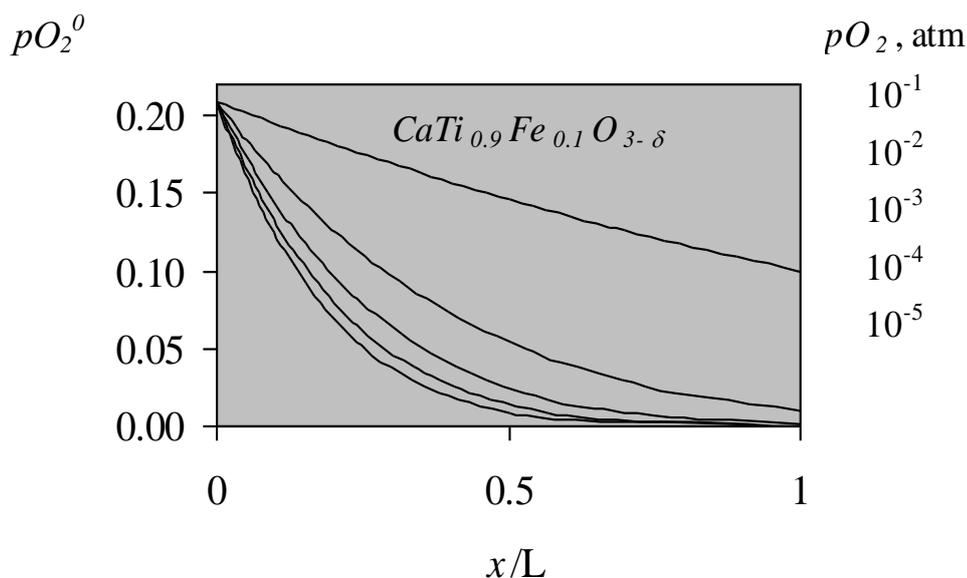


Рис. 14. Профили химического потенциала кислорода в сечении мембраны $\text{CaTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, разделяющей воздушную атмосферу (слева, $pO_2^0 = 0.21$ атм) и атмосферу с низким pO_2 (справа, pO_2^L)

атм) основное падение потенциала кислорода происходит в области мембраны, обращенной к воздуху, а в остальной части сечения химический потенциал кислорода почти не изменяется. Так, при $pO_2^L = 10^{-5}$ атм химический потенциал кислорода падает в 10 раз на 40 % толщины мембраны. Это связано с уменьшением электронной (p -типа) проводимости и, соответственно, амбиполярной проводимости в сечении мембраны с уменьшением pO_2 .

Измерения кислородопроницаемости мембраны на основе титаната кальция $\text{CaTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, показали, что при малых градиентах pO_2 (до одного порядка) кислородопроницаемость хорошо описывается в предположении замедленной амбиполярной диффузии, однако при увеличении градиента pO_2 наблюдается уменьшение экспериментальных значений плотности тока по сравнению с расчетными. Очевидно, это связано с замедлением поверхностного обмена кислородом на границе мембрана/газ и возникновением концентрационного перенапряжения в приповерхностном слое мембраны. С учетом расхождения экспериментальной зависимости плотности тока кислорода через мембрану и расчетной в предположении быстрого обмена на поверхности можно построить профиль химического потенциала кислорода в сечении мембраны (рис. 15).

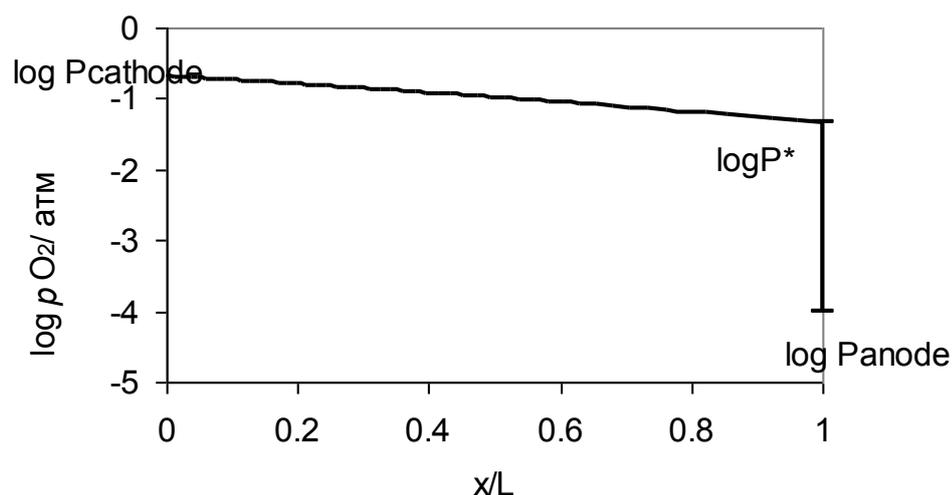


Рис. 15. Схематичное распределение pO_2 в сечении мембраны $\text{CaTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ в условиях градиента pO_2 (0.21 атм и 10^{-4} атм)

Таким образом, кислородопроницаемость допированного титаната кальция лимитируется объемной диффузией при малых градиентах pO_2 и обменом с газовой фазой на поверхности при больших градиентах pO_2 .

В **шестой главе** показано, что даже при сравнительно низкой температуре синтеза пленок (1000°C) протекают процессы диффузии между подложкой и пленкой, о чем свидетельствуют данные элементного анализа, полученные методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

На рис. 16 представлены профили распределения элементов подложки $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (STF) вдоль сечения пленки $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ толщиной 3 мкм в зависимости от расстояния d от границы с подложкой. Концентрации стронция, титана и железа сначала резко уменьшаются с увеличением расстояния от подложки, а на расстоянии более 1 мкм от границы изменяются незначительно.

Изменение состава пленки должно сопровождаться изменением ее свойств, среди которых наиболее нежелательными для электролита могут быть появление электронной проводимости и образование примесных фаз, блокирующих ионный перенос. Чем тоньше электролит – тем более острой является проблема взаимодействия материалов. Для установления природы переноса заряда в

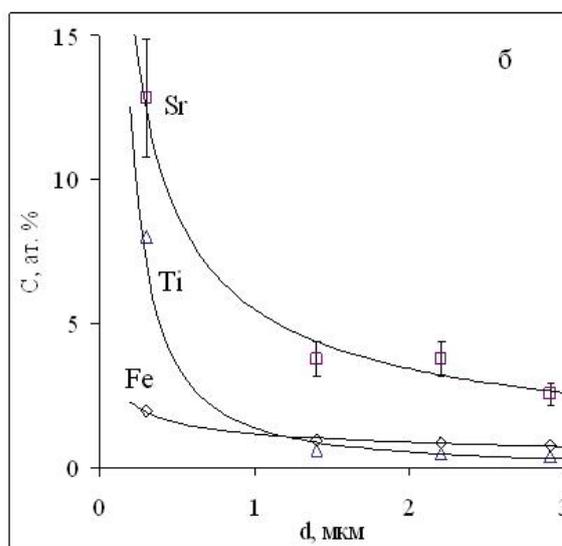
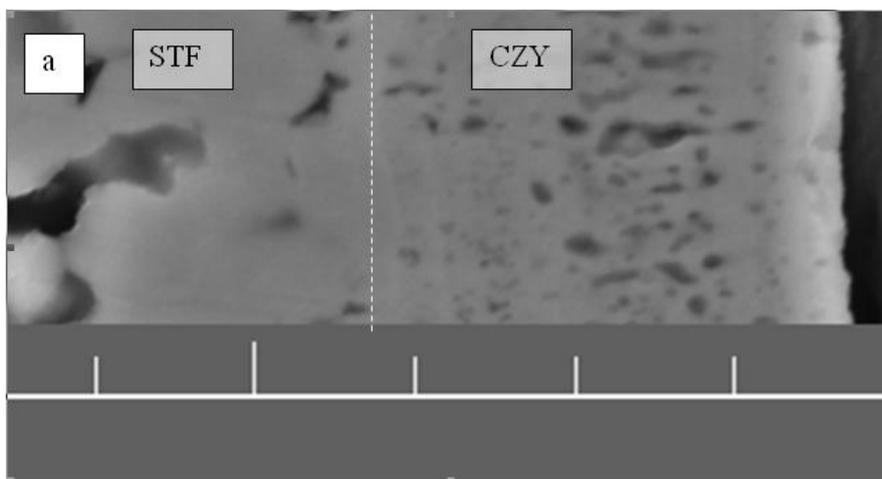


Рис. 16. СЭМ-изображение поперечного сечения плёнки CZY на пористой подложке STF (а) и атомные концентрации стронция, железа и титана в пленке CZY в зависимости от расстояния d от границы с подложкой STF (б). Единичный отрезок на микрофотографии равен 1 мкм

пленочном твердооксидном электролите CZY, полученном на подложке STF, были измерены электропроводность и числа переноса ионов в пленке. Температурные зависимости электропроводности плёнок CZY в координатах Аррениуса близки к линейным (рис. 17). С увеличением толщины пленки величина энергии активации проводимости возрастает (таблица 2). Это объясняется снижением концентрации элементов подложки в сечении пленки по мере удаления от границы с подложкой, вследствие чего средняя по сечению величина энергии активации приближается к значению, характерному для массивных образцов.

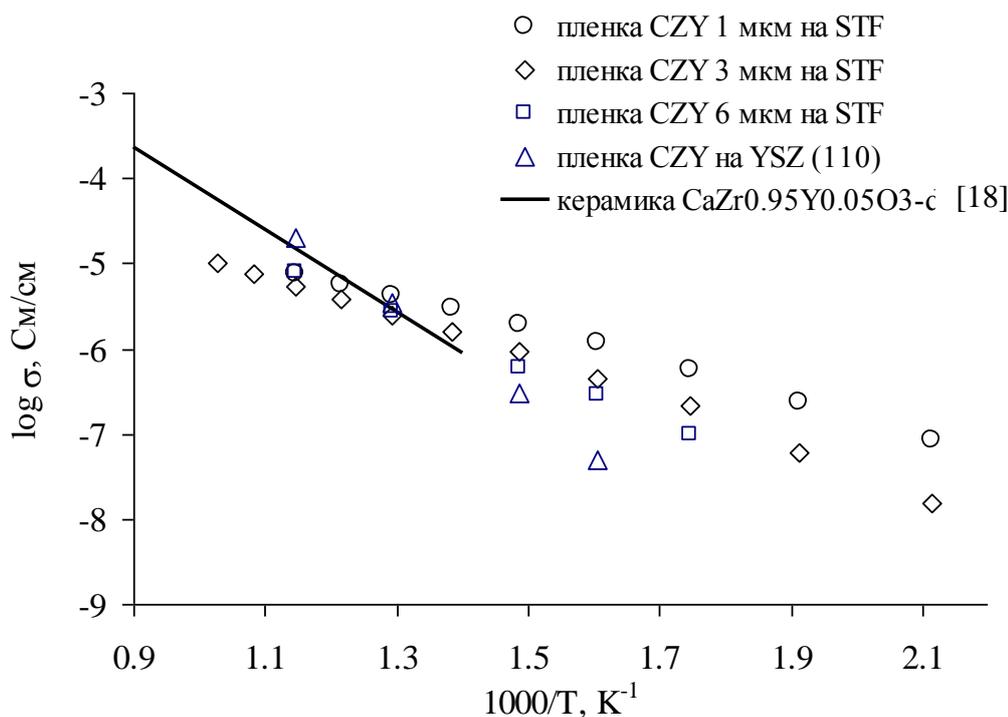


Рис. 17. Температурные зависимости проводимости плёнок CZY разной толщины, осажденных на пористом электроде STF, на воздухе. Для сравнения приведены данные для пленки CZY на монокристалле YSZ (110) и для массивного образца близкого состава [18]

Таблица 2

Энергия активации проводимости пленок CZY

	Еа, кДж/моль
Пленка толщиной 3 мкм на STF	40 ± 2
Пленка толщиной 3 мкм на STF	50 ± 2
Пленка толщиной 6 мкм на STF	62 ± 2
Пленка толщиной 800 нм на YSZ	103 ± 3
Керамика CaZr _{0.95} Y _{0.05} O _{3-δ}	96 [21]

Для выявления природы переноса заряда в пленочном электролите CZY, осажденном на несущем электроде STF, были измерены числа переноса ионов с помощью концентрационной ячейки $pO_2(1)$, Pt/STF/CZY/Pt, $pO_2(2)$. В случае пленочных электролитов с ненулевой электронной проводимостью влияние

поляризационного сопротивления электродов на величину измеряемого напряжения разомкнутой цепи может быть велико и приводит к ошибке при определении чисел переноса ионов из отношения измеряемого напряжения к теоретической ЭДС [22]. Поэтому в работе был применен метод измерения напряжения разомкнутой цепи с одновременным измерением импеданса концентрационной ячейки, позволяющий учесть поляризацию электродов [22, 23].

Показано, что в пленочном электролите CZY толщиной 6 мкм на несущем электроде STF с относительной плотностью 75 % при температурах 500-600°C числа переноса ионов изменяются в интервале 0.93-0.97. Следовательно, несмотря на диффузию ионов подложки, при достаточно большой толщине пленки ее проводимость остается преимущественно ионной.

Концентрационная ячейка $pO_2(1)$, Pt/STF/CZY/Pt, $pO_2(2)$ была протестирована в режиме работы топливного элемента с несущим анодом и несущим катодом STF. При использовании STF в качестве катода поляризационное сопротивление концентрационной ячейки уменьшается, а напряжение разомкнутой цепи и мощность возрастают по сравнению с ячейкой с несущим анодом STF. Максимальное значение мощности ячейки с пленкой CZY толщиной 6 мкм на несущем катоде STF при температуре 600°C и парциальных давлениях кислорода над катодом и анодом соответственно 0.21 и $10^{-20.3}$ атм составляет 1.3 мВт/см², напряжение разомкнутой цепи – 0.629 В (рис. 18).

Исследование природы проводимости пленки электролита CZY на подложке STF и диффузионного взаимодействия в этой системе показывает, что данная комбинация материалов является подходящей с точки зрения применения в ТОТЭ. Диффузия элементов подложки в пленку приводит к уменьшению энергии активации проводимости, при этом проводимость остается преимущественно ионной. Кроме того, STF имеет сравнительно высокие коэффициенты диффузии и поверхностного обмена кислородом, что необходимо для эффективной работы электрода ТОТЭ [24]. Так, на топливной ячейке на основе несущего электролита YSZ с тонким пористым анодом на основе титаната стронция, $Sr_{0.895}Y_{0.07}TiO_3$,

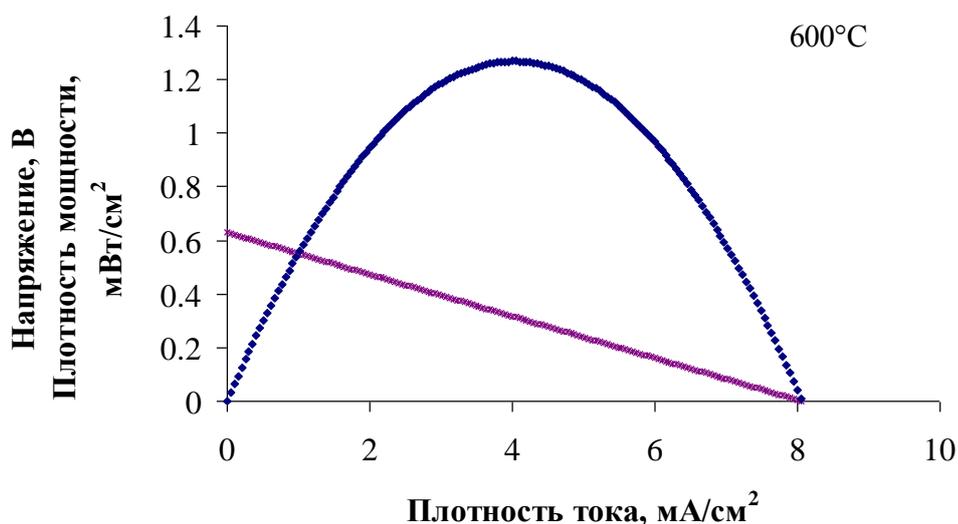


Рис. 18. Напряжение и мощность ячейки $pO_2(1)$, Pt/STF/CZY/Pt, $pO_2(2)$ в зависимости от плотности тока при температуре 600°C , $pO_2(1) = 0.21$ атм и $\lg pO_2(2) = -20.3$

толщиной 15 мкм было достигнуто значение напряжения разомкнутой цепи 1.08 В и мощность 300 мВт/см^2 при температуре 800°C при подаче влажного водорода ($\text{H}_2 + 10\% \text{ H}_2\text{O}$) на анод и воздуха на катод [25]. Низкая мощность топливных ячеек с пленочным электролитом CZY на несущем электроде STF обусловлена высокими поляризационными потерями. Анализ транспортных свойств титанатов щелочноземельных металлов, проведенный в главе 5, показывает, что для снижения поляризационных потерь следует модифицировать структуру электрода – тонкий функциональный слой, контактирующий с электролитом, должен быть нанесен на пористую несущую основу, обеспечивающую механическую прочность и транспорт газов к функциональному слою.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны научные основы получения плотных пленок твердооксидных электролитов химическим осаждением из растворов на примере цирконатов кальция и стронция. Установлен механизм зарождения и эволюции микроструктуры пленок: формирование пленок протекает по островковому механизму, синтезированные пленки являются нанокристаллическими с размером зерна 50-100 нм, в ходе

рекристаллизации при пост-синтетическом отжиге (1000°C) размер зерен увеличивается. Когда размер зерен d становится равным толщине пленки, их дальнейший рост протекает по аномальному механизму и зависит от времени отжига t по закону $d \sim t^{2/3}$. Показано, что при использовании химического растворного метода плотные пленки твердооксидных электролитов могут быть получены при значительно меньших температурах (на $\sim 400^{\circ}\text{C}$) по сравнению с вакуумными и порошковыми методами.

2. Показана возможность получения растворным методом плотных пленок твердооксидных электролитов на пористых электродах, что имеет высокую практическую значимость для разработки среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. Предложены модификации растворного метода, позволяющие сократить число циклов «нанесение раствора/синтез» до 5-8, вместо 20 при использовании базового метода, для получения газоплотной пленки на подложке с плотностью 75 % .
3. Выявлено влияние кристаллографической ориентации подложки на микроструктуру и физико-химические свойства пленки на примере пленок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, осажденных на монокристаллах ZrO_2 , допированных Y_2O_3 : в ряду ориентаций поверхности подложки (111), (100), (110) увеличивается средний размер зерна в пленке от 150 до 500 и более нанометров (после отжига в течение 10 часов при 1000°C), возрастает твердость пленки, почти на порядок увеличивается электропроводность.
4. Разработан метод определения толщины пленки с помощью наноиндентирования, основанный на различии откликов материалов пленки и подложки. В отличие от эллипсометрии, предложенный метод позволяет определить толщину пленок, осажденных на подложках с близким коэффициентом преломления.
5. Разработан метод измерения поперечного сопротивления пленок, осажденных на подложках из твердооксидного электролита, с помощью электрохимического импеданса. Применение метода позволяет исключить

короткое замыкание электродов по микродефектам в пленке, затрудняющее измерение поперечного сопротивления пленок при использовании электропроводящих подложек.

6. Предложена модель распределения и переноса ионов (вакансий) кислорода в потенциальных материалах несущих электродов – титанатах щелочноземельных металлов – при замещении ионов Ti^{4+} трехвалентными примесями, объясняющая максимум ионной проводимости при концентрации примеси 20 мол. % оптимальным соотношением числа разупорядоченных вакансий и подвижных ионов кислорода.
7. Предложен принципиально новый подход к созданию пленочных мембран для применения в электрохимических устройствах при помощи диффузионного легирования, позволяющего модифицировать их транспортные свойства. На примере пленки электролита $CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$, осажденной на допированном железом титанате стронция показано, что вследствие диффузии ионов подложки в пленку электролита происходит уменьшение энергии активации проводимости пленки при сохранении ее ионного характера.
8. Показана принципиальная возможность использования допированного титаната стронция в качестве электрода в контакте с пленочным электролитом на основе цирконата кальция в среднетемпературных топливных элементах. Установлено, что причиной снижения мощности топливных ячеек с несущим электродом $SrTi_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ являются поляризационные потери, связанные с медленным транспортом кислорода в кристаллической решетке титаната. На основе анализа транспортных свойств титанатов щелочноземельных металлов сделано заключение, что для уменьшения поляризационных потерь следует использовать двухслойный несущий электрод, в котором тонкий функциональный слой, контактирующий с электролитом, формируется на пористом слое, обеспечивающем механическую прочность и транспорт газов к функциональному слою.

Заключение

Разработка научных основ получения газоплотных пленок твердооксидных электролитов на пористых несущих электродах технологически простым и экономичным химическим растворным методом имеет высокую практическую значимость для развития среднетемпературных ТОТЭ. Простой способ нанесения раствора – путем вертикального окунания подложки в раствор – позволяет получать однородные пленки на подложках произвольной конфигурации, что делает применение растворного метода особенно привлекательным для получения пленочных электролитов для ТОТЭ как планарной, так и трубчатой конструкции.

Неоспоримым преимуществом растворного метода является возможность получения оксидных пленок сложного состава, с практически неограниченным числом катионов, что невозможно при использовании вакуумных методов. Разработанные в данной работе подходы могут быть рекомендованы для получения пленок многокатионных твердооксидных электролитов, например, галлатов лантана, допированных стронцием и магнием, или допированных церато-цирконатов бария и стронция.

Необходимость синтеза и пост-синтетической термической обработки пленки электролита непосредственно на подложке (роль подложки в ТОТЭ выполняет несущий электрод) при использовании химического растворного метода влечет обострение проблемы взаимодействия материалов. Поэтому для применения в качестве несущих электродов ТОТЭ с пленочным электролитом более перспективными являются тугоплавкие диффузионно-устойчивые оксиды, обладающие смешанной ионно-электронной проводимостью, например, допированные титанаты щелочноземельных металлов, по сравнению с металлами или композиционными материалами, содержащими сравнительно легкоплавкую и диффузионно-подвижную металлическую фазу.

Тот факт, что поликристаллические пленки твердооксидных электролитов, осажденные на несущих электродах, имеют, как правило, мелкозернистую микроструктуру, в сочетании с высокой скоростью зернограницной диффузии

открывает новые возможности по целевой модификации транспортных свойств пленочных электролитов с помощью контролируемой диффузии. Поскольку перенос заряда в поликристаллических твердооксидных электролитах лимитируется высоким сопротивлением межзеренных границ, то сопротивление электролита весьма чувствительно к сегрегации примесей на границах зерен. Так, в настоящей работе установлено, что диффузия ионов несущего электрода на основе титаната стронция в пленку электролита на основе цирконата кальция приводит к снижению энергии активации общей проводимости пленки за счет уменьшения сопротивления межзеренных границ, при сохранении ионного характера проводимости. Таким образом, открывается перспектива создания пленочных мембран с заданными свойствами для применения в ТОТЭ, электролизерах и других электрохимических устройствах при помощи диффузионного легирования. В этой связи актуальным является поиск материалов электродов, диффузия элементов которых способствует увеличению ионной проводимости пленочных электролитов, не инициируя при этом появление электронной проводимости.

Установленные в настоящем исследовании закономерности формирования пленок твердооксидных электролитов, корреляции между их микроструктурой и физико-химическими свойствами, выявленная роль диффузионного взаимодействия между пленочным электролитом и несущим электродом способствуют более глубокому пониманию и решению научной проблемы создания среднетемпературных ТОТЭ.

Цитируемая литература

1. Wachsman E.D., Lee K.T. Lowering the temperature of solid oxide fuel cells // *Science*. – 2011. – V. 334. – P. 935–939.
2. Kek D., Panjan P., Wanzenberg E., Jamnik J. Electrical and microstructural investigations of cermet anode/YSZ thin film systems // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2001. – V.21. – P. 1861–1865.

3. Nandasiri M. I., Thevuthasan S. State-of-the-art thin film electrolytes for solid oxide fuel cells // Thin film structures in energy applications / Ed. by Babu Krishna Moorthy S. – Springer International Publishing, 2015. – P. 167–214.
4. Janke D. Oxygen probes based on calcia-doped hafnia or calcium zirconate for use in metallic melts // Metallurgical Transactions B. – 1982. – V. 13. – P. 227–235.
5. Sugimoto T., Hasegawa S., Hashimoto T. Phase transition behavior of proton conducting oxides, $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ZrO}_3$ // ECS Transactions. – 2010. – V. 28. – No. 11. – P. 251–258.
6. Barna P.B., Adamik M. Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models // Thin Solid Films. – 1998. – V. 317. – P. 27–33.
7. Petrov I., Barna P.B., Hultman L., Greene J. E. Microstructural evolution during film growth // J. Vac. Sci. Technol. – 2003. – V. A 21. – № 5. – P. S117–S128.
8. Heiroth S., Frison R., Rupp J.L.M., Lippert T., Meier E.J.B., Gubler E.M., Döbeli M., Conder K., Wokaun A., Gauckler L.J. Crystallization and grain growth characteristics of yttria-stabilized zirconia thin films grown by pulsed laser deposition // Solid State Ionics. – 2011. – V. 19. – P. 12–23.
9. Litzelman S.J., De Souza R.A., Butz B., Tuller H.L., Martin M., Gerthsen D. Heterogeneously doped nanocrystalline ceria films by grain boundary diffusion: Impact on transport properties // Journal of Electroceramics. – 2009. – V. 22. – P. 405–415.
10. Agrirusis C., Kilo M., Muller A.C., Weber A., Borchardt G., Ivers-Tiffée E. Interdiffusion between electrode and electrolyte materials for cathode supported SOFC's with thin film electrolytes // XIII International Conference on High Temperature Materials Chemistry. – Julich, Germany, 2000. – Proc. – V. 4. – P. 1–5.
11. Горелов В.П., Балакирева В.Б., Кузьмин А.В., Плаксин С.В. Электропроводность $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ -а в сухом и влажном воздухе // Неорг. Мат. – 2014. – Т. 50. – № 5. – С. 535–542.

12. Shim J. H., Park J. S., An J., Gür T. M., Kang S., Prinz F. B. Intermediate-temperature ceramic fuel cells with thin film yttrium-doped barium zirconate electrolytes // *Chem. Mater.* – 2009. – V. 21. – P. 3290–3296.
13. Lim D.-K., Choi M.-B., Park C.-N., Wachsman E.D., Song S.-J. Partial conductivities and chemical diffusivities of mixed protonic-electronic conducting $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ // *Journal of the Electrochemical Society.* – 2011. – V. 158. – P. B337–B342.
14. Vonk V., Khorshidi N., Stierle A., Dosch H. Atomic structure and composition of the yttria-stabilized zirconia (111) surface // *Surface Science.* – 2013. – V. 612. – P. 69–76.
15. Pascual C., Jurado J.R., Duran P. Electrical behaviour of doped-yttria stabilized zirconia ceramic materials // *J. Mater. Sci.* – 1983. – V. 18. – P. 1315–1322.
16. Патент РФ №2014148004/07, 27.11.2014. Горелов В.П., Строева А.Ю., Кузьмин А.В., Дунюшкина Л.А., Плеханов М.С. Способ получения тонкоплёночного твердого электролита для электрохимических устройств // Патент России № 2570509. 2015. Бюл. № 34.
17. Заявка №2017115701 с приоритетом от 04.05.2017. Дунюшкина Л.А., Халиуллина А.Ш., Куимов В.М. Способ получения пленочного твердого электролита.
18. Bao J., Okuyama Y., Shi Z., Fukatsu N., Kurita N. Properties of electrical conductivity in Y-doped CaZrO_3 // *Materials Transactions.* – 2012. – V. 53. – P. 973.
19. Mashkina E.A., Dunyushkina L.A., Demin A.K., Goebbels M., Hock R., Magerl A. Electrical conductivity in $\text{BaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ system // *Proceeding of Fifth European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland.* – 2002. – V.2. – P.695–699.
20. Steinsvik S., Bugge R., Gjønnnes J., Taftø J., Norby T. The defect structure of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$ ($x = 0-0.8$) investigated by electrical conductivity measurements and electron energy loss spectroscopy (EELS) // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* – 1997. – V. 58. – P. 969–976.

21. The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry; ed. by P.J. Gellings and H.J.M. Bouwmeester. – Boca Raton, New York, London, Tokio: CRC Press, 1997. 618 p.
22. Liu M., Hu H. Effect of interfacial resistance on determination of transport properties of mixed-conducting electrolytes // J. Electrochem. Soc. – 1996. – V. 143. – P. L109–L112.
23. V. Agarwal, M. Liu, Electrochemical properties of BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O₃ electrolyte films deposited on Ni-BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O₃ substrates // J. Electrochem. Soc. 1997. – V. 144. – P. 1035–1040.
24. Jung W., Tuller H. Investigation of cathode behavior of model thin-film SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-d} (x = 0.35 and 0.5) mixed ionic-electronic conducting electrodes // J. Electrochem. Soc. – 2008. – V. 155. – N. 11. – P. B1194–B120.
25. Ma Q., Iwanschitz B., Dashjav E., Mai A., Tietz F., Buchkremer H.-P. Electrochemical performance and stability of electrolyte-supported solid oxide fuel cells based on Y-substituted SrTiO₃ ceramic anodes // Solid State Ionics. – 2014. – V. 262. – P. 465–468.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи

1. Dunyushkina, L.A. Electrical conductivity of iron-doped calcium titanate / L.A. Dunyushkina, A.K. Demin, B.V. Zhuravlev // Solid State Ionics. – 1999. – V. 116. – P. 85–88.
2. Demin, A.K. Transfer phenomena in electrochemical reactor based on mixed oxide conductor / A.K. Demin, L.A. Dunyushkina // Solid State Ionics. – 2000. – V. 135. – P. 749–756.
3. Дунюшкина, Л.А. Влияние кристаллической структуры на электрические свойства в системе CaTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} / Л.А. Дунюшкина, В.А. Горбунов // Неорганические материалы. – 2001. – Т. 37. – № 11. – С. 1364–1369.
4. Dunyushkina, L.A. Crystal structure and electrical conductivity correlation in CaTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} system / L.A. Dunyushkina, V.A. Gorbunov // Ionics. – 2002. – V. 8. – P. 256–261.

5. Dunyushkina, L.A. Influence of acceptor doping on ionic conductivity in alkali earth titanate perovskites / L.A. Dunyushkina, E.A. Mashkina, I.Yu. Nechaev, A.A. Babkina, N.O. Esina, B.V. Zhuravlev, A.K. Demin // *Ionics*. – 2002. – V. 8. – P. 293–299.
6. Dunyushkina, L.A. High-temperature electrical transport in Al-doped calcium and strontium titanates / L.A. Dunyushkina, V.A. Gorbunov, A.A. Babkina, N.O. Esina // *Ionics*. – 2003. – V. 9. – P. 67–70.
7. Dunyushkina, L.A. Oxygen permeability of $\text{CaTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ / L.A. Dunyushkina, A.K. Demin, B.V. Zhuravlev // *Ionics*. – 2003. – V. 9. – P. 289–292.
8. Дунюшкина, Л.А. Природа электропереноса и фазовый переход в $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1 - 0.5$) / Л.А. Дунюшкина, А.В. Кузьмин, В.Б. Балакирева, В.П. Горелов // *Электрохимия*. – 2006. – Т. 42. – № 4. – С. 425–430.
9. Дунюшкина, Л.А. Электрофизические свойства титанатов щелочноземельных элементов / Л.А. Дунюшкина // *Электрохимия*. – 2007. – Т. 43. – № 8. – С. 942–948.
10. Дунюшкина, Л.А. Модификация поверхности твердого электролита из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, пленками ZrO_2 , Y_2O_3 и $\text{ZrO}_2 + 9\text{мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ / Л.А. Дунюшкина, А.И. Вшивкова, А.А. Панкратов, Б.Д. Антонов, В.П. Горелов // *Электрохимия*. – 2010. – Т. 46. – № 7. – С. 817–823.
11. Дунюшкина, Л. А. Синтез и свойства пленок CaZrO_3 на поверхности YSZ-электролита Л. А. Дунюшкина, С.В.Плаксин, А.А.Панкратов, Л.А.Кузьмина, В.М.Куимов, В.П.Горелов // *Электрохимия*. – 2011. – Т.47. – № 11. – С. 1361–1368.
12. Dunyushkina, L.A. High temperature electrical behavior of $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-d}$ ($x = 0 - 0.5$). Oxygen-ion, electronic and proton conductivity / L.A. Dunyushkina, V.P. Gorelov // *Solid State Ionics*. – 2013. – V. 253. – P. 169–174.
13. Dunyushkina, L.A. Microstructure, hardness and electrical behavior of Y-doped CaZrO_3 films prepared by chemical solution deposition / L.A. Dunyushkina, E.O.

- Smirnova, S.V. Smirnov, V.M. Kuimov, S.V. Plaksin // *Ionics*. – 2013. – V. 19. – N 3. – P. 511–515.
14. Duniyushkina, L.A. The across-plane conductivity and microstructure of $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-d}$ thin films / L.A. Duniyushkina, S.V. Smirnov, S.V. Plaksin, V.M. Kuimov, V.P. Gorelov // *Ionics*. – 2013. – V. 19. – P. 1715–1722.
 15. Duniyushkina, L.A. Electrical conductivity of $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ films deposited from liquid solutions / L.A. Duniyushkina, S.V. Smirnov, V.M. Kuimov, V.P. Gorelov // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – P. 18385–18391.
 16. Duniyushkina, L.A. Deposition and characterization of Y-doped CaZrO_3 electrolyte film on a porous $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-d}$ substrate / L.A. Duniyushkina, A.A. Pankratov, V.P. Gorelov, A. Brouzgou, P. Tsiakaras // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 202. – P. 39–46.
 17. Дунюшкина, Л. А. Синтез, микроструктура и электрические свойства плёнок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, полученных на пористых подложках $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ / Л.А. Дунюшкина, В.М. Куимов, А.А. Панкратов, О.Г. Резницких, А.Ш. Халиуллина // *Электрохимия*. – 2016. – Т. 52. – № 11. – С. 1186–1192.
 18. Дунюшкина, Л.А. Твердооксидные топливные элементы с пленочным электролитом: проблемы и перспективы / Л.А. Дунюшкина // *Электрохимическая энергетика*. – 2016. – Т. 16. – № 4. – С. 196–206.
 19. Дунюшкина, Л.А. Электродные материалы для твердооксидных топливных элементов с протонным электролитом на основе CaZrO_3 / Л.А. Дунюшкина, А.В. Кузьмин, В.М. Куимов, А.Ш. Халиуллина, М.С. Плеханов, Н.М. Богданович // *Электрохимия*. – 2017. – Т. 53. – № 2. – С. 217–226.
 20. Халиуллина, А.Ш. Химический синтез и гранулометрический состав порошков $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ / А.Ш. Халиуллина, В.М. Куимов, С.А. Беляков, Л.А. Дунюшкина // *ЖПХ*. – 2017. – Т. 90. – Вып. 3. – С. 279–285.

Научные издания

21. Дунюшкина Л.А. Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов. – Екатеринбург: Издательско-полиграфический центр УрФУ, 2015. – 126 с.

Патенты

22. Патент РФ №2014148004/07, 27.11.2014. Горелов В.П., Строева А.Ю., Кузьмин А.В., Дунюшкина Л.А., Плеханов М.С. Способ получения тонкоплёночного твердого электролита для электрохимических устройств // Патент России № 2570509. 2015. Бюл. № 34.
23. Заявка №2017115701 с приоритетом от 04.05. 2017. Дунюшкина Л.А., Халиуллина А.Ш., Куимов В.М. Способ получения пленочного твердого электролита.