

# Новые тенденции в развитии метода электрофоретического осаждения в технологии твердооксидных топливных элементов: теоретические подходы, экспериментальные решения и перспективы развития

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

<sup>a</sup> Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук  
Россия, 620016 Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

<sup>b</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина  
Россия, 620002 Екатеринбург, ул. Мира, 19

<sup>c</sup> Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук  
Россия, 620137 Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 22/ул. Академическая, 20

Рассмотрены особенности и проблемы использования электрофоретического осаждения для формирования функциональных слоев в твердооксидных топливных элементах. Представлены теоретические модели и экспериментальные результаты исследования процесса электрофоретического осаждения. Проанализированы физико-химические механизмы осаждения, способы подготовки суспензий и необходимые условия получения тонкопленочных одно- и многослойных электродных и защитных слоев как с плотной, так и с пористой структурой для твердооксидных топливных элементов. Оценены перспективы развития теоретического описания метода и потенциальные области его практического применения.

Библиография — 282 ссылки.

## Оглавление

1. Введение	1180
2. Теоретические подходы к описанию процесса электрофоретического осаждения. Современное состояние исследований	1181
3. Подготовительные этапы для проведения электрофоретического осаждения	1190
4. Применение электрофоретического осаждения в технологии твердооксидных топливных элементов. Достижения и перспективы	1202
5. Заключение	1215

**Е.Г.Калинина (E.G.Kalinina)**. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИЭФ УрО РАН, доцент кафедры физической и неорганической химии УрФУ.

Телефон: +7(343)267–8782, e-mail: kalinina@ier.uran.ru

Область научных интересов: твердооксидные топливные элементы, электрофоретическое осаждение, нанопорошки, суспензии микро- и наночастиц, тонкие пленки, композиты, адсорбция.  
**Е.Ю.Пикалова (E.Yu.Pikalova)**. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИВТЭ УрО РАН, доцент кафедры экономики природопользования УрФУ.

Телефон: +7(343)362–3194, e-mail: e.pikalova@list.ru

Область научных интересов: материалы на основе оксида церия, топливные элементы, электрофоретическое осаждение, композиты, катодные материалы твердооксидных топливных элементов, электродная кинетика.

Дата поступления 27 марта 2019 г.

В обзоре приняты следующие сокращения и обозначения:

ASR — суммарное поляризационное сопротивление на единицу площади твердооксидного топливного элемента;

BCGcu — церат бария, допированный гадолинием и медью,  $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ ;

BcS — церат бария, допированный самарием,  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ;

BCY — церат бария, допированный иттрием,  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (BCY10),  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BCY20);

BZCY — церато-цирконат бария, допированный иттрием,  $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ;

CGO — диоксид церия, допированный гадолинием,  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  (CGO10),  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (CGO20);

CSO — диоксид церия, допированный самарием,  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (CSO20);

CSSBO — диоксид церия, допированный самарием, стронцием и барием,  $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ;

LASO — алюминат-силикат лантана,  $\text{La}_{9.83}\text{Si}_{4.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_{26}$ ;

LBAYO — алюминат лантана, допированный барием и иттрием,  $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ;

LCN — ниобат лантана, допированный кальцием,  $\text{La}_{0.995}\text{Ca}_{0.005}\text{NbO}_{4-\delta}$ ;

LN — слоистый никелат лантана,  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ;

LNF — никелато-феррит лантана,  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ;

LSCF — кобальтито-феррит лантана–стронция,  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ ;

LSGM — галлат лантана, допированный стронцием и магнием,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{3-\delta}$ ;

LSM — манганит лантана–стронция,  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSM64),  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSM82);

LSNF — никелато-феррит лантана–стронция,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ;

PMMA — полиметилметакрилат;

SSZ — диоксид циркония, стабилизированный оксидом скандия,  $\text{Zr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ;

YSZ — диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (8YSZ),  $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  (10YSZ),  $\text{Zr}_{0.97}\text{Y}_{0.03}\text{O}_{2-\delta}$  (3YSZ);

$\mu$ -ТОТЭ — микротрубчатый твердооксидный топливный элемент;

АФС — анодный функциональный слой;

БМК-5 — сополимер бутилметакрилата с 5 мол. % метакриловой кислоты;

ДЛФО — теория Дерягина, Ландау, Фервейя и Овербека;

БС — буферный слой;

ДЭС — двойной электрический слой;

ИЭТ — изоэлектрическая точка;

КС — коллекторный слой;

ЛИК — лазерное испарение с последующей конденсацией;

НРЦ — напряжение разомкнутой цепи;

ПВБ — поливинилбутираль;

ТКЛР — термический коэффициент линейного расширения;

ТОТЭ — твердооксидные топливные элементы;

ТЭ — топливные элементы;

ФС — функциональный слой;

ЭФО — электрофоретическое осаждение;

Обозначения величин:

$a$  — радиус частицы;

$C_d$  — концентрация частиц в осадке;

$C_s$  — концентрация частиц в суспензии;

$d$  — размер частиц;

$D$  — коэффициент диффузии частиц;

$Di$  — число Духина;

$e$  — заряд электрона;

$E$  — напряженность внешнего электрического поля;

$f$  — фактор эффективности осаждения;

$I$  — сила тока при осаждении;

$K$  — величина, обратная дебаевскому радиусу;

$K^{-1}$  — дебаевский радиус;

$k_B$  — постоянная Больцмана;

$L$  — расстояние между электродами;

$m$  — осажденная масса;

$Pe$  — число Пекле;

$S$  — площадь электрода;

$T$  — абсолютная температура;

$U$  — разность потенциалов между электродами при осаждении;

$V_p$  — скорость электрофоретического движения частиц в жидкой среде;

$h$  — толщина слоя осадка;

$\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума;

$\epsilon_d$  — диэлектрическая проницаемость осадка;

$\epsilon_p$  — диэлектрическая проницаемость частиц;

$\epsilon_r$  — диэлектрическая проницаемость жидкой среды;

$\epsilon_s$  — диэлектрическая проницаемость суспензии;

$\zeta$  — электрокинетический потенциал или  $\zeta$ -потенциал;

$\eta$  — динамическая вязкость жидкой среды;

$\mu$  — электрофоретическая подвижность;

$\rho$  — плотность осадка;

$r_d$  — удельное сопротивление слоя осадка;

$r_s$  — удельное сопротивление суспензии;

$\sigma_s$  — поверхностная проводимость частиц;

$\sigma_V$  — объемная проводимость жидкой среды;

$\tau$  — характеристическое время осаждения.

## 1. Введение

На протяжении нескольких последних десятилетий потребление энергии во всем мире стремительно растет как за счет увеличения населения и повышения общих требований к качеству жизни, так и за счет развития новых энергоемких технологий. В настоящее время свыше 80% энергии получают, используя технологии прямого сжигания ископаемых углеводородов (угля, нефти, газа), характеризующиеся невысоким коэффициентом полезного действия (~20–40%). Это порождает серьезные экологические проблемы, и, кроме того, в скором времени метод прямого сжигания будет ограничен в связи с исчерпаемостью доступных ресурсов невозобновляемых источников топлива.<sup>1</sup> В этой связи в настоящее время уделяется большое внимание развитию технологий возобновляемой энергетики, ожидаемая доля которых в мировом потреблении энергии к 2030 г. составит 23% (в России 2%).<sup>2</sup> Поскольку поступление энергии от возобновляемых источников, таких как ветер, солнечное излучение, приливы, носит в основном дискретный характер, большое внимание уделяется развитию гибридных систем на основе топливных элементов (ТЭ), эффективность функционирования которых превышает 80%.<sup>3,4</sup> Кроме того, при работе ТЭ выделяется минимальное количество загрязняющих веществ, а также отсутствуют сильные шумы и вибрации.<sup>5</sup>

Среди разнообразия ТЭ особого внимания заслуживают твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), которые характеризуются наивысшими значениями КПД среди других ТЭ. К достоинствам ТОТЭ можно отнести компактность, отсутствие опасных для здоровья человека конструктивных компонентов (в частности, агрессивных растворов щелочей и кислот, применяемых в качестве электролитов в щелочных и фосфорнокислотных ТЭ), а также возможность использования в качестве первичного топлива без применения дорогостоящих катализаторов более широкого ряда (по сравнению с низкотемпературными ТЭ) веществ — водорода, углеводородов, синтез-газа, биотоплива.<sup>6,7</sup>

Современные тенденции в разработке ТОТЭ связаны со снижением рабочей температуры (средне- и низкотемпературные ТОТЭ). Это позволяет расширить зону их применения и уменьшить деградацию выходных характеристик вследствие «старения» и взаимной диффузии оксидных слоев.<sup>8–11</sup>

Разработаны две основные стратегии, позволяющие сохранить приемлемую удельную мощность ТОТЭ при сниженной рабочей температуре:

— за счет уменьшения вклада омического сопротивления электролита в общее сопротивление элемента, что возможно

при переходе от ячеек с несущим электролитом к ячейкам с тонкослойным или тонкопленочным электролитом;<sup>12, 13</sup>

— создание новых функциональных материалов ТОТЭ с улучшенными характеристиками в средне- и низкотемпературном интервале — электролитов,<sup>11, 14</sup> обладающих высокой кислород-ионной и(или) протонной проводимостью, активных катодных<sup>8, 15, 16</sup> и анодных материалов<sup>13, 17, 18</sup> и интерконнекторов.<sup>19</sup>

Для снижения стоимости тонкопленочных ТОТЭ требуются доступные и недорогие методы формирования газоплотных слоев твердого электролита<sup>20</sup> на несущей пористой подложке. Среди современных методов выделяют химические, электрохимические, физические, плазменные и лазерные, коллоидные, керамические и др.<sup>21, 22</sup> Однако многие из них либо не позволяют формировать пленки необходимых толщины и качества, либо требуют использования сложного и дорогостоящего оборудования.<sup>23–29</sup> Существует отдельная группа недорогих и простых в технологическом исполнении коллоидных методов получения покрытий, например погружение в шликер, центрифугирование. Недостатком этих методов является сложность контроля толщины формируемой пленки и необходимость многократного повторения циклов погружение–сушка (иногда свыше 30, чтобы сформировать пленку толщиной 1 мкм). Среди коллоидных методов получения пленок метод электрофоретического осаждения (ЭФО) отличается быстротой формирования покрытия (до 1 мкм в минуту) и простотой регулирования толщины покрытия и его микроструктуры путем изменения приложенного потенциала и времени осаждения.<sup>30–32</sup> Кроме того, следует отметить простоту и быстроту адаптации метода под особенности нанесения слоев различного состава как на проводящие, так и на непроводящие подложки практически любой формы — путем незначительных изменений конфигурации ячейки или расположения электродов. Все это обуславливает перспективы его применения для изготовления ТОТЭ любого дизайна (планарных, трубчатых, сложной формы) — при нанесении отдельных слоев или при формировании единичного элемента в целом.

Проведено достаточно большое число исследований в области применения метода ЭФО в технологии получения ТОТЭ. Например, опубликованы серии работ, посвященных осаждению традиционно используемого в ТОТЭ электролита на основе диоксида циркония, стабилизированного иттрием;<sup>33–37</sup> получению микротрубчатых ТОТЭ методом ЭФО;<sup>38–41</sup> формированию защитных покрытий для токопроводов ТОТЭ.<sup>42–47</sup> Метод ЭФО позволяет получать не только плотные тонкопленочные покрытия, но и формировать электроды с пористой структурой на несущем электролите,<sup>48–52</sup> а также компакты (объемные керамические образцы).<sup>39, 53</sup> Основными преимуществами электрофоретически осажденных покрытий являются их хорошие адгезионные свойства и более высокая плотность по сравнению с покрытиями, полученными методом окунания и напыления на проводящие катодные и непроводящие анодные подложки.<sup>54, 55</sup>

Успешное проведение электрофоретического осаждения зависит от подготовки проводящей подложки, выбора материалов, приготвления устойчивых суспензий на их основе и подбора условий осаждения для формирования пленок требуемой толщины и микроструктуры. Метод ЭФО может быть адаптирован ко всем материалам, применяемым в производстве ТОТЭ, которые выпускаются в виде мелкодисперсных порошков.

Несмотря на значительное число исследований ЭФО, ключевые закономерности этого процесса, касающиеся его

механизмов и кинетики, структуры и плотности получаемых покрытий, степени влияния формы подложки и режимов осаждения, остаются в определенной степени неясными. Поэтому мы полагаем, что для успешного внедрения данного метода в технологию ТОТЭ необходимо критически проанализировать современное состояние экспериментальных и теоретических работ в данной области.

В зарубежной литературе представлены такие базовые публикации теории и практики применения ЭФО, как обзоры Vesga и Liu,<sup>31</sup> Cogni с соавт.<sup>32</sup> В них рассмотрены механизмы осаждения, количественные модели и факторы, влияющие на процесс ЭФО. Авторы отметили наиболее распространенные области применения ЭФО — получение наноструктурных функциональных материалов,<sup>30</sup> тонкопленочных градиентных и слоистых покрытий,<sup>31, 32</sup> а также использование в технологии ТОТЭ. В статье Aziz с соавт.<sup>38</sup> кратко обсуждены особенности применения метода ЭФО в технологии ТОТЭ.

В настоящем обзоре внимание акцентировано именно на применении ЭФО в области создания функциональных слоев ТОТЭ, выделены ключевые проблемы и подходы, освещенные в литературе с 2003 по 2018 г. с упоминанием важных более ранних базовых работ. Проанализированы информация об основных теоретических подходах и современные результаты исследования ЭФО, обсуждены проблемы моделирования этого процесса, его ключевых параметров и характеристик. По возможности наиболее полно представлены современные экспериментальные результаты, в том числе работы авторов данного обзора по применению ЭФО для получения компактов, плотных электролитных слоев для ТОТЭ различного состава, в том числе многослойных пористых электродных слоев, микротрубчатых ТОТЭ и защитных покрытий токопроводов.

## 2. Теоретические подходы к описанию процесса электрофоретического осаждения. Современное состояние исследований

### 2.1. Коллоидные системы и электрокинетический потенциал

В данном разделе рассмотрены основные закономерности поведения и характеристики коллоидных суспензий, обуславливающие комплекс электрокинетических эффектов, в том числе процесс электрофоретического осаждения, который включает в себя движение частиц в суспензии и непосредственно процесс формирования осадка на электроде-подложке.

Поверхность твердых частиц, диспергированных в жидкой полярной среде, несет избыточный электрический заряд, обусловленный либо поверхностной диссоциацией, либо адсорбцией ионов.<sup>56</sup> Авторы статьи<sup>57</sup> рассмотрели четыре механизма возникновения заряда на поверхности твердой частицы в жидкости:

- селективная адсорбция ионов на поверхность частицы из жидкости;
- диссоциация ионов из твердой фазы в жидкость;
- адсорбция или ориентация биполярных молекул на поверхности частицы;
- перенос электронов между твердой и жидкой фазами из-за различия работ выхода.

В растворе у поверхности частицы образуется слой, обогащенный ионами противоположного знака (противоионами), и возникает двойной электрический слой (ДЭС). Под действием сил электростатического притяжения противоионы стремятся расположиться как можно ближе к

ионам, определяющим заряд поверхности частицы (потенциалоопределяющим ионам).

Наиболее общей является модель строения ДЭС Гуи–Чепмена–Штерна, согласно которой в двойном электрическом слое можно выделить плотную (неподвижную) и диффузную части.<sup>58</sup> Такое пространственное разделение заряда обуславливает ряд характерных свойств дисперсных систем, в частности возникновение в них электрокинетических явлений, к которым относят процессы взаимного смещения фаз под действием электрического поля — электрофорез (движение частиц в среде) и электроосмос (перенос дисперсионной среды через пористую перегородку), — а также возникновение токов и разности потенциалов при взаимном смещении фаз (токи и потенциалы седиментации и протекания).

Современные представления о двойном электрическом слое основаны на модели Штерна с учетом дополнений по модели Грэхема, которые касаются внутренней структуры плотной части ДЭС.<sup>59</sup> Согласно модели Грэхема, необходимо различать специфически адсорбированные ионы, которые частично теряют сольватную оболочку (или происходит ее деформация) и располагаются ближе к поверхности, и ионы плотной части с недеформированной сольватной оболочкой, находящиеся дальше от поверхности и связанные с ней только электростатическими силами. В плотном слое ДЭС различают внутреннюю и внешнюю плоскости Гельмгольца: внутреннюю плоскость образуют центры специфически адсорбированных ионов, а внешнюю — центры ионов плотной части, которые сохранили свою сольватную оболочку.

Взаимодействие растворителя с поверхностью также может влиять на структуру ДЭС, в котором адсорбированные молекулы растворителя имеют преимущественную ориентацию.<sup>60</sup> При этом сольватированные ионы располагаются на внешней плоскости Гельмгольца и не способны проникнуть в сольватный слой на поверхности.

Отмечено,<sup>61</sup> что электрическое поле плотной части ДЭС (или поле молекулярного конденсатора с усредненной плотностью заряда) отличается от истинного, определяемого дискретной природой заряда. Тем не менее конечный объем ионов и дискретность поверхностных зарядов влияют на распределение потенциала только в очень тонком приповерхностном слое.<sup>62</sup> Поэтому при большой толщине ДЭС такие эффекты с малым радиусом действия не проявляются в электрофорезе. Дискретность заряда становится значимой, если число элементарных зарядов на поверхности частицы мало и концентрация электролита высока. Таким образом, классическая теория электрокинетических явлений сохраняет свое значение при определенных параметрах — области концентрации электролита, геометрии заряженной поверхности и ее шероховатости.

Существенный вклад в развитие электрохимических методов изучения свойств ДЭС и фундаментальной теории кинетики электродных реакций внесли труды академика А.Н.Фрумкина и его школы.<sup>63</sup> Необходимо отметить,<sup>64</sup> что, несмотря на определенную «общность интересов» специалистов в области электрохимии и коллоидной химии в изучении ДЭС, существует определенное различие подходов вследствие различия объектов исследования: в электрохимии — это электрод в электролите, в коллоидной химии — дисперсные частицы в жидкой среде. Различаются также предметы исследования: в электрохимии — это кинетика электродных реакций, в коллоидной химии — вопросы устойчивости и электрокинетические явления.

Теория Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО) описывает поведение коллоидной системы с помощью кон-

цепции существования энергий притяжения и отталкивания между частицами.<sup>65,66</sup> Когда две частицы сближаются, диффузионные части ДЭС перекрываются, в результате на одноименно заряженные частицы действует отталкивающая сила, которая состоит из двух компонент — электростатической и компоненты осмотического давления. Электростатическая компонента связана с электростатическим отталкиванием одноименно заряженных частиц (в частности, подвижных ионов) и их притяжением к перекрывающимся диффузным слоям. Осмотическая компонента связана с повышенной концентрацией подвижных комплексных ионов между частицами и возникающим из-за этого осмотическим потоком растворителя в эту зону.

Кроме силы отталкивания, между частицами всегда существует ван-дер-ваальсово притяжение с энергией взаимодействия, которая изменяется в зависимости от расстояния между частицами. Обобщенный график зависимости энергии взаимодействия двух частиц от расстояния между ними представлен на рис. 1. На большом расстоянии между частицами преобладает энергия Ван-дер-Ваальса, обеспечивающая их притяжение. При сближении частиц возникает отталкивание диффузных частей ДЭС, описываемое энергией отталкивания. Возникает минимум полной энергии взаимодействия, который определяет агрегацию частиц в суспензии: частицы слипаются временно и обратимо. При дальнейшем сближении частиц энергия отталкивания увеличивается, частицам для сближения приходится преодолевать энергетический барьер. На малых расстояниях между частицами энергия взаимодействия имеет глобальный минимум, который соответствует необратимой коагуляции.

Важнейшей характеристикой коллоидной системы является электрокинетический, или  $\zeta$ -потенциал, определяющий как устойчивость суспензии, так и электрофоретическую подвижность частиц, когда электростатическое отталкивание одноименно заряженных коллоидных частиц обуславливает высоту потенциального барьера, разделяющего минимума на потенциальной кривой. Это отталкивание определено избыточным зарядом плотной части ДЭС, который равен заряду поверхности за вычетом заряда всех компенсирующих ионов, находящихся в плотной (неподвижной) части ДЭС. Чем больше этот заряд, тем выше  $\zeta$ -потенциал.

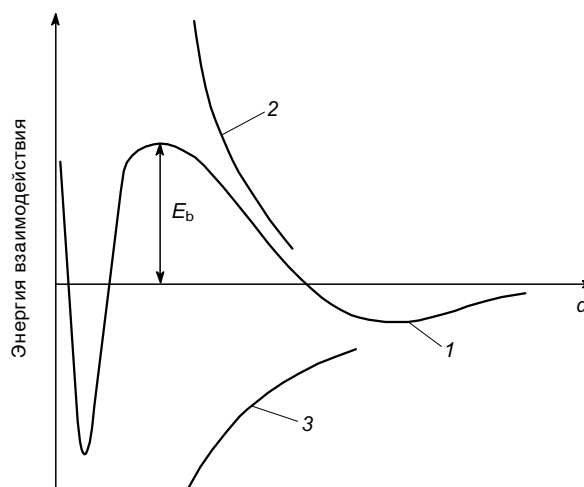


Рис. 1. Зависимости энергий взаимодействия двух частиц от расстояния между ними по теории ДЛФО.<sup>65,66</sup>

$E_b$  — энергетический барьер; 1 — полная энергия; 2 — энергия отталкивания ( $V_r$ ); 3 — энергия притяжения ( $V_a$ );  $d$  — расстояние между частицами.

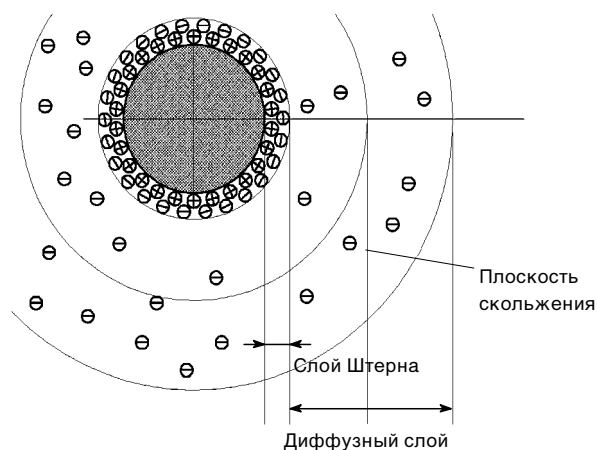


Рис. 2. Схема структуры ДЭС.<sup>58</sup>

Традиционно  $\zeta$ -потенциал определяется как потенциал в диффузной части двойного электрического слоя на плоскости скольжения, где происходит относительное перемещение жидкой среды и связанного с частицей внутреннего слоя (рис. 2).<sup>58, 62</sup>

На  $\zeta$ -потенциал влияет большое число внешних факторов, таких как температура, концентрация, рН и т.д.<sup>56, 67–79</sup> Значение  $\zeta$ -потенциала обычно определяют по результатам измерения установившейся скорости движения частиц в суспензии под действием приложенного электрического поля и их электрофоретической подвижности ( $\mu$ ) по формуле

$$\mu = \frac{V_p}{E} \quad (1)$$

где  $V_p$  — скорость электрофоретического движения частиц в жидкой среде,  $E$  — напряженность внешнего электрического поля.

Электрофоретическая подвижность может быть определена по уравнению Генри<sup>70</sup>

$$\mu = \frac{2 \varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta f(Ka)}{3 \eta} \quad (2)$$

Здесь  $\varepsilon_r$  — диэлектрическая проницаемость жидкой среды;  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума;  $\eta$  — динамическая вязкость жидкой среды;  $f(Ka)$  — коэффициент Генри, определяемый радиусом ( $a$ ) частицы и обратной дебаевской длиной ( $K$ )

$$K = \left[ \left( e^2 \sum_i n_i z_i^2 \right) (\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T)^{-1} \right]^{1/2} \quad (3)$$

где  $e$  — заряд электрона;  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура;  $n_i$  — концентрация ионов с валентностью  $z_i$ .

В общем случае при произвольных значениях  $Ka$  можно получить только численное решение уравнения (2).<sup>71</sup> В случае тонкого ДЭС (рис. 3,а), когда  $Ka \gg 1$ , для крупных частиц или при значительной ионной силе раствора электрофоретическая подвижность определяется уравнением Гельмгольца–Смолуховского

$$\mu = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta} \quad (4)$$

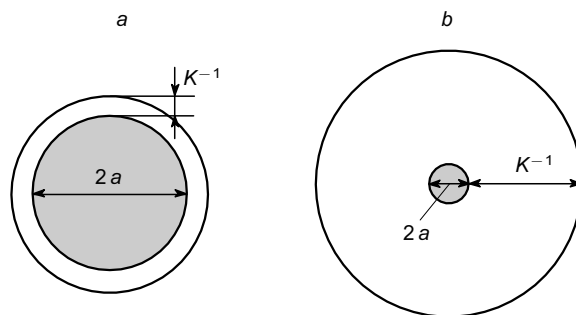


Рис. 3. Схемы тонкого (а) и толстого (b) ДЭС.<sup>79</sup>  
 $2a$  — диаметр частицы;  $K^{-1}$  — дебаевская длина, определяющая размер ДЭС.

В случае толстого ДЭС (рис. 3,б), когда  $Ka \rightarrow 0$ , для мелких частиц при низкой ионной силе раствора электрофоретическая подвижность определяется уравнением Гюккеля

$$\mu = \frac{2 \varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{3 \eta} \quad (5)$$

В настоящее время для измерения  $\zeta$ -потенциала применяют методы электроакустического анализа, основанные на воздействии переменного электрического поля на суспензию. В результате такого воздействия возникают акустические волны, по амплитуде и фазе которых можно определить значение  $\zeta$ -потенциала.<sup>72–74</sup> Оптические методы, например метод динамического рассеяния света, основаны на изменении длины волны оптического излучения в суспензии под действием внешнего переменного электрического поля. Изменение длины волны излучения происходит вследствие электрофоретического движения частиц в измерительной ячейке благодаря эффекту Доплера, при этом измеренная электрофоретическая подвижность пропорциональна измененному доплеровскому сдвигу частоты  $\mu \sim \Delta\omega$ .<sup>75, 76</sup> Характеристическое значение  $\zeta$ -потенциала, при котором будет обеспечиваться стабильность суспензии, определенное по формуле

$$\zeta_c = \frac{k_B T}{e} \quad (6)$$

составляет  $\sim 26$  мВ. Это значение хорошо согласуется с экспериментальными данными.<sup>77, 78</sup> Следует отметить, что  $\zeta$ -потенциал характеризует силы электростатического отталкивания между частицами, поэтому он не может полностью характеризовать стабильность суспензии, поскольку, помимо сил отталкивания, влияние также оказывают дальнедействующие силы притяжения.

## 2.2. Механизмы процесса электрофоретического осаждения

Электрофорез частиц в жидкой среде вблизи электрода трансформируется в осаждение вследствие ряда физико-химических процессов. Выделяют следующие механизмы осаждения:<sup>80</sup> флокуляция частиц, электрохимическая коагуляция, нейтрализация заряда частиц на электроде, искажение структуры ДЭС частиц под действием внешнего электрического поля.

Данные механизмы можно характеризовать следующим образом:

— флокуляция происходит при накапливании частиц на электроде, их тесном сближении, в результате которого преодолевается потенциальный барьер межчастичного взаимодействия, возникающий вследствие воздействия внешнего электрического поля;<sup>81</sup> данный механизм объясняет, в частности, осаждение на помещенную между электродами пористую мембрану, которая не соединена с электродом;

— электрохимическая коагуляция частиц вблизи электрода возникает вследствие изменения концентрации ионов вблизи электрода, что обуславливает сжатие ДЭС, сближение частиц, уменьшение сил отталкивания между ними и дальнейшую коагуляцию; согласно данному механизму<sup>82</sup> предполагается, что вблизи электрода в течение определенного времени происходят накопление частиц, миграция и диффузионное перераспределение ионов, вследствие чего изменяется ионная сила электролита, что вызывает снижение высоты потенциального барьера взаимодействия частиц в суспензии и тем самым образование осажденного слоя; вероятно, этот механизм реализуется при наличии воды в дисперсионной среде, это обуславливает электродные реакции и локальное изменение pH;

— механизм нейтрализации заряда в результате его прямого переноса от частиц к электроду может объяснить осаждение одиночных частиц или монослоев, а также начальную стадию процесса ЭФО, но он не реализуется в случае дальнейшего увеличения толщины осажденного слоя; на основании анализа электронных микрофотографий электрофоретических покрытий, имеющих заметную пористость, было высказано предположение,<sup>83</sup> что вблизи электрода образуются нейтральные агрегаты, на которые преимущественно осаждаются частицы;

— при движении частицы, на которую действует внешнее электрическое поле, происходит искажение структуры ДЭС, а именно — его уменьшение под действием жидкой среды, лиосфера вокруг частицы становится не сферической, а вытянутой в направлении движения; сонаправленное частицам движение ионов в среде приводит к изменению концентрации противоионов вблизи электрода, что также уменьшает толщину ДЭС, снижает высоту потенциального барьера отталкивания и вызывает коагуляцию частиц (рис. 4).<sup>80</sup>

Выделить преобладающий механизм электрофоретического осаждения в настоящее время трудно из-за отсутствия универсального теоретического описания, охватывающего все возникающие при ЭФО процессы в объеме суспензии и вблизи электрода с участием частиц, ионов, потоков в жидкой среде, а также процессы взаимодействия частиц и ионов с электродом и стенками ячейки. Однако развитие работ в данном направлении необходимо, поскольку имеющийся разнородный массив экспериментальных данных не всегда

позволяет сделать конкретные обобщающие выводы, в том числе о кинетике, процессах переноса, механизме осаждения, о структуре и плотности получаемых покрытий в заданных условиях. В связи с этим актуально дальнейшее развитие такого направления, как моделирование процесса ЭФО с применением современных численных методов.

### 2.3. Кинетика и ключевые параметры процесса электрофоретического осаждения

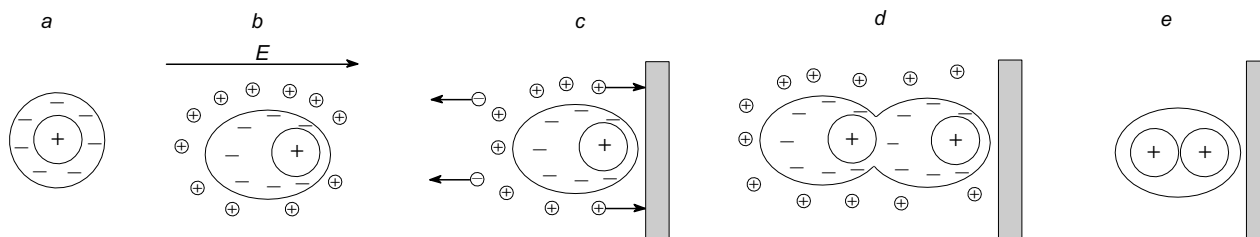
К ключевым параметрам проведения процесса ЭФО относятся следующие: напряженность внешнего электрического поля ( $E$ ), электрофоретическая подвижность частиц в суспензии  $\mu$ , определяемая величиной  $\zeta$ -потенциала и вязкостью суспензии; концентрация суспензии ( $C_s$ ), площадь электродов ( $S$ ), диэлектрическая проницаемость суспензии ( $\epsilon_s$ ) и слоя осадка ( $\epsilon_d$ ). Практически важное значение имеют также такие изменяющиеся с течением времени ( $t$ ) характеристики, как осажденная масса ( $m$ ), плотность слоя осадка ( $\rho$ ) и его толщина ( $h$ ).

В настоящее время для описания кинетики процесса ЭФО общепринятым считается обобщение уравнения Гамакера, проведенное Sarkar с соавт.,<sup>80</sup> для темпа роста осажденной массы  $m$  на элемент площади  $s$

$$\frac{dm}{dt} = f \mu s E C_s \quad (7)$$

где  $f$  — фактор эффективности осаждения. Для частиц с высоким  $\zeta$ -потенциалом фактор эффективности осаждения  $f$  — доля частиц, осаждаемых на электроде, от полного числа частиц, достигших электрода в ходе осаждения, — равен  $\sim 1$ .

Во многих работах по кинетике ЭФО, рассмотренных в настоящем разделе, фактор эффективности осаждения  $f$  принимают равным единице, при этом его значение не связывается с условиями проведения осаждения или свойствами суспензии. Однако можно предположить, что существует определенная связь коэффициента  $f$  как со свойствами суспензии, так и с напряженностью электрического поля. На это, в частности, указано в работе<sup>84</sup>, в которой приведены зависимости эффективности осаждения  $f$  и электрофоретической подвижности частиц от тока в процессе осаждения. При малом значении силы тока (1–2 мА) коэффициент  $f$  существенно меньше единицы, с увеличением тока происходит резкое увеличение  $f$  до 0.9–1.0 и дальнейшая стабилизация  $f \approx 1.0$  при токе  $> 10$  мА. В то же время с увеличением тока электрофоретическая подвижность плавно уменьшается и выходит на асимптотическое значение при токе  $> 10$  мА. Данные измерения были проведены при площади электродов 18.7 см<sup>2</sup>.



**Рис. 4.** Схема механизма катодного ЭФО, связанного с искажением структуры ДЭС вокруг частиц и их коагуляцией вблизи электрода.<sup>80</sup>

$a$  — неискаженная структура ДЭС;  $b$  — искажение ДЭС вдоль направления внешнего электрического поля при движении частицы;  $c$  — изменение концентрации противоионов вблизи электрода;  $d, e$  — коагуляция частиц;  $E$  — напряженность внешнего электрического поля.

Ferrari и Морено<sup>85</sup> в качестве ключевого параметра ЭФО выделили концентрацию суспензии. В случае изменения концентрации в объеме суспензии по мере увеличения осадка при пространственной однородности суспензии и при постоянстве других условий (а именно, при фиксированной подвижности частиц и постоянной напряженности электрического поля  $E$ ) временная зависимость массы  $m(t)$ , осажденной на электрод площадью  $S$ , описывается следующим уравнением:

$$m(t) = m_0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (8)$$

где  $m_0$  — исходная масса частиц в суспензии объемом  $V$ ;  $\tau$  — характеристическое время осаждения

$$\tau = \frac{V}{f\mu SE} \quad (9)$$

В работе<sup>86</sup> приведено важное дополнение к уравнению кинетики осаждения, основанное на балансе массы между суспензией и осадком. Скорость перемещения границы раздела осадок/суспензия определяется следующим выражением:

$$\frac{dh}{dt} = -V_p \frac{C_s}{C_d - C_s} \quad (10)$$

где  $h$  — толщина слоя осадка;  $V_p$  — скорость электрофоретического движения частиц в суспензии;  $C_s$  — концентрация частиц в суспензии;  $C_d$  — концентрация частиц в осадке.

Темп увеличения массы при осаждении

$$\frac{dm}{dt} \approx \frac{C_s}{C_d - C_s} \quad (11)$$

Видно, что резкое увеличение осажденной массы будет наблюдаться, когда концентрация суспензии сравняется с концентрацией частиц в осадке.

Изменение осажденной массы со временем имеет различный характер в случае применения режима ЭФО при постоянном токе и при постоянном напряжении, что следует из основного соотношения (7), поскольку темп осаждения связан с напряженностью электрического поля. При проведении ЭФО при постоянном напряжении напряженность электрического поля в суспензии может существенно снизиться вследствие уменьшения тока из-за повышения сопротивления слоя осадка, тогда как при осаждении при постоянном токе напряженность поля зависит только от протекающего тока и может изменяться лишь в случае изменения сопротивления суспензии.<sup>80</sup>

Напряженность электрического поля в суспензии в случае осаждения при постоянном напряжении

$$E = \frac{U}{L + R'm} \quad (12)$$

где  $U$  — разность потенциалов между электродами площадью  $S$ , расположенными на расстоянии  $L$ ; параметр  $R'$  определяется следующим выражением:

$$R' = \frac{(r_s/r_d) - 1}{\rho S} \quad (13)$$

где  $r_s$  — удельное сопротивление суспензии;  $r_d$  — удельное сопротивление слоя осадка;  $\rho$  — плотность осадка.

В условиях режима осаждения при постоянном напряжении с течением времени происходит существенное уменьшение темпа роста осажденной массы по сравнению с режимом осаждения при постоянном токе.<sup>80</sup>

С точки зрения выбора дисперсионной среды важным фактором выступает устойчивость процесса осаждения.<sup>85,87</sup> Отмечено, что для обеспечения однородного гладкого покрытия необходимо, чтобы диэлектрическая проницаемость суспензии была больше, чем диэлектрическая проницаемость осадка. Этот вывод следует из выражения для напряженности поля  $E$  в суспензии<sup>85</sup>

$$E = U \left[ L + h \left( \frac{\epsilon_s}{\epsilon_d} - 1 \right) \right]^{-1} \quad (14)$$

При  $\epsilon_s > \epsilon_d$  случайное локальное увеличение толщины осадка приведет к уменьшению напряженности электрического поля в данной области, что снизит локальную скорость осаждения, и произойдет сглаживание возникшей неоднородности. В противоположном случае возникнет неустойчивость осаждения, поскольку при  $\epsilon_s < \epsilon_d$  возникшие неоднородности покрытия будут возрастать ввиду осаждения частиц преимущественно на уже образовавшиеся выступающие участки осадка. Эффективная диэлектрическая проницаемость суспензии зависит от объемной концентрации частиц, при этом для разбавленной суспензии и достаточно плотного осадка можно принять  $\epsilon_d = \epsilon_p$ ;  $\epsilon_s = \epsilon_r$ , где  $\epsilon_p$  — диэлектрическая проницаемость частиц;  $\epsilon_r$  — диэлектрическая проницаемость дисперсионной жидкой среды.

В ряде работ рассмотрены теоретические модели, включающие в себя изменение сопротивления ячейки и, соответственно, напряженности поля в жидкой среде. В работе Ferrari с соавт.<sup>88</sup> проанализировано изменение кинетики осаждения вследствие увеличения сопротивления суспензии с течением времени ввиду уменьшения концентрации частиц. Ключевым предположением, которое использовали авторы, является линейная зависимость удельного сопротивления суспензии от концентрации частиц при проведении осаждения при постоянном токе. В этом случае происходит отклонение от кинетики роста массы осадка, определяемой экспоненциальной зависимостью с выходом на насыщение по формуле (8).

Данная модель приводит к S-образной кривой изменения кинетики осажденной массы со временем. В начальный период осаждения происходит увеличение темпа роста осажденной массы, а затем его снижение. Авторы публикации<sup>88</sup> показали, что представленная модель согласуется с классической моделью в начальный период осаждения, однако возникает существенное расхождение в случае длительного процесса. Отмечено, что в данной модели не учтен такой фактор, как изменение с течением времени электрофоретической подвижности частиц, а также других параметров.

В работе Van der Biest с соавт.<sup>89</sup> приведены функциональные зависимости полного сопротивления ячейки для проведения ЭФО, полученные при использовании эквивалентной электрической схемы, которая включала сопротивление суспензии и сопротивление осадка. Авторы предположили, что сопротивление суспензии обусловлено миграцией ионов и заряженных частиц, а проводимость осадка — проводимостью частиц и ионным переносом заряда в сольватных оболочках вокруг частиц. Проводимость, обусловленная ионами в сольватных оболочках в слое осадка ( $\sigma_{i,dep}$ ), связана с проводимостью за счет ионов в дисперсионной среде ( $\sigma_{i,sus}$ ) через определенный постоянный коэффициент ( $\lambda$ ) следующим образом:

$$\sigma_{i,dep} = \lambda \sigma_{i,sus}, \quad \lambda \geq 1 \quad (15)$$

Согласно данной модели, формулу для сопротивления слоя осадка площадью  $S$  и толщиной  $h_1$ , обусловленного соб-

ственной проводимостью частиц  $\sigma_{p\text{dep}}$  при коэффициенте заполнения частицами объема в суспензии, равном  $p$ , можно записать так

$$R_{p\text{dep}} = \frac{h_1}{\sigma_{p\text{dep}} p S} \quad (16)$$

а для сопротивления слоя осадка, обусловленного ионным током в сольватных оболочках вокруг частиц,

$$R_{i\text{dep}} = \frac{h_1}{\sigma_{i\text{dep}} (1-p) S} \quad (17)$$

Сопротивление суспензии определяется разностью  $L - h_1$  (здесь  $L$  — расстояние между электродами). Следовательно, сопротивление, обусловленное ионами в суспензии, равно

$$R_{i\text{sus}} = \frac{L - h_1}{\sigma_{i\text{sus}} S} \quad (18)$$

Сопротивление, обусловленное переносом заряда частицами с подвижностью  $\mu$  в суспензии с концентрацией  $C_s$

$$R_{p\text{sus}} = \frac{L - h_1}{\mu S C_s Q_{\text{ef}}} \quad (19)$$

где  $Q_{\text{ef}}$  — эффективная плотность заряда на частицах.

Полное сопротивление постоянному току ячейки для осаждения записывается в виде

$$R_{\text{tot}} = \frac{R_{p\text{sus}} R_{i\text{sus}}}{R_{p\text{sus}} + R_{p\text{dep}}} + \frac{R_{i\text{dep}} R_{i\text{sus}}}{R_{p\text{dep}} + R_{i\text{dep}}} \quad (20)$$

Приведенные соотношения позволяют установить функциональную связь напряженности поля в суспензии с текущей толщиной осадка  $h_1$  и получить модифицированное выражение для темпа роста массы. Однако необходимо отметить, что рассматриваемая модель является феноменологической, при этом предполагаются фиксированными проводимость суспензии, подвижность частиц, а также принимаются определенные модельные допущения по сопротивлению слоя осадка. Для применения модели необходимы выполнение данных предположений и знание значений проводимости, которые могут существенно изменяться в конкретных экспериментальных условиях, а также в ходе проведения самого процесса ЭФО.

Например, в работе Stappers с соавт.<sup>90</sup> приведены экспериментальные результаты, которые показали, что требуется дальнейшее уточнение теоретических моделей роста сопротивления ячейки при проведении ЭФО. Авторы изучали особенности осаждения суспензии частиц  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в этиловом спирте при среднем размере частиц 270, 370, 770, 1890 нм и изменение их концентрации от 50 до 100 г·л<sup>-1</sup>. Суспензии имели высокий  $\zeta$ -потенциал (73–92 мВ) за счет добавления  $\text{HNO}_3$  и деионизированной воды. Проведены измерения тока при осаждении, импеданса ячейки, снижения потенциала в объеме суспензии и в образовавшемся осадке. Показано, что в ходе осаждения с течением времени происходит уменьшение напряженности электрического поля в объеме суспензии, при этом темп снижения напряженности зависит от проводимости суспензии: при высокой проводимости (67 мкСм·см<sup>-1</sup>) наблюдалось резкое снижение напряженности поля в начале осаждения, тогда как при низкой проводимости суспензии (3.2 мкСм·см<sup>-1</sup>) изменение напряженности поля имело линейный характер и было значительно меньше. Получены также зависимости напряженности поля в суспензиях с различным размером частиц от времени. В суспензии с более крупными частицами изменение напряженности поля происходило заметно быстрее, чем в суспензии с мелкими частицами. Прямое измерение падения потенциала в слое

осадка показало существенное влияние на потенциал приложенного к ячейке напряжения, проводимости и концентрации суспензии, что также отражается на полном импедансе ячейки.

Влияние концентрации суспензии и напряжения на увеличение сопротивления ячейки, вероятно, можно объяснить такой кинетической моделью ЭФО: повышение напряжения на ячейке вызывает более интенсивный рост осадка и обеднение суспензии частицами, что является причиной более быстрого увеличения сопротивления осадка и суспензии. Можно также на качественном уровне объяснить и влияние концентрации суспензии: повышение концентрации также интенсифицирует рост осадка в соответствии с уравнением (10). Интересный результат получен при исследовании влияния размера частиц на изменение сопротивления ячейки: поскольку в классической теории электрофореза подвижность  $\mu$  не зависит от размера частиц, то соответственно, нет прямого влияния размера частиц на величины, входящие в уравнение (7).

Авторами исследования<sup>90</sup> установлено влияние размера частиц на увеличение сопротивления ячейки в ходе осаждения при приложенном постоянном напряжении 200 В. Оказалось также, что после отключения питающего напряжения, при котором осуществляли ЭФО, сопротивление уменьшилось, что может свидетельствовать о том, что сопротивление ячейки обусловлено не только увеличением слоя осадка, но и процессами, происходящими непосредственно во время ЭФО. Авторы повторно приложили напряжение к ячейке с уже образовавшимся осадком, при этом суспензия была заменена на жидкую среду после центрифугирования (надосадочную жидкость). Обнаружено, что сразу после приложения напряжения происходит быстрый возврат сопротивления к значению, которое установилось до отключения напряжения, а затем сопротивление ячейки повышается, тогда как увеличения толщины осадка и обеднения суспензии частицами не наблюдается. Полученные результаты указывают на заметную роль миграции ионов и их взаимодействие со слоем осадка, т.е. во время ЭФО протекают электрохимические реакции с изменением pH вблизи электрода; реакции прекращаются после отключения внешнего напряжения на ячейке. По этим результатам можно предположить, что сила тока в ячейке в основном обусловлена ионным составом жидкой среды, который, в свою очередь, определяется свойствами диспергированных в ней частиц. Причем возможен определенный «эффект памяти», когда свойства коллоидной системы зависят не только от ее свойств в текущий момент, но и от предыдущего состояния системы.

В следующей работе этих же авторов<sup>91</sup> приведены результаты измерений импеданса ячейки для ЭФО во время осаждения и после него. Подтверждены результаты, показывающие увеличение импеданса после завершения процесса ЭФО с использованием надосадочной жидкости, которая получена после центрифугирования исходной суспензии. Результаты, касающиеся повышения сопротивления ячейки, влияния размера частиц на кинетику процесса, по нашему мнению, представляют интерес с точки зрения необходимости дополнения и дальнейшего развития теоретических моделей ЭФО, которые описывают данный процесс в различных условиях. Такая необходимость возникла в связи с учетом роли нестационарных процессов переноса, изменения сопротивления слоя суспензии и слоя осадка при осаждении, миграции ионов, предыстории системы, нелинейных эффектов электрофореза.

Необходимо заметить, что, несмотря на относительную простоту феноменологических моделей, их применение на



практике затруднено ввиду отсутствия конкретных зависимостей и моделей для таких макроскопических величин, как сопротивление осадка и суспензии, которые определяют конкретный режим осаждения. Фактически данные модели могут быть применены только с использованием экспериментальных результатов, полученных в конкретных условиях. При изменении коллоидной системы сделать прогноз параметров покрытия и режимов осаждения будет невозможно. Это свидетельствует о необходимости дальнейшего развития методов моделирования как на макроуровне сплошной среды с описанием процессов переноса, так и на микроуровне с явным учетом движения и взаимодействия частиц.

Моделирование пространственно неоднородных и нестационарных процессов переноса проведено в работе Pascall с соавт.<sup>92</sup> Авторы рассмотрели влияние пространственно неоднородного распределения напряженности поля вблизи края электрода на толщину получаемого покрытия. Задача моделирования процесса осаждения и определения формы осадка как функции времени решается в двумерной постановке путем формулирования уравнений переноса в расчетной области при условии электронейтральности суспензии. Был введен ряд упрощений: предположено, что частицы движутся через невозмущенную жидкую среду, на распределение электрического поля в среде не влияют частицы и осадок, в среде отсутствуют поток ионов, процессы накопления заряда на электродах и их поляризация. Частицы движутся под влиянием внешнего электрического поля и при наличии их диффузии, при этом межчастичные взаимодействия не рассматриваются (за исключением ограничения на предельную плотность упаковки частиц в осадке и влияния концентрации частиц на вязкость суспензии). Частицы считаются идентичными, не рассматривается также седиментация под действием силы тяжести. Электрический потенциал в суспензии ( $\phi$ ) удовлетворяет уравнению Лапласа:

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (21)$$

Электрическое поле напряженностью  $E = -\nabla\phi$  связано с полным потоком частиц ( $J$ ) в суспензии, который обусловлен градиентом концентрации ( $C_s$ ) и напряженностью электрического поля ( $E$ )

$$J = -D\nabla C_s + \mu EC_s \quad (22)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии частиц.

Вследствие закона сохранения объемная доля частиц в среде, связанная с концентрацией, удовлетворяет уравнению непрерывности, которое содержит величину, определяемую в случае широкого ДЭС формулой Гюккеля (5), которая содержит  $\zeta$ -потенциал и вязкость среды. Авторы учли повышение вязкости среды и снижение подвижности частиц с увеличением концентрации суспензии и предельно возможную плотность упаковки частиц на электроде, т.е. предельную концентрацию. Полученное численное решение показало наличие вблизи края электрода резкого пика напряженности электрического поля, что вызывает местное увеличение потока частиц и утолщение покрытия по краям электрода. В начальный период осаждение наблюдается преимущественно по краям электрода, по мере увеличения осадка происходит утолщение в центре электрода, т.е. неравномерность толщины осадка сглаживается. Авторы предполагают в дальнейшем усложнить построенную модель, включив в нее скачок потенциала в осажденном слое и расширить применимость модели для различных экспериментальных условий.

## 2.4. Прямое численное моделирование движения частиц и мезоскопические модели

В последнее время активно развивается направление по моделированию электрофореза и осаждения частиц с прямым расчетом их динамики, учетом межчастичного взаимодействия и взаимодействия частиц с электродом, что позволяет сделать выводы относительно структуры осадка и влияния на него условий осаждения. Используют как прямое численное моделирование движения частиц, так и мезоскопические модели электрофоретического движения и осаждения, в которых сделан переход от континуального описания процесса ЭФО модели сплошной среды к описанию на основе дискретных моделей с применением мощных вычислительных кластеров.

Так, в работе Park с соавт.<sup>93</sup> проведено моделирование эволюции системы  $N$  взвешенных в суспензии идентичных частиц размерами  $L_x \times L_y \times L_z$ , находящихся в постоянном электрическом поле, действующим вдоль направления  $Z$ . Учтено парное взаимодействие частиц в суспензии. Миграция частиц под влиянием внешнего электрического поля описывается уравнением Ланжевена, которое содержит вклад броуновских случайных сил в смещение частицы.<sup>94</sup> Задан также тип взаимодействия между частицами и электродом, на который проводится осаждение, — дипольное, ван-дер-ваальсово или стерическое. Проведено прямое численное моделирование движения 4000 заряженных непроводящих частиц в прямоугольной расчетной области при напряженности внешнего электрического поля 20, 40 и 60 В·см<sup>-1</sup>. Начальная конфигурация задана случайным образом. В результате серии расчетов получено пространственное распределение по размерам частиц, осажденных на электроде. Установлено, что с увеличением напряженности электрического поля расположение частиц в осадке становится менее упорядоченным. Так, при низкой напряженности получено регулярное расположение кристаллических частиц. По мере увеличения напряженности поля расположение частиц теряет регулярность, и структура покрытия становится поликристаллической с большим количеством дефектов. Авторы объяснили это тем, что при увеличении напряженности поля снижается влияние диффузии и сокращается время перераспределения частиц вблизи электрода, что препятствует формированию регулярного расположения частиц.

В последнее время получило развитие моделирование процессов ЭФО на мезоскопическом уровне описания — промежуточным между эйлеровым описанием полей распределения макроскопических величин (таких как электрический потенциал, концентрация, плотность потоков) и лагранжевым описанием движения отдельных частиц, например при помощи методов молекулярной динамики.

Так, в работе Giera с соавт.<sup>95</sup> представлена мезоскопическая модель электрофореза, согласно которой проводится моделирование движения определенного числа частиц, взвешенных в расчетной области жидкой среды. Для описания движения частиц использованы ньютоновские уравнения движения, при этом полная сила, действующая на каждую частицу, включает следующие компоненты:

— сопротивление со стороны жидкой среды, броуновские силы, имеющие стохастический характер;

— силу межчастичного взаимодействия по теории ДЛФО с потенциалами притяжения и отталкивания, зависящими от характеристического радиуса частиц  $a$ , константы межчастичного взаимодействия, длины Дебая;

— силу, действующую со стороны внешнего электрического поля, пропорциональную напряженности поля и эффективному заряду на частице.

Проведено моделирование движения 1000 частиц в отсутствие внешнего электрического поля, когда имеется только броуновское движение частиц, и при наличии внешнего однородного поля различной напряженности. Проведено тестирование расчетной модели путем расчета коэффициента диффузии частиц. По результатам моделирования определено среднее значение скорости частиц  $V_p$  вдоль направления действия поля, которое пропорционально его напряженности

$$V_p \sim \frac{E}{\eta} \quad (23)$$

что соответствует формуле Генри (2). Результаты моделирования подтвердили работоспособность численной модели на основании ее соответствия известным соотношениям теории электрофореза в объеме суспензии при пространственно однородном внешнем электрическом поле в отсутствие нестационарных процессов осаждения и роста осадка. Авторы предположили расширение области применимости модели при учете взаимодействия суспензии с электродом, влияния возникающей морфологии осадка, градиента и временного изменения макроскопических характеристик.

В работе Giega с соавт.<sup>96</sup> прослежено дальнейшее развитие мезоскопической модели: рассмотрены электрофоретическое движение частиц в объеме суспензии, межчастичные взаимодействия и взаимодействия с материалом электрода частиц при их осаждении, что позволяет применить данную модель к описанию структуры осадка. Модель основана на расчете динамики частиц фиксированного размера в однородном поле, осаждающихся на плоский электрод, который представлен в виде решетки незаряженных частиц. Парное взаимодействие частиц описывается потенциалом по теории ДЛФО, потенциал парного межчастичного взаимодействия определяется через дебаевскую длину  $K^{-1}$ , радиус частиц  $a$  и величину  $\zeta$ -потенциала. Авторы привели результаты серии вычислений плотности упаковки частиц в осадке в зависимости от дебаевской длины и напряженности электрического поля, что соответствует варьированию безразмерного числа Пекле

$$Pe = \frac{V_p a}{D} \quad (24)$$

Рассмотрен процесс осаждения при фиксированной напряженности внешнего электрического поля без учета снижения концентрации суспензии при осаждении. Согласно полученным в работе<sup>96</sup> данным, с течением времени толщина осадка увеличивается линейно, что демонстрирует соответствие численной модели в части кинетики изменения массы осадка уравнению Гамакера (7) для начального периода осаждения. Осаждение из суспензии с меньшим значением  $K^{-1}$  приводит к увеличению плотности осадка благодаря меньшей силе межчастичного отталкивания. Приведены важные результаты относительно влияния напряженности внешнего электрического поля на структуру осадка, которые не могут быть получены с использованием феноменологических моделей, описанных выше. При высоких значениях числа Пекле, т.е. при высокой напряженности внешнего электрического поля, влияние дебаевской длины на плотность осадка уменьшается. Поэтому сделан вывод о том, что структура первичного монослоя на поверхности электрода влияет на рост и структуру образующегося осадка. Существует переход между начальным высокоупорядоченным слоем осадка и неупорядоченными слоями, которым

обусловлен градиент плотности по толщине осадка. Условия осаждения значительно влияют на структуру осадка. Авторы предполагают в дальнейшем дополнить рассматриваемую модель путем учета изменения сопротивления осадка с течением времени и соответствующего скачка потенциала электрического поля, что позволит учесть изменение кинетики осаждения. Возможны также рассмотрение полидисперсных систем, поляризуемости ДЭС, моделирование неоднородных частиц (частиц Януса), а также частиц, покрытых слоем адсорбированного полимера.

Попытка существенно расширить круг физико-химических процессов, сопровождающих электрофорез в объеме суспензии, за счет учета согласованного движения частиц, изменения ДЭС, распределения ионов и потока жидкой среды предпринята в работе Bartuschata с соавт.<sup>97</sup> Представлены результаты прямого численного моделирования электрофоретического движения частиц в жидкой среде с использованием параллельных алгоритмов для учета различных физических процессов:

- движение твердых заряженных частиц в жидкой среде описывалось при помощи ньютоновских уравнений движения, которые включают в себя силы, действующие на частицы, в том числе со стороны внешнего электрического поля;

- движение жидкой среды описывалось уравнением Навье–Стокса для несжимаемой жидкости;

- движение ионов в жидкой среде под действием электрического поля и их диффузионное перераспределение описывались уравнением Пуассона–Больцмана.

В данной работе применена фиксированная эйлерова сетка для описания полей скоростей распределения ионов; для движения частиц использовалось лагранжево представление с расчетом изменения координат и скоростей каждой частицы. Применен метод решеточного кинетического уравнения Больцмана (Lattice Boltzmann method, LBM) для моделирования взаимодействия между частицами и жидкой средой.

Предпринято решение следующих тестовых задач:

- задачи электрофоретического движения отдельной частицы в микроканале с учетом взаимодействия с ионами, распределенными в жидкости;

- задачи о распределении потенциала в ДЭС вокруг сферической частицы с однородным распределением поверхностного заряда; далее проведено сопоставление с результатами аналитического решения задачи;

- осуществлено масштабирование задачи с переходом к моделированию движения более  $4 \cdot 10^6$  сферических частиц на многоядерном вычислительном комплексе.

Авторы предполагают в дальнейшем провести моделирование движения несферических частиц, дополнить имеющуюся модель парным межчастичным взаимодействием и рассмотреть нестационарные процессы. Для решения поставленной задачи потребовалось привлечь значительные вычислительные ресурсы, поэтому можно предположить, что дальнейшее усложнение численной модели и переход к моделированию эффектов вблизи электрода с учетом нестационарных процессов потребуют существенного увеличения вычислительной мощности.

## 2.5. Осаждение внутри пористых структур

Представляет интерес рассмотрение эффектов, связанных с ЭФО внутри пористых структур. Этот процесс реализуется, например, в поверхностном слое пористого электрода при осаждении на нем тонкопленочного электролитного слоя, а

также при создании многослойных электролитных и функционально градиентных пористых электродных структур в технологии, связанной с использованием полимерного пористого шаблона с последующим внедрением в него керамических частиц.<sup>98</sup> Именно последние экспериментальные исследования стимулировали появление новой модели Mayén-Mondragón с соавт.<sup>99</sup> для описания эффектов, происходящих внутри узких каналов полимерного шаблона при внедрении в него взвешенных в суспензии частиц под действием внешнего электрического поля.

В работе<sup>99</sup> рассмотрены две модели. Первая модель описывает искажение дальнедействующих сил электрического отталкивания между двумя частицами в узком цилиндрическом канале (капилляре). Используются метод конечных элементов и коммерческое программное обеспечение FlexPDE (см.<sup>100</sup>). Для вычисления сил отталкивания между частицами решали задачу о распределении электрического потенциала при перекрытии ДЭС частиц; распределение описывается уравнением Пуассона – Больцмана в рассматриваемой расчетной области при заданных граничных условиях и условиях симметрии. Принято, что поле симметрично относительно оси капилляра и не проникает за его границы. Характеристическим параметром задачи является обратная дебаевская длина.

Вторая модель описывает электроосмотическое течение в каналах полимерного шаблона. Рассмотрен прямоугольный канал, заполненный раствором электролита; к краям канала приложена разность потенциалов, под действием которой возникает электроосмотический поток электролита в растворе. Стационарный процесс может быть описан путем совместного решения уравнений Пуассона, Нернста – Планка и Навье – Стокса. Уравнения содержат концентрации катионов и анионов в растворе электролита, электрический потенциал и скорость движения жидкой среды в канале.

Результаты расчетов по первой модели показали, что сила взаимодействия (отталкивания) значительно уменьшается при перекрытии ДЭС частиц и стенок капилляра в случае одинаковых знаков их потенциалов. Этот эффект важен, когда ширина капилляра одного порядка с диаметром частиц: в этом случае возможны неустойчивость суспензии, закупоривание каналов и прекращение процесса внедрения частиц. При расчете по второй модели получено распределение скоростей электроосмотического потока при различных потенциалах стенок канала. Электроосмотический поток может способствовать внедрению частиц в случае совпадения направлений потока и электрофоретического движения частиц. Глубину проникновения частиц можно регулировать путем изменения их размера и концентрации, а также параметров жидкой среды, напряженности электрического поля и времени.

## 2.6. Поляризация частиц при осаждении

При проведении ЭФО проводящих частиц возникает ряд нелинейных электрокинетических эффектов, обусловленных поляризацией этих частиц.<sup>62, 101, 102</sup> При использовании технологии ЭФО для формирования функциональных слоев ТОТЭ данные эффекты, по нашему мнению, играют второстепенную роль ввиду применения в основном нано- и микрочастиц размером ~ 1 мкм в относительно слабых полях. Тем не менее эти эффекты могут проявляться в области значительного градиента электрического поля в краевой зоне подложки, а также при ЭФО микроразмерных порошков или при значительной электрохимической коагуляции наночастиц в ходе ЭФО.

В классической теории электрофореза предполагается фиксированный поверхностный заряд на частицах и считается, что частица является непроводящей, при этом электрофоретическая подвижность не зависит от напряженности внешнего электрического поля

$$\mu = \frac{V_p}{E} \sim \frac{\zeta}{\eta} \quad (25)$$

Установившаяся скорость частиц  $V_p$  линейно зависит от напряженности электрического поля. При наличии поляризуемости частиц поверхностный заряд и  $\zeta$ -потенциал перестают быть постоянными величинами и начинают зависеть от напряженности внешнего электрического поля. Возникает ряд нелинейных электрокинетических явлений, таких как диэлектрофорез, нелинейный электрофорез. Диэлектрофорез — движение частиц в неоднородном электрическом поле, обусловленное взаимодействием индуцированного дипольного момента частиц с внешним электрическим полем. Действующая на частицу сила зависит от размеров частиц, значения градиента электрического поля и вектора индуцированного дипольного момента, определяемого поверхностной проводимостью и поляризацией частицы и дисперсионной среды. Скорость частиц при диэлектрофорезе

$$V_p \sim \frac{a^2 \nabla E^2}{\eta} \quad (26)$$

где  $a$  — радиус частиц,  $\eta$  — динамическая вязкость дисперсионной среды. Диэлектрофорез приводит к разделению полидисперсной суспензии ввиду зависимости электрофоретической подвижности от размеров частиц.

Электрофоретическая подвижность зависит от значения  $E$ , что обусловлено перераспределением заряда в диффузной части ДЭС частицы под действием внешнего электрического поля. Это приводит к изменению потенциала поверхности частицы. Электрофоретическая подвижность в таком случае записывается в виде ряда по степеням напряженности поля

$$\mu = \frac{V_p}{E} \sim \frac{\varepsilon_r}{\eta} \left( \zeta + \alpha \frac{E^2 a^2}{\eta} + \dots \right) \quad (27)$$

где  $\alpha$  — постоянный коэффициент.

Нелинейные эффекты возможны при большом поверхностном заряде частиц. В результате проявления этих эффектов изменяется концентрация противоионов в жидкой среде вблизи поверхности таким образом, что возникает поверхностная проводимость в области ДЭС, в данном случае соотношения классического линейного электрофореза неприменимы. Частицы приобретают дипольный момент, вблизи них возникает электроосмотический поток. Существенное проявление нелинейных электрокинетических явлений и влияние поверхностной проводимости имеют место при сравнительно высоком  $\zeta$ -потенциале — > 50 мВ.<sup>103</sup> Влияние поверхностной проводимости определяется значением безразмерного числа Духина

$$Du = \frac{\sigma_s}{\sigma_v a} \quad (28)$$

где  $\sigma_s$  — поверхностная проводимость частицы,  $\sigma_v$  — объемная проводимость жидкой среды. Schnitzer и Yariv<sup>104</sup> проанализировали результаты более ранних работ, проведенных при сильных полях. Получено выражение скорости электрофореза для случая малых чисел Духина.

В настоящем разделе обобщены теоретические подходы к описанию процесса ЭФО и выделены ключевые факторы на основе моделей различного пространственного масштаба — феноменологических моделей кинетики, описания процессов переноса в сплошной среде с использованием систем уравнений в частных производных, дискретных моделей с прямым расчетом динамики частиц. Обнаружены специфические особенности ЭФО внутри пористых структур, эффекты поляризации при ЭФО проводящих частиц и нелинейные эффекты при ЭФО, существенные в случае высокого  $\zeta$ -потенциала и сильных полей. Представляется важным дальнейшее развитие комплексного физико-химического моделирования процессов в ходе ЭФО. Это позволит расширить область применения теоретических моделей в реальных экспериментальных условиях, где существенна роль нестационарных эффектов и пространственного изменения как макроскопических параметров — сопротивления слоя суспензии, слоя осадка, концентрации суспензии, напряженности поля, концентрации ионов,  $\zeta$ -потенциала, — так и процессов на микроуровне — изменения ДЭС, взаимодействия частиц между собой и со слоем осадка.

### 3. Подготовительные этапы для проведения электрофоретического осаждения

#### 3.1. Электрофоретическое осаждение

Принципиальная схема установки для ЭФО состоит из источника тока, емкости для суспензии, проводящей подложки, которая зачастую выполняет функцию рабочего электрода, и противоэлектрода (рис. 5).<sup>35, 105</sup> Для электрофореза используют суспензии керамических частиц, приобретающих в суспензии некий эффективный заряд. В этом состоит основное отличие ЭФО от метода электролитического осаждения (ЭЛО), или электроосаждения, где применяют растворы солей, т.е. рассматривают движение ионов.<sup>106</sup> Методами ЭФО и ЭЛО получают покрытия толщиной соответственно  $1-10^4$  и  $10^{-3}-1$  мкм. Электролитическое осаждение также используют в ТОТЭ-технологии, например для формирования защитных слоев токопроводов.<sup>107, 108</sup>

В установках для ЭФО электроды чаще всего располагаются вертикально и параллельно друг другу; заряженные керамические частицы в суспензии движутся горизонтально под действием внешнего приложенного поля. Электрод, к которому движутся частицы, определяется знаком  $\zeta$ -потенциала суспензии: отрицательно заряженные частицы формируют слой на положительно заряженном электроде в случае анодного ЭФО, а в случае катодного ЭФО положительно заряженные частицы осаждаются из суспензии на отрицательно заряженный электрод. Ввиду ограниченного выбора материалов и подложек для анодного осаждения в ТОТЭ-технологии наибольшее распространение получил метод катодного ЭФО.<sup>109, 110</sup>

В зависимости от поставленных задач расположение электродов может быть и горизонтальным. На примере осаждения из неводной суспензии промышленного порошка диоксида церия с очень широким распределением частиц по размерам

$d_n^\dagger$	$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$	$d_{100}$
Размер частиц, мкм	0.8	6.3	17.1	30

было показано, что при использовании горизонтальной установки, в которой заряженные частицы движутся вверх (противоположно действию силы гравитации, рис. 6), покрытия имели более однородную структуру по сравнению со структурой покрытий, полученных в вертикальной установке.<sup>111</sup> Однако при времени осаждения 600 с и концентрации 10 мас.% масса осажденного покрытия в вертикальной установке ( $0.20 \text{ г} \cdot \text{см}^{-2}$ ) была более чем в два раза больше массы покрытия в горизонтальной установке ( $0.07 \text{ г} \cdot \text{см}^{-2}$ ).

Горизонтальное расположение электродов дает преимущество при автоматизации процесса осаждения многослойных покрытий. В автоматизированной горизонтальной установке для ЭФО были получены<sup>112</sup> покрытия из тетрагональ-

<sup>†</sup> Размеры (диаметры) частиц, определяющие границу, ниже которой находятся 10, 50, 90 и 100% частиц, обозначены соответственно  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  и  $d_{100}$ .

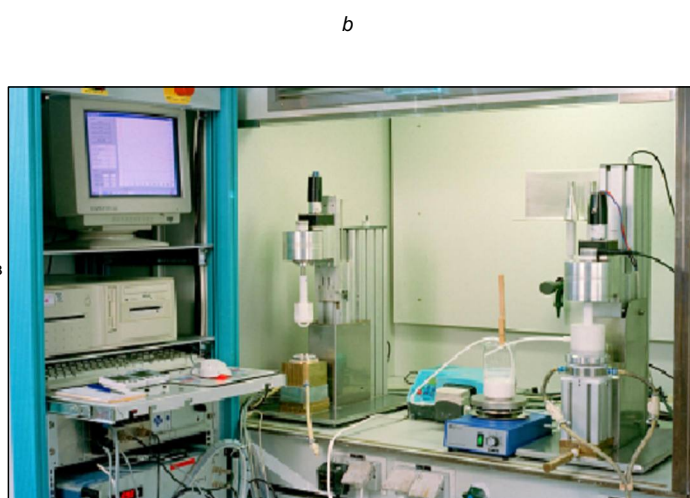
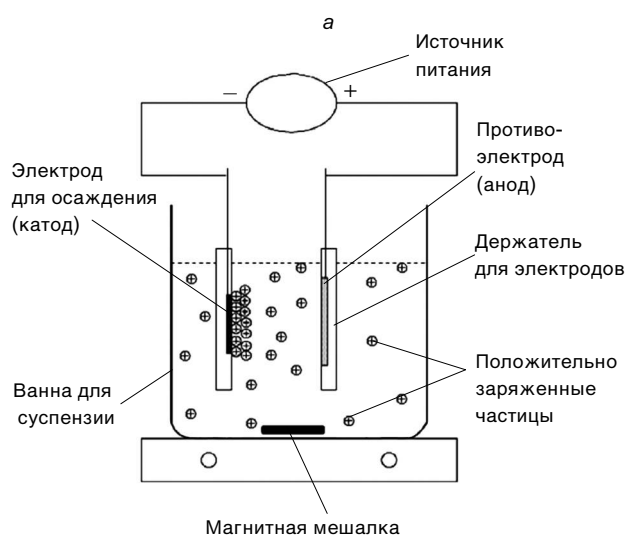


Рис. 5. Схема установки для катодного ЭФО с вертикально расположенными электродами (a)<sup>35</sup> и фотография лабораторной установки для реализации этого метода (b).<sup>105</sup>

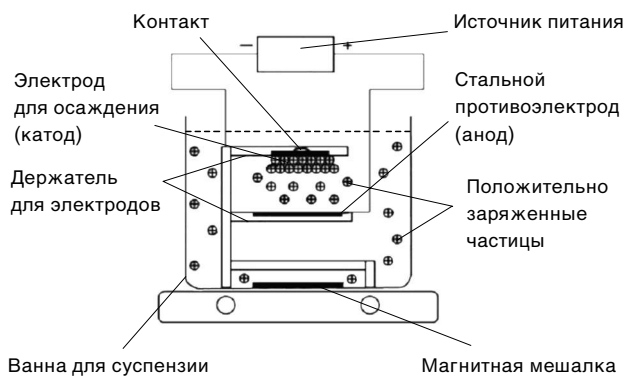


Рис. 6. Схема установки для катодного ЭФО с горизонтально расположенными электродами.<sup>111</sup>

ного 3YSZ (5.22 мас.%  $Y_2O_3$ ) и кубического 8YSZ ( $Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{2-\delta}$ ) оксидов циркония с 5, 31 и 75 перемежающимися слоями с равномерной толщиной 125, 55 и 20 мкм соответственно. В вертикальной установке добиться равномерного распределения слоев по толщине не удалось, толщина слоев при одинаковом времени осаждения (30 мин) для 3YSZ изменялась от 1216 до 142 мкм, для 8YSZ — от 383 до 139 мкм.<sup>113, 114</sup> В ряде работ описаны особенности электрофоретического осаждения функциональных слоев для ТОТЭ трубчатого дизайна, включая микроТОТЭ ( $\mu$ -ТОТЭ), и других сложных структур.<sup>53, 115–118</sup> Пример установки для получения микротрубчатых ТОТЭ методом ЭФО приведен на рис. 7.

Электрическое поле, инициирующее миграцию заряженных частиц в суспензии и их осаждение на проводящую подложку, может быть постоянным (классическое ЭФО), постоянным импульсным, переменным симметричным и асимметричным. Особенности данных режимов обсуждены в обзорах<sup>120–123</sup>. Применение импульсных и переменных полей дает преимущество при ЭФО из водных растворов, способствуя подавлению реакции электролиза воды.<sup>123, 124</sup> Недавно импульсный метод был применен также к осаждению YSZ-пленок из неводной суспензии.<sup>125</sup>

Среди факторов, оказывающих ключевое влияние на результат ЭФО, можно выделить связанные с приготовлением суспензий (ее агрегативная и седиментационная устойчивость) и собственно относящиеся к процессу осаждения (выбор подложки, электрические параметры процесса, время осаждения). Немаловажным является также введение модифицирующих добавок, исключающих растрескивание покрытий при сушке. Ниже рассмотрены все упомянутые факторы и их влияние на приготовление суспензий на основе ТОТЭ-материалов и осаждение функциональных слоев.

### 3.2. Особенности подготовки для ЭФО устойчивых суспензий на основе материалов функциональных слоев ТОТЭ

Процесс приготовления суспензий является определяющим для успешного проведения ЭФО и воспроизводимости разработанной технологии. Основное отличие ЭФО от других коллоидных методов состоит в том, что при концентрации суспензий 1–2 об.% плотность  $\ddagger$  осажденных неспеченных покрытий достигает 40–60%.<sup>57</sup> Формирование плотного и однородного покрытия с хорошей адгезией к подложке возможно только при ЭФО из седиментационно и(или) агрегативно устойчивых суспензий.<sup>31, 32, 126, 127</sup> Кинетическая (седиментационная) устойчивость — способность дисперсной системы сохранять равномерное распределение частиц по всему объему дисперсной фазы — во многом определяется размером частиц. При размере  $< 1$  мкм частицы могут длительное время находиться во взвешенном состоянии благодаря броуновскому движению, в то время как для суспензий на основе микрометровых (с размером частиц  $\geq 1$  мкм) порошков необходимо постоянное перемешивание. Однако следует отметить, что суспензии наноразмерных порошков могут характеризоваться низкой агрегативной устойчивостью — устойчивостью против сцепления частиц в суспензии. В соответствии с теорией ДЛФО, агрегативная устойчивость обусловлена наличием между частицами сил электростатического отталкивания, которые превышают силы притяжения Ван-дер-Ваальса. Ключевым коли-

$\ddagger$  Здесь и далее указана плотность в процентах от теоретической.

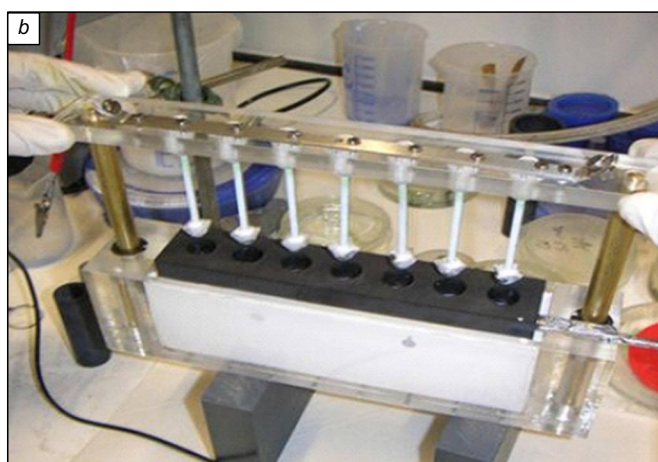
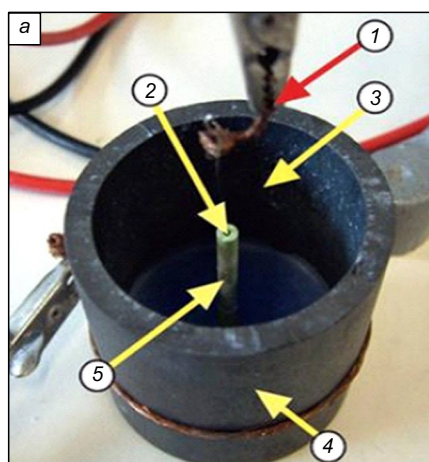


Рис. 7. Фотографии единичной ячейки (a) и установки для ЭФО тонкопленочного слоя твердого электролита на основе диоксида циркония на пористый анод NiO–YSZ для микротрубчатых ТОТЭ (b).<sup>119</sup>

a: 1 — анодный проволочный электрод, 2 — внутренняя полость микротрубки, 3 — объем, занимаемый суспензией, 4 — катодный цилиндрический электрод, 5 — пористая микротрубка NiO–YSZ; b — набор ячеек для групповой ЭФО-технологии.

чественным параметром суспензии, характеризующим силы отталкивания, является  $\zeta$ -потенциал. Для обеспечения устойчивости суспензии необходимо поддерживать значение  $\zeta$ -потенциала в интервале 20–30 мВ.<sup>31, 32, 38</sup> При более высоких значениях  $\zeta$ -потенциала силы отталкивания между частицами будут препятствовать их агрегации.

### 3.2.1. Выбор дисперсионной среды

На устойчивость суспензий во многом влияет выбор дисперсионной среды, а также установление оптимального соотношения исходных компонентов (количеств порошка, растворителя, добавок, регулирующих pH, дисперсантов, дефлокулянтов, полимерных связующих и др.). В процессе диспергирования необходимо разрушить связи между частицами материала сухого порошка. Для этого следует выбрать среду, хорошо сольватирующую поверхность частиц. Водная среда наиболее привлекательна для проведения ЭФО; поскольку требуются более низкие напряжения, она выгодна как с экономической, так и с экологической точки зрения. Однако при использовании водных суспензий возникает ряд проблем. Прежде всего это протекание электрохимических реакций на электродах, которые значительно влияют на эффективность ЭФО. Даже при условии контроля плотности тока и концентрации суспензии в процессе ЭФО возникают значительные отклонения от линейности процесса.<sup>128</sup> В результате электролиза воды происходит выделение газов, что препятствует образованию плотных керамических покрытий.<sup>57, 105</sup> Согласно литературным данным,<sup>38, 129–132</sup> ЭФО керамических материалов, в том числе материалов для ТОГЭ, обычно проводят в неводных органических средах, в качестве которых чаще всего применяют спирты и кетоны, а также их смеси.

Тем не менее известны достаточно успешные примеры использования воды в качестве дисперсионной среды, например при формировании плотных покрытий на основе оксидов циркония и алюминия с применением палладиевых катодов, поглощающих водород при электролизе воды,<sup>133</sup> или платиновых электродов.<sup>134</sup> Выше было отмечено, что ЭФО из водных растворов можно успешно осуществить, применяя постоянные импульсные и переменные поля.<sup>123, 124</sup> Для обеспечения требуемой электропроводности среды некоторые исследователи добавляли воду в неводные суспензии.<sup>55, 135, 136</sup> Так, Talebi с соавт.<sup>135</sup> показал, что добавление 4 об.% воды в суспензию YSZ в смеси ацетона и этанола приводит к значительному улучшению качества электрофоретически осажденных пленок.

Для приготовления суспензий материалов ТОГЭ воду заменяют в основном спиртами, гидроксильные группы которых, как и молекулы воды, способны образовывать водородные связи с поверхностью сольватируемых оксидов. Изопропиловый спирт наиболее удобен для технологического применения ввиду того, что он менее гигроскопичен, чем этанол, и, как следствие, обеспечивает стабильность физико-химических свойств дисперсионной среды в процессе приготовления и использования суспензии. Помимо спиртов, применяют также кетоны, которые имеют карбонильную группу, способную к донорно-акцепторному взаимодействию с поверхностью оксидов. Среди различных кетонов в качестве среды для проведения ЭФО наилучшим образом зарекомендовал себя ацетилацетон.<sup>136–138</sup> Его используют в качестве индивидуальной дисперсионной среды и в смесях со спиртами в различном объемном соотношении.<sup>35, 54, 130, 132, 139</sup> Во многих практически важных случаях необходимо, чтобы диэлектрическая проницаемость суспензии была  $\leq 12$ . В то же время при значениях диэлектрической

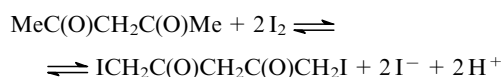
проницаемости среды  $> 25$  будет ограничиваться электрофоретическая подвижность частиц из-за высокой концентрации ионов в суспензии, которые становятся основными носителями заряда.<sup>140</sup>

### 3.2.2. Добавки, регулирующие pH. Методы дезагрегации суспензий

Агрегация отдельных частиц, особенно наноразмерных, может возникать даже в стабильных суспензиях, в результате средний размер частиц суспензии будет отличаться от размеров отдельных частиц.<sup>132, 141</sup> Кислотность суспензии может влиять на поверхностный заряд частиц и значения  $\zeta$ -потенциала.<sup>142</sup> Например,  $\zeta$ -потенциал водной суспензии YSZ принимает положительные значения при низком значении pH и отрицательные при значении pH выше изоэлектрической точки (ИЭТ), равном 4–6.<sup>105, 140, 143, 144</sup> Для суспензии YSZ в ацетилацетоне ИЭТ наблюдалась при pH 7.4, зависимость  $\zeta$ -потенциала от pH была U-образной.<sup>145</sup> При титровании суспензии электролитного наноматериала состава  $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (CSSBO) в смешанной среде (изопропиловый спирт + ацетилацетон) происходило уменьшение  $\zeta$ -потенциала по мере увеличения pH от 4 до 9, но при этом ИЭТ не достигалась.<sup>130</sup> Тем не менее, как правило, для неводных суспензий различных материалов стабильное состояние наблюдали при pH 4–5.8.<sup>38, 146</sup> В зависимости от начального значения pH для стабилизации суспензий применяли карбоновые кислоты,<sup>147, 148</sup> соляную кислоту,<sup>145</sup> различные основания — триэтанолламин, моноэтанолламин и 6-аминогексан-1-ол.<sup>149</sup> Путем варьирования pH удалось увеличить плотность осажденного YSZ-слоя с 38% при pH 7.4 до 53% при pH 8.4.<sup>149</sup>

Для успешного проведения ЭФО предпочтительно использование суспензий с узким распределением частиц по размерам. С этой целью применяют ультразвуковую обработку суспензий<sup>130, 150</sup> и методы механического диспергирования — длительный помол в шаровой мельнице,<sup>151, 152</sup> перемешивание в магнитной мешалке<sup>153</sup> или обработку в диссольтвере.<sup>154</sup> В ряде работ показано, что сочетание методов ультразвуковой обработки и последующего центрифугирования позволяет существенно повысить долю индивидуальных частиц и получить узкие распределения частиц по размерам.<sup>132</sup>

Концентрация твердой фазы в суспензиях для ЭФО — еще один важный параметр при формировании плотных однородных покрытий. С повышением концентрации твердых частиц в суспензии увеличиваются масса и плотность покрытия.<sup>48</sup> Однако слишком большая концентрация частиц в суспензии приводит к повышению ее вязкости, что неблагоприятно сказывается на процессе ЭФО,<sup>155</sup> поскольку в суспензиях с высокой концентрацией частиц начинают преобладать силы ван-дер-ваальсового притяжения, которые способствуют агрегации частиц. Использование различных дисперсантов,<sup>156, 157</sup> добавок, формирующих заряд на частицах (например, молекулярного иода),<sup>139, 158, 159</sup> необходимо при проведении ЭФО из высококонцентрированных суспензий (20–100 г·л<sup>-1</sup>). Chen и Liu сообщили,<sup>159</sup> что свободные протоны, появившиеся в результате реакции иода с ацетилацетоном,



адсорбируются на частицах, что обеспечивает положительный заряд и высокие положительные значения  $\zeta$ -потенциала суспензии.

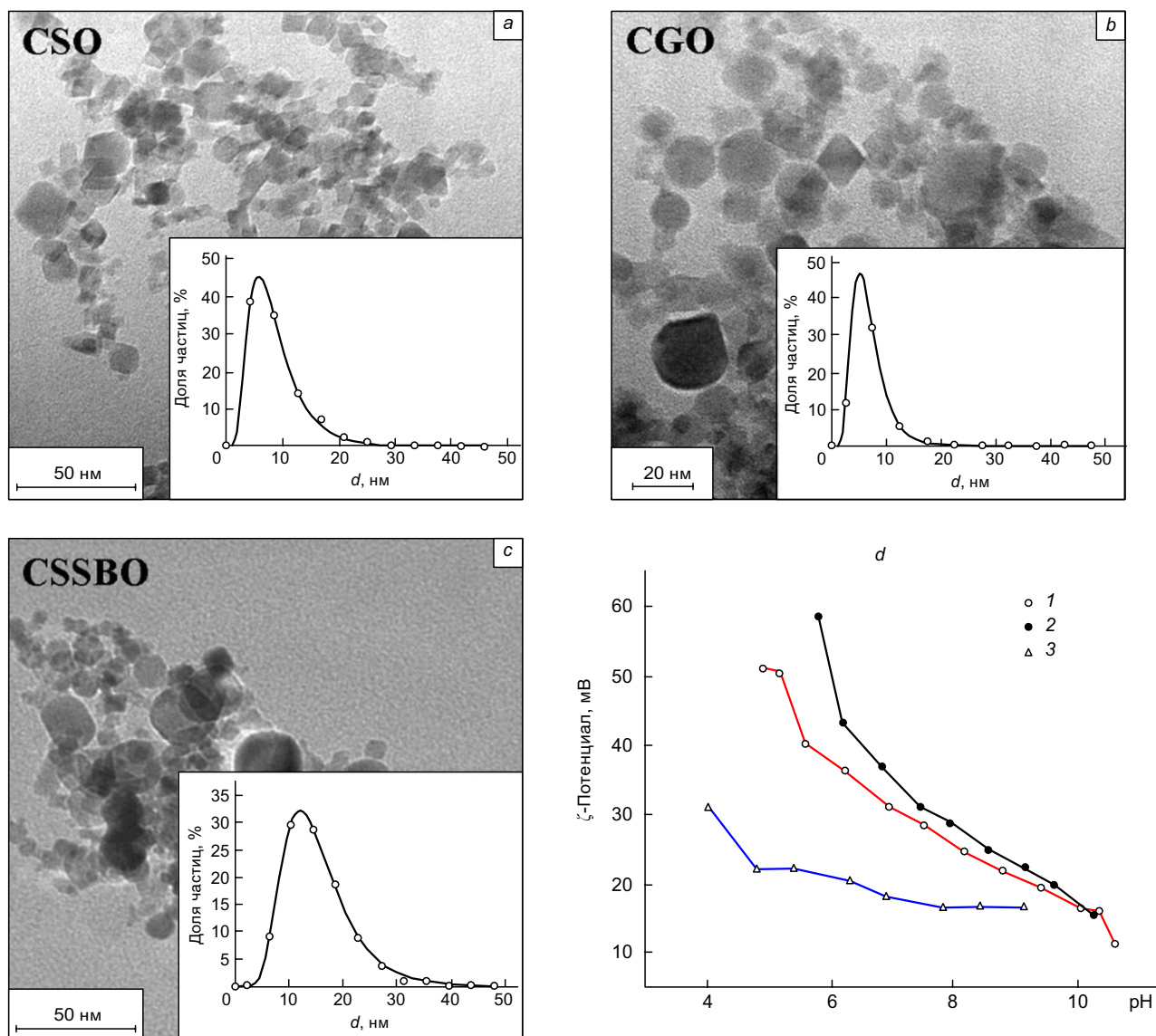
Используемая концентрация молекулярного иода, как правило, невысока ( $0.1–0.5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ), поскольку слишком большой поверхностный заряд может препятствовать проведению ЭФО.<sup>159</sup>

### 3.2.3. Дисперсанты и полимерные связующие. Эффект самостабилизации

Основное отличие ЭФО от других коллоидных методов заключается в отсутствии или очень низком содержании органических добавок в суспензиях, что позволяет получать покрытия высокой плотности, сравнимой с плотностью прессованных образцов.<sup>160</sup> Тем не менее в суспензии для ЭФО вводят полимерные связующие и дисперсанты, роль которых разнообразна. Для повышения седиментационной стабильности суспензий используют эфиры фосфорной кислоты,<sup>157, 161</sup> полиэтиленимин,<sup>151, 162</sup> полиакрилат аммония,<sup>39</sup> бензойную кислоту<sup>131</sup> и др. Как правило, концентрация данных компонентов составляет  $0.01–2.5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ .

Порошки, полученные химическими методами (пиролизом, цитратно-нитратным методом и т.п.), в высокой степени агрегированы. С целью улучшения седиментационной устойчивости суспензий на их основе, а следовательно, для повышения качества получаемых покрытий в суспензии для ЭФО вводят иод, стабилизаторы, дисперсанты, воду, неорганические и органические кислоты и основания. Для стабилизации суспензий на основе коммерческих порошков YSZ, диоксида церия, допированного самарием (CSO) или гадолинием (CGO) производства фирм Tosoh и Daiichi Kigenso (Япония), Sigma-Adrich (Великобритания), Fuel Cells Materials (США), средний размер частиц в которых варьируется в интервале от 0.1 до 0.5 мкм, также вводят молекулярный иод и различные дисперсанты.<sup>33, 35, 39, 140</sup>

Применение наноразмерных материалов в ТОТЭ-технологии дает преимущество в получении тонких высокопроводящих плотных пленок электролитов при сниженной температуре спекания, что позволяет сохранять структуру несущих электродов и тем самым значительно повысить производи-



**Рис. 8.** Электронные микрофотографии и кривые распределения частиц по размерам (а–с), а также зависимости  $\zeta$ -потенциала 2%-ной суспензий наночастиц CSO20 (1), CGO20 (2), CSSBO (3) в смеси изопропиловый спирт : ацетилацетон = 50 : 50 (об.%) от pH (d) по данным электроакустических измерений на установке DT-300.<sup>130</sup>

тельность элемента. Для получения наноразмерных ТОТЭ-материалов можно использовать различные методы: золь–гель, гидротермальный, распылительный пиролиз и т.д.<sup>163</sup> Однако отмечена сложность приготовления суспензий для ЭФО из нанопорошков из-за тенденции к агрегации, обусловленной высоким уровнем межфазного взаимодействия.<sup>164</sup> Таким образом, избежать введения дисперсантов в наноразмерные суспензии не всегда удается. Например, для получения стабильных суспензий на основе наноразмерного 8YSZ (22 нм), полученного методом золь–гель, использован эфир фосфорной кислоты.<sup>37</sup> Известно, что при выгорании данной добавки в пленках остаются примеси, которые могут негативно влиять на функциональные свойства пленок.<sup>157</sup> В этой связи использование в технологии ЭФО слабоагрегированных нанопорошков с размерами сферических частиц 10–20 нм, получаемых методом лазерного испарения с последующей конденсацией (ЛИК),<sup>165, 166, 167</sup> дает преимущество, поскольку позволяет полностью исключить применение дисперсантов и молекулярного иода.

Серия работ Калининой с соавт.<sup>110, 130, 168</sup> посвящена исследованию стабильных суспензий материалов, полученных методом ЛИК, которые применяют в технологии ЭФО, а также изучению влияния степени деагрегирования наночастиц 8YSZ в суспензиях на процесс электрофоретического осаждения.<sup>132, 169</sup> Так, в работе<sup>130</sup> представлены результаты исследования неводных суспензий нанопорошков  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (CSO20),  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (CGO20),  $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (CSSBO), полученных методом ЛИК. Электронные микрофотографии порошков, кривые распределения частиц по размерам и зависимости  $\zeta$ -потенциала от pH для данных неводных суспензий представлены на рис. 8.

Показано, что исходные суспензии нанопорошков характеризуются слабокислотной средой и достаточно высоким начальным значением  $\zeta$ -потенциала. Несмотря на присутствие агрегатов, суспензии нанопорошков, полученных методом ЛИК, устойчивы без добавления специальных стабилизаторов вследствие самопроизвольного формирования ДЭС на их поверхности.<sup>168</sup>

Одно из назначений полимерных связующих (полимерных модификаторов), вводимых в суспензии, является предотвращение растрескивания покрытий во время сушки (растрескивание характерно для покрытий, полученных на основе наноматериалов).<sup>157</sup> При добавлении полимерного модификатора к суспензии наночастиц возникает конкуренция парных взаимодействий молекул среды и полимерных макромолекул с поверхностью: полимерный модификатор должен разрушать сольватный слой и адсорбироваться на поверхности наночастицы. Так, показано, что при введении БМК-5 (сополимера бутилметакрилата с 5 мол.% метакриловой кислоты) в количестве  $2.5\text{--}3\text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$  в суспензию наноразмерных ЛИК-порошков на основе допированного  $\text{CeO}_2$  полностью предотвращалось растрескивание пленок при сушке.<sup>110</sup> Плотность получаемых пленок в присутствии БМК-5 составила 48–60%, а полное выгорание добавки происходило в интервале температур 250–400°C. В качестве добавок к неводным суспензиям нано- и микропорошков для предотвращения растрескивания покрытий в разных работах использовали поливинилбутираль (ПВБ), полиакриловую кислоту, поливинилацетат, полиэтиленмин, сополимеры акриловой кислоты и акрилата, а также акрилата и акрил-амида, *n*-гидроксibenзойную кислоту и другие соединения.<sup>151, 157, 161, 162, 170</sup> В ряде исследований отмечено, что некоторые дисперсанты могут выступать и в роли полимерных связующих. Например, полиэтиленмин и хлорид полидиаллилдиметиламмония (полиэлектролит катионного типа,

высокомолекулярное соединение с линейно-циклической структурой), будучи дисперсантами, также могут предотвращать растрескивание покрытий.<sup>106, 171, 172</sup> Для водных суспензий наиболее распространенным связующим является водорастворимый поливиниловый спирт.<sup>106, 173</sup>

Дисперсионные среды и добавки, чаще всего применяемые для приготовления суспензий на основе различных материалов ТОТЭ, приведены в табл. 1.

### 3.3. Требования к подложкам для проведения ЭФО

Особенностью электродов ТОТЭ является их высокая пористость (30–35%), необходимая для обеспечения подвода газообразного окислителя (обычно кислорода воздуха) или восстановителя (как правило, водорода) в зону электрохимической реакции. Для успешного осаждения плотной пленки электролита методом ЭФО на поверхность электрода необходимы следующие условия: высокая проводимость подложки и однородность электрических свойств ее поверхности, отсутствие непроводящих включений (пор, непроводящих органических связей), минимальная неровность поверхности (шероховатость  $\leq 0.20$  мкм). Желательно, чтобы размер пор на поверхности осаждения не превышал 1 мкм. Кроме того, необходимы близость термомеханических свойств электрода-подложки и слоя электролита, а также стабильность структуры подложки при спекании электролита.

Катодные подложки, обладающие высокой проводимостью, были первым выбором для проведения ЭФО в технологии ТОТЭ. В ряде исследований для осаждения 8YSZ использовали традиционные для высокотемпературных ТОТЭ подложки на основе манганитов лантана стронция.<sup>32, 159, 202–206</sup> Ishihara с соавт.<sup>202</sup> проведено осаждение 8YSZ на пористом катоде  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  методом циклического ЭФО. После первого осаждения в пленке наблюдали многочисленные дефекты, однако после 6 и 10 циклов были получены бездефектные пленки толщиной соответственно 10 и 15 мкм. Пленки спекали при пониженной температуре (1275°C), чтобы избежать взаимодействия материалов. Peng и Liu<sup>204</sup> снизили температуру формирования подложки из  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  (LSM), полученного методом золь–гель, до 1250°C. Было отмечено, что усадка подложки способствует спеканию осажденной на ней пленки. Chen с соавт.<sup>159</sup> применяли метод Печини для получения субмикрометрового LSM. При использовании для ЭФО неспеченных подложек LSM или LSM–8YSZ скорость осаждения была низкой, а полученные пленки электролита неоднородными из-за низкой проводимости подложек. Предварительный обжиг подложек при 700°C увеличил их проводимость, что позволило получить однородные плотные пленки толщиной до 10 мкм. Как и в работе<sup>204</sup>, отмечено, что усадка подложки интенсифицирует процесс спекания пленки электролита, газоплотность которой достигается уже при 1250°C. Для увеличения эффективности осаждения пленки 8YSZ Lee с соавт.<sup>205</sup> расположил проводящую пластину из медной фольги с обратной стороны LSM-подложки с 40%-ной пористостью. При постоянном напряжении 10, 30 и 50 В и времени осаждения 10 мин были получены пленки толщиной соответственно 1.5, 2.8 и 3.8 мкм. В работе<sup>154</sup> исследовано ЭФО наноразмерного ЛИК-порошка 8YSZ на LSM-подложки с разными средними размерами пор — LSM1 (до 1 мкм) и LSM2 (3–20 мкм). Анализ распределения частиц по размерам в суспензиях перед ЭФО показал, что доля отдельных частиц 8YSZ (14 нм) значительно (в среднем в десять раз) превышала долю агрегатов (155 нм). Авторы показали, что для пор размером до 1 мкм из-за перекрывания ДЭС частиц и электрода агрегаты осаж-



Таблица 1. Составы суспензий на основе материалов ТОТЭ

Материал ТОТЭ		Дисперсионная среда		Добавки	Ссылки
обозначение (состав)	фирма-изготовитель	другие характеристики <sup>a</sup>			
<i>Кислородионные твердые электролиты</i>					
8YSZ (Zr <sub>0.92</sub> Y <sub>0.08</sub> O <sub>2-δ</sub> )	Tosoh	–	Этанол	Полиэтиленгликоль	34
8YSZ (Zr <sub>0.92</sub> Y <sub>0.08</sub> O <sub>2-δ</sub> )	Tosoh	–	Ацетилацетон	Дисперсант Darvan 821-А, полиакрилат аммония	35
8YSZ (Zr <sub>0.92</sub> Y <sub>0.08</sub> O <sub>2-δ</sub> )	Tosoh	<i>d</i> = 100–200 нм	Ацетон + этанол	Молекулярный иод	36
8YSZ (Zr <sub>0.92</sub> Y <sub>0.08</sub> O <sub>2-δ</sub> )	–	Метод золь–гель, <i>d</i> = 22 нм	Изопропиловый спирт	Фосфатный эфир	37
8YSZ (Zr <sub>0.92</sub> Y <sub>0.08</sub> O <sub>2-δ</sub> )	Daiicghi Kigenso, Japan	<i>d</i> = 0.5 мкм	Дистиллированная вода	Полиакрилат аммония	39, 134
8YSZ (Zr <sub>0.92</sub> Y <sub>0.08</sub> O <sub>2-δ</sub> )	Tosoh	<i>d</i> = 0.3 мкм	Этанол, метанол, <i>n</i> -пропиловый спирт, изопропиловый спирт, <i>n</i> -бутанол, этиленгликоль, ацетон, ацетилацетон	Молекулярный иод	129
8YSZ (Zr <sub>0.92</sub> Y <sub>0.08</sub> O <sub>2-δ</sub> )	Tosoh	–	Изопропиловый спирт	Электростатические дисперсанты	131
8YSZ (Zr <sub>0.92</sub> Y <sub>0.08</sub> O <sub>2-δ</sub> )	–	ЛИК, <i>d</i> = 11 нм	Изопропиловый спирт + ацетилацетон	БМК-5	132
8YSZ (Zr <sub>0.92</sub> Y <sub>0.08</sub> O <sub>2-δ</sub> )	Tosoh	–	Ацетилацетон, ацетон	Молекулярный иод	136
8YSZ (Zr <sub>0.92</sub> Y <sub>0.08</sub> O <sub>2-δ</sub> )	Tosoh	–	Этанол	Полиэтиленмин	151
8YSZ (Zr <sub>0.92</sub> Y <sub>0.08</sub> O <sub>2-δ</sub> )	–	–	Этанол	Фосфатный эфир, поли(винил-бутираль – виниловый спирт – винилацетат)	157
8YSZ (Zr <sub>0.92</sub> Y <sub>0.08</sub> O <sub>2-δ</sub> )	Tosoh	–	Ацетилацетон, ацетон, этанол, ацетон + этанол	Молекулярный иод	159
8YSZ (Zr <sub>0.92</sub> Y <sub>0.08</sub> O <sub>2-δ</sub> )	Tosoh	–	Изопропиловый спирт	Молекулярный иод	174
10SSZ (Zr <sub>0.9</sub> Sc <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub> )	Daiichi Kigenso Kogyo Kagaku	–	Ацетилацетон	Молекулярный иод	175
1 мол.% CeO <sub>2</sub> –89 мол.% ZrO <sub>2</sub> –10 мол.% Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Daiichi Kigenso Kogyo Kagaku	–	Пропиловый спирт	Поливинилбутираль	176
CSSBO (Ce <sub>0.8</sub> (Sm <sub>0.75</sub> Sr <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.05</sub> ) <sub>0.2</sub> ·O <sub>2-δ</sub> )	–	ЛИК, <i>d</i> = 15 нм	Изопропиловый спирт + ацетилацетон	БМК-5	54, 110
CSO20 (Ce <sub>0.8</sub> Sm <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub> )	–	ЛИК, <i>d</i> = 9 нм	Изопропиловый спирт + ацетилацетон	БМК-5	130
CGO20 (Ce <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> O <sub>2-δ</sub> )	–	ЛИК, <i>d</i> = 7 нм	Изопропиловый спирт + ацетилацетон	БМК-5	130

Таблица 1 (продолжение).

Материал ТОТЭ	Дисперсионная среда		Добавки	Ссылки	
обозначение (состав)	фирма-изготовитель	другие характеристики <sup>a</sup>			
CSO20 (Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,2</sub> O <sub>1,9</sub> )	–	Спрей-пиролиз, <i>d</i> = 290 нм	Этанол	Молекулярный иод	150
CGO20 (Ce <sub>0,8</sub> Gd <sub>0,2</sub> O <sub>2-δ</sub> )	–	–	Этанол	Фосфатный эфир, поли(винилбути- раль – виниловый спирт – винилацетат)	157
CSO20 (Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,2</sub> O <sub>1,9</sub> )	Hosokawa Micron	<i>d</i> = 49 нм	Ацетилацетон	Молекулярный иод	177, 178
CSO20 (Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,2</sub> O <sub>1,9</sub> )	–	–	Ацетон + спирт	Молекулярный иод	179
LSGM (La <sub>0,83</sub> Sr <sub>0,17</sub> Ga <sub>0,83</sub> Mg <sub>0,17</sub> O <sub>3-δ</sub> )	–	<i>d</i> = 10 мкм	Этанол + ацетон	Молекулярный иод	152
LSGM (La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> Ga <sub>0,8</sub> Mg <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> )	–	–	Ацетон	Вода, молекулярный иод	180
LASO (La <sub>9,83</sub> Si <sub>4,5</sub> Al <sub>1,5</sub> O <sub>26</sub> )	–	Метод золь – гель	Этанол, метилэтилкетон, <i>n</i> -бутиламин, поливинилбутираль	HCl, HNO <sub>3</sub> , уксусная кислота,	156
LSO (La <sub>9,33+2x</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2+3x</sub> ) 0 < <i>x</i> < 0.33	–	<i>d</i> = 0.9 мкм	Этанол	Полиэтиленимид	162
LBAYO (La <sub>0,9</sub> Ba <sub>0,1</sub> Al <sub>0,9</sub> Y <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub> )	–	–	Ацетон + этанол	Молекулярный иод	181
<i>Протонпроводящие твердые электролиты</i>					
BCS20 (BaCe <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> )	–	ЛИК, <i>d</i> = 32 нм	Изопропиловый спирт + ацетилацетон	БМК-5	126
BCGCU (BaCe <sub>0,89</sub> Gd <sub>0,1</sub> Cu <sub>0,01</sub> O <sub>3-δ</sub> )	–	Пиролиз, <i>d</i> = 1 – 10 мкм	Изопропиловый спирт + ацетилацетон	БМК-5	127
BCY20 (BaCe <sub>0,8</sub> Y <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> )	–	Цитратно-нитратный синтез, <i>S</i> <sub>БЭТ</sub> = 7.88 м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	Ацетилацетон	Молекулярный иод	170
BCY10 (BaCe <sub>0,9</sub> Y <sub>0,1</sub> O <sub>3-δ</sub> )	–	<i>d</i> = 100 нм	Ацетилацетон	Молекулярный иод	182, 183
BCY10 (BaCe <sub>0,9</sub> Y <sub>0,1</sub> O <sub>3-δ</sub> )	–	Метод Печини, глицин- нитратный метод	Метилэтилкетон, этанол, ацетил- ацетон, изопропиловый спирт, изобутанол	Полиакриловая кислота	184
BZCY (BaZr <sub>0,4</sub> Ce <sub>0,4</sub> Y <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> )	–	Глицин-нитратный метод	Этанол	–	185
LCN (La <sub>0,995</sub> Ca <sub>0,005</sub> NbO <sub>4</sub> )	Cerpotech	–	Ацетилацетон и деионизованная вода	Молекулярный иод	186
<i>Катодные материалы</i>					
LMO (LaMnO <sub>3</sub> )	–	Метод Печини, <i>d</i> = 213 нм	Изопропиловый спирт	Поливиниловый спирт	153

Таблица 1 (продолжение).

Материал ТОТЭ			Дисперсионная среда	Добавки	Ссылки
обозначение (состав)	фирма-изготовитель	другие характеристики <sup>a</sup>			
LSM64 (La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> MnO <sub>3-δ</sub> )	—	Твердофазный синтез, микроразмерный порошок	Изопропиловый спирт + ацетилацетон	—	154
LNC (La <sub>2</sub> Ni <sub>0.8</sub> Cu <sub>0.2</sub> O <sub>4+δ</sub> ), LSNF (La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Ni <sub>0.6</sub> Fe <sub>0.4</sub> O <sub>3-δ</sub> )	—	Метод Печини	Метилэтилкетон	Молекулярный иод	158
LN (La <sub>2</sub> NiO <sub>4+δ</sub> )	—	Пиролиз, S <sub>БЭТ</sub> = 1.2 м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup> ; ЛИК, S <sub>БЭТ</sub> = 53 м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	Изопропиловый спирт, ацетон, ацетилацетон, изопропиловый спирт + ацетилацетон	БМК-5	187
La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MO <sub>3-δ</sub> (M = Mn, Fe, Co)	—	Твердофазный синтез, d = 0.4–0.8 мкм	Ацетилацетон	Молекулярный иод	188
LSM82 (La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> MnO <sub>3-δ</sub> )	—	Гликоотермальный синтез, S <sub>БЭТ</sub> = 2.65 м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	Ацетилацетон	Молекулярный иод	189
NiO – YSZ (NiO – Zr <sub>0.92</sub> Y <sub>0.08</sub> O <sub>2-δ</sub> )	Toho Titanium, Tosoh	S <sub>БЭТ</sub> = 8.74 м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	Ацетилацетон	Молекулярный иод	189
LSM82 – 8YSZ (La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> MnO <sub>3-δ</sub> – Zr <sub>0.92</sub> Y <sub>0.08</sub> O <sub>2-δ</sub> )	—	Метод Печини, S <sub>БЭТ</sub> = 15 м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	Ацетилацетон	Молекулярный иод	190
LSCF (La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> Co <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub> )	—	Метод золь – гель	Ацетилацетон	Молекулярный иод	191
LSCF, CSO20 – Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Sigma Aldrich, Malaysia	—	Этанол, вода	Полидиаллилдиметил-аммоний хлорид	50
<i>Анодные материалы</i>					
8YSZ (Zr <sub>0.92</sub> Y <sub>0.08</sub> O <sub>2-δ</sub> )	Tosoh Co.	d = 200 нм	Этанол, ацетон, метанол, изопропиловый спирт, ацетилацетон, <i>n</i> -бутанол	Молекулярный иод	48
NiO	Sigma Aldrich	d = 5 мкм	Этанол, ацетон, метанол, изопропиловый спирт, ацетилацетон, <i>n</i> -бутанол	Молекулярный иод	48
La <sub>0.995</sub> Ca <sub>0.005</sub> NbO <sub>4</sub> /Ni	Ceprotech	S <sub>БЭТ</sub> = 5.93 м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	Ацетилацетон	Молекулярный иод, вода	186
Ni – 8YSZ	—	—	Ацетилацетон	Молекулярный иод	192, 193
NiO (99.9%)	Canadian INCO Metals.	—	Ацетон	Молекулярный иод	194
8YSC	Tosoh	—	Ацетон	Молекулярный иод	194
Sr <sub>2</sub> FeMoO <sub>6</sub>	—	Метод цитрат – гель	Этанол, изопропиловый спирт + ацетон	Фосфатный эфир, молекулярный иод	195

Таблица 1 (окончание).

Материал ТОТЭ		Дисперсионная среда			Добавки	Ссылки
обозначение (состав)	фирма-изготовитель	другие характеристики <sup>a</sup>				
<i>Композитные материалы для защитных покрытий</i>						
(Mn,Co) <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Pixar Co.	$d = 0.9$ мкм	Этанол	–		42
LNF (LaNi <sub>0.6</sub> Fe <sub>0.4</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub> )		Метод Печини	Этанол			44
MnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , MnCo <sub>1.7</sub> Fe <sub>0.3</sub> O <sub>4</sub> , MnCo <sub>1.7</sub> Cu <sub>0.3</sub> O <sub>4</sub>	–	Пиролиз, $d = 0.7, 0.63$ и $1.2$ мкм	Изопропиловый спирт + этанол	–		45, 196
Mn <sub>1.5</sub> Co <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub> + спекающая добавка (0, 5 или 10 мас.% CuO)	American Elements	$S_{БЭТ} = 12.0$ м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	Этанол + деионизованная вода	–		46, 197
Mn <sub>1.02</sub> Co <sub>1.94</sub> Fe <sub>0.11</sub> O <sub>4</sub>	H.C.Starck, Goslar	$d \leq 500$ нм	Ацетон	HCl		198
CuMn <sub>1.8</sub> O <sub>4</sub>	–	Глицин-нитратный синтез	Этанол + ацетон	Молекулярный иод		47, 199, 200
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	–	Твердофазный синтез, $d < 10$ мкм	Ацетон	Полиэтиленимин		201

**Примечание.** Здесь и в других таблицах прочерк означает отсутствие соответствующих данных в указанных литературных источниках.

<sup>a</sup> Приведены метод синтеза, размер частицы ( $d$ ) и удельная площадь поверхности, определенная методом Брунауэра – Эммета – Теллера ( $S_{БЭТ}$ ).

даются в порах вблизи поверхности, образуя плотное покрытие (подложка LSM1), при увеличении размера пор (подложка LSM2) осаждение происходит внутри катода, и слой 8YSZ на поверхности электрода не образуется.

По исследованию ЭФО на катодные подложки опубликовано небольшое число работ. Это связано с тем, что для спекания электролитных пленок необходимы высокие температуры, при которых происходит деградация структуры катода в процессе спекания пленки электролита. Одним из вариантов решения этой проблемы является поиск катодных материалов, проявляющих низкую спекаемость наряду с высокой электрохимической активностью. Так, Калининой с соавт.<sup>54, 207</sup> для проведения ЭФО использована пористая многослойная катодная подложка с коллекторным слоем LNF с оптимизированной пористостью (35–40%, толщина коллекторного слоя 1 мм) и электрическими свойствами ( $200 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ), с тонким функциональным слоем LN (30 мкм, размер пор до 1 мкм). В процессе спекания пленки электролита (8 мкм) при  $1400^\circ\text{C}$  изменения структуры пористой подложки не наблюдали.

Проблемы, с которыми столкнулись исследователи при проведении ЭФО на катодные подложки, инициировали исследования по осаждению на анодные подложки. В некоторых работах осаждение проводили на восстановленные подложки никелевых керметов.<sup>151, 175</sup> Разработан ряд методов для осуществления ЭФО на непроводящие NiO–8YSZ-подложки.<sup>31, 208, 209</sup> Поверхность плотных непроводящих подложек активировали путем нанесения различных проводящих подслоев — платины,<sup>136</sup> полимеров,<sup>210, 211</sup> графита.<sup>212</sup> Проводящий слой наносили как на поверхность осаждения, так и с обратной стороны подложки, или вводили проводящий материал непосредственно в подложку с последующим его выгоранием. Для активации ЭФО на пористую непроводящую подложку, как правило, с ее обратной стороны располагали проводящую пластину. В ряде работ (см., например,<sup>35, 55, 209, 213</sup>) отмечено, что пористость подложки в этом случае приобретает ключевое значение, поскольку насыщенные растворителем непрерывные открытые поры в подложках способствуют созданию «проводящего пути» между проводящей пластиной и частицами в суспензии. Минимальная пороговая пористость подложки для осуществления ЭФО при таком способе превысила 50%.<sup>55</sup>

Talebi с соавт.<sup>135</sup> проведено сравнение двух методов: в первом случае на поверхность подложки NiO–8YSZ наносили тонкий слой графита, на который впоследствии осаждали слой 8YSZ; во втором случае пленку 8YSZ формировали на поверхности подложки NiO–8YSZ, с обратной стороны которой располагали стальной электрод. Отмечено, что масса покрытий, осажденных на графитовый слой, была значительно больше, чем при осаждении непосредственно на непроводящую подложку. Значение силы тока, микротвердость, адгезия слоя также были больше на подложке с графитовым подслоем.

Das с соавт.<sup>213</sup> исследовал влияние толщины (0.5–2 мм) пористой непроводящей предварительно обожженной при  $1100^\circ\text{C}$  NiO–8YSZ-подложки с несущим и функциональным слоем на скорость осаждения электролитной пленки. С обратной стороны подложки располагали стальную пластину, в качестве противэлектрода использовали аналогичную пластину большего размера. Установлено, что однородные плотные пленки 8YSZ могут быть получены на подложках толщиной до 1 мм. С увеличением толщины подложки в 4 раза (от 0.5 до 2 мм) толщина осажденной пленки электролита увеличивалась незначительно (от 7 до 12 мкм). По-видимому, образование плотного осадка 8YSZ на подложках в первоначальный момент осаждения блоки-

ровало его дальнейшее нарастание. Максимальные значения напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) (1.18 В) и удельной мощности ( $1.41 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$  при  $800^\circ\text{C}$ ) получены для элементов с более тонкой подложкой (0.5 мм) и пленкой 8YSZ (7 мкм). Обобщая опыт проведения ЭФО на непроводящие подложки, авторы отметили, что применение проводящих пластин для активации ЭФО более экономично, поскольку их можно использовать многократно.

### 3.4. Влияние параметров осаждения

Параметрами, определяющими режим ЭФО, являются: напряженность внешнего электрического поля; время осаждения; состав суспензии; температура; наличие перемешивания и его скорость. В соответствии с литературными данными,<sup>31, 32, 38</sup> электрофоретический перенос частиц успешно осуществляется в широком диапазоне напряженности электрического поля. Согласно классическому уравнению электрофореза (7), перенос массы пропорционален напряженности поля, концентрации суспензии, электрофоретической подвижности и времени. Варьируя эти величины, можно регулировать количество осаждаемого материала. Реальная ситуация значительно осложняется в случаях концентрированных суспензий<sup>86</sup> и обеднения суспензии по мере увеличения осадка.<sup>85</sup> Темп роста массы существенно отличается при осаждении в режиме постоянного тока и постоянного напряжения,<sup>80</sup> при существенном влиянии сопротивления слоя осадка и изменении сопротивления суспензии.<sup>74, 75</sup> Зависимости осаждаемой массы от времени при различных режимах ЭФО схематично представлены на рис. 9. Теоретически такие зависимости могут быть использованы для первоначального задания режима ЭФО, обеспечивающего определенную массу осадка на электроде, однако на практике параметры ЭФО обычно подбирают эмпирически для каждой суспензии и каждой подложки. Особенности условий осаждения и параметров полученных покрытий отражены в данных, представленных в табл. 2.

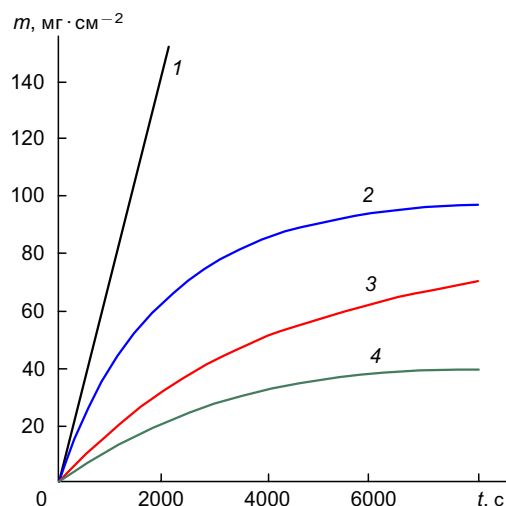


Рис. 9. Теоретические зависимости осаждаемой массы от времени при различных режимах ЭФО.<sup>80</sup> Осаждение: 1 — при постоянном токе и постоянной концентрации суспензии; 2 — при постоянном токе и убывании концентрации; 3 — при постоянном напряжении и постоянной концентрации; 4 — при постоянном напряжении и убывании концентрации.

Таблица 2. Основные параметры процесса ЭФО и свойства полученных покрытий ТОГЭ.

Тип подложки	Осаждаемый материал	Характеристики суспензии	Режим ЭФО <sup>а</sup>	Характеристики покрытия <sup>б</sup>	Примечание	Ссылки
<i>Твердые электролиты с проводимостью по ионам кислорода</i>						
Нержавеющая сталь или пористый катод LSM	8YSZ, $d = 20 - 30$ и $51 - 65$ нм	Ацетилацетон, этанол, их смесь (1 : 1), $C_s = 4$ и $10$ г·л	$I = 0.1, 0.25, 0.40$ мА·см <sup>-2</sup> ; $U = 300$ В, $L = 15$ мм	$m \leq 7$ мг·см <sup>-2</sup> , $h < 10$ мкм	Линейное увеличение массы осадка со временем; незначительный рост осаждаемой массы с повышением концентрации от $10$ до $40$ г·л <sup>-1</sup> ; дефектность покрытия после спекания зависит от размера частиц	33
Пористый анод NiO-YSZ	8 YSZ (Tosoh)	Этанол, связующее — полиэтиленгликоль (5 мас. %), $C_s = 20$ г·л <sup>-1</sup>	$U = 20 - 30$ В, $\tau = 1.5 - 2.0$ мин	$T_s = 1250^\circ\text{C}$ , $h = 2.12$ и $2.93$ мкм	Нелинейное увеличение массы со временем; осаждение происходит вследствие открытой пористости анодной подложки	34
Пористый анод Ni-YSZ	8YSZ (метод золь-гель), $d \sim 22$ нм	Изопропиловый спирт, фосфатный эфир (0.1 г·л <sup>-1</sup> )	$U = 10 - 70$ В, $\tau = 1 - 10$ мин, $L = 40$ мм	$T_s = 1200^\circ\text{C}$ в течение 2 ч, $h = 3$ мкм	Нелинейное увеличение массы осадка; оптимальный диапазон напряжений $40 - 50$ В; осаждение в течение 10 мин с предварительным центрифугированием	37
Пористый катод LNF/LN	CSSBO (ЛИК), $d = 15$ нм	Изопропиловый спирт: ацетилацетон (50 : 50 об. %), $C_s = 10$ и $20$ г·л <sup>-1</sup>	$U = 80$ В, $\tau = 1$ мин (в цикле), $L = 10$ мм	$T_s = 1400^\circ\text{C}$ в течение 4 ч, после 6 циклов осаждения $m = 5.6$ мг·см <sup>-2</sup> , $h = 5$ мкм	Циклическое осаждение – спекание; уплотнение осадка в центрифуге; ультразвуковая обработка суспензии	54
Анод NiO- нержавеющей сталь	8YSZ (Tosoh), $d \sim 0.3$ мкм	Этанол, метанол, <i>n</i> -пропиловый спирт, <i>n</i> -бутанол, этиленгликоль, изопропиловый спирт, ацетон, ацетилацетон, $C_s = 2.5$ г·л <sup>-1</sup>	$U = 25, 50, 100$ В, $\tau = 10 - 20$ мин, $L = 12.5$ мм	$m = 7.5$ мг·см <sup>-2</sup> при 50 В	Нелинейное увеличение массы осадка со временем; гладкая поверхность покрытия при низких напряжениях (25 и 50 В), неоднородная поверхность при повышении напряжения до 100 В	129
Пористые катод LSM и анод Ni-8YSZ	8YSZ (Tosoh)	Ацетилацетон, ацетон, $C_s = 10$ г·л <sup>-1</sup> , добавка I <sub>2</sub>	$U = 5$ и $10$ В, $\tau = 3$ мин	$m = 14.6$ мг·см <sup>-2</sup> , $h \approx 5$ мкм после спекания, циклическое ЭФО	Линейное увеличение массы осадка со временем; применение пяти циклов осаждения – спекания устраняет сквозные поры в покрытии	136
Al-Фольга, анод Ni-CSO20	CSO20 (спрей-пиролиз) $d = 290$ нм	Этанол, добавка I <sub>2</sub> (0.6 г·дм <sup>-3</sup> ), $C_s = 10$ г·л <sup>-1</sup>	$U = 100$ В, $\tau = 1 - 10$ мин, $L = 20$ мм	$T_s = 1600^\circ\text{C}$ , $m = 4.6$ мг·см <sup>-2</sup> , $h = 20$ мкм	Трещины и поры в покрытии; небольшая удельная масса покрытия при значительной толщине	150
Ni-Фольга, анод Ni-8YSZ	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Ga <sub>0.875</sub> Mg <sub>0.125</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub> , La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub> , 8YSZ, CGO20	Этанол; ПВБ (3 г·л <sup>-1</sup> ), фосфатный эфир (3.5 г·л <sup>-1</sup> ), $C_s = 100$ г·л <sup>-1</sup>	$I = 0.05 - 1$ мА·см <sup>-2</sup> , $\tau = 8$ мин, $L = 1.5$ см	$m = 50$ мг·см <sup>-2</sup> , $h$ (без ПВБ) = $50 - 100$ мкм (трещины в покрытии), $h$ (с ПВБ) = $150 - 200$ мкм (без трещин)	Линейное увеличение массы осадка со временем; большая толщина покрытия; использована высококонцентрированная суспензия	157

Таблица 2 (окончание).

Тип подложки	Осаждаемый материал	Характеристики суспензии	Режим ЭФО <sup>а</sup>	Характеристики покрытия <sup>б</sup>	Примечание	Ссылки
NiO–8YSZ (непеченный)	8YSZ (Tosoh), $d \sim 2$ мкм	Метанол	$U = 100$ В, $\tau = 8$ мин, $L = 10$ мм	$T_s = 1350^\circ\text{C}$ , $h = 6\text{--}8$ мкм	УЗО суспензии; совместное спекание слоя электролита и анода	214
<i>Протонпроводящие твердые электролиты</i>						
Анод NiO–BCY10	BCY20 (цитрат-но-нитратный метод), $d = 172$ , 766 нм	Ацетилацетон, $I_2$ ( $0.33$ г·л <sup>-1</sup> ), $C_s = 8$ г·л <sup>-1</sup>	$U = 30$ В, $\tau = 3$ мин, $L = 10$ мм	$T_s = 1450^\circ\text{C}$ в течение 4 ч, $h = 9.2$ мкм	Бездефектность покрытия обеспечивается за счет предварительной седиментации суспензии	170
Анод NiO–BCY10	BCY10	Ацетилацетон, $I_2$ ( $0.37$ г·л <sup>-1</sup> ), $C_s = 8$ г·л <sup>-1</sup>	$U = 30\text{--}60$ В, $\tau = 1\text{--}5$ мин	$T_s = 1550^\circ\text{C}$ в течение 2 ч, $h = 5.2\text{--}9.5$ мкм	Совместное спекание слоя электролита и анода; неоднородное покрытие с порами при напряжении 30–40 В; оптимальное напряжение 50–60 В	182
Ni-Пластина и пористые аноды Ni–YSZ и Ni–BCY10	BCY10 (методы Печини и глицин-нитратный), $d = 0.3\text{--}1.0$ мкм	Метилэтилкетон, связующее — полиакриловая кислота	$U = 500$ В·см <sup>-1</sup> , $\tau =$ до 10 мин	$m = 3.5$ мг·см <sup>-2</sup> за 5 мин, $h$ (непеченное покрытие) = 20 мкм	Низкая скорость осаждения при высоком напряжении	184
Нержавеющая сталь и пористый анод NiO–BZCY (1100°C, 2 ч)	BZCY (глицин-нитратный метод)	Этанол, $C_s = 10$ г·л <sup>-1</sup>	$U = 30\text{--}100$ В, $\tau = 1\text{--}5$ мин	$h = 13$ мкм, спекание электролита со скоростью 2 град·мин <sup>-1</sup> , выдержка 30 мин при 1400°C, окончательное спекание при 1500°C в течение 2 ч	Линейное увеличение массы осадка со временем; при напряжении > 70 В трещины в покрытии; оптимальное напряжение 30, 50 и 70 В; при 70 В плотность покрытия больше; пористость анода уменьшилась с 42.47 до 19.31% при повышении температуры с 1100 до 1500°C	185
Плотный LN-катод	BCS20, $d = 0.3$ мкм и более; BCGCu, $d = 1\text{--}10$ мкм	Изопропиловый спирт : ацетилацетон (70 : 30 об.%), $C_s = 1$ и 10 г·л <sup>-1</sup>	$U = 80$ В, $\tau = 1\text{--}3$ мин (в цикле), $L = 10$ мм	$m = 3.2$ мг·см <sup>-2</sup> , $h = 5$ мкм после 6 циклов осаждения – спекания	УЗО и центрифугирование суспензии; циклическое осаждение – спекание; характерна рыхлая структура непеченного покрытия — применяли уплотнение осадка в центрифуге	215
Пористый анод NiO–8YSZ с графитовым подслоем	Двухслойный электролит 8YSZ ( $d = 0.3$ мкм)/CSO $d = 1$ мкм	Этанол, дисперсант — фосфатный эфир;	$U = 600$ В, $L = 10$ мм	$T_s = 1400^\circ\text{C}$ в течение 2 ч, толщина двухслойного покрытия: 8YSZ (4 мкм)/CSO (1 мкм)	Последовательное осаждение слоев электролита на пористую подложку; совместное спекание слоев; линейная зависимость толщины от времени (от 5 до 20 мкм за 60 с)	216

<sup>а</sup> Приведены разность потенциалов между электродами ( $U$ ), характеристическое время осаждения ( $\tau$ ), расстояние между электродами ( $L$ ), плотность тока ( $I$ ).

<sup>б</sup> Приведены масса осадка ( $m$ ), температура спекания ( $T_s$ ) и толщина покрытия ( $h$ ).

Выше была отмечена существенная роль ионного состава дисперсионной среды,<sup>137</sup> который может изменяться в процессе осаждения.<sup>90</sup> С этой точки зрения предпочтительно выбирать время осаждения в интервале 1–5 мин, подбирая напряженность поля. Необходимым свойством электролитного покрытия является его газоплотность, которая достигается такими методами, как последовательное проведение циклов осаждение–спекание (впервые этот метод применен в работе<sup>136</sup>) и изменение дисперсного состава суспензии путем ее седиментации<sup>170</sup> или центрифугирования<sup>37</sup> с удалением крупных агрегатов. Циклическое ЭФО также описано в работах<sup>54, 215</sup>.

Получение достаточно толстых покрытий (до 150–200 мкм) достигается с использованием высококонцентрированной суспензии ( $100 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ) с добавлением дисперсанта (например, фосфатного эфира) для обеспечения устойчивости и электрофоретической подвижности частиц и полимерного связующего, предотвращающего образование трещин в толстом покрытии.<sup>157</sup>

Важным фактором является гладкость и однородность поверхности покрытия, которые часто достигаются путем подбора определенного оптимального напряжения осаждения. При слишком низких или, наоборот, высоких значениях напряжения имеет место либо частичное покрытие подложки, либо неоднородность поверхности пленки.<sup>129</sup> Кинетика роста осажденной массы может характеризоваться как линейной, так и нелинейной зависимостью от времени (см. табл. 2), что можно связать с различным экранирующим действием слоя осадка и изменением сопротивления суспензии, а также с разной кинетикой изменения концентрации частиц.

## 4. Применение электрофоретического осаждения в технологии твердооксидных топливных элементов.

### Достижения и перспективы

#### 4.1. Формирование несущих керамических элементов

Ранние публикации по применению ЭФО в ТОТЭ-технологии были посвящены формированию керамических элементов из электролита на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Преимущество такой технологии заключалось в возможности получения элементов как плоской, так и трубчатой формы. Плотность осажденных изделий достигала 58.5%, и это позволило снизить температуру их спекания до газоплотного (99.5%) состояния до  $1500^\circ\text{C}$  на воздухе.<sup>217</sup> Циркониевые пробирки (длиной 110 мм с внешним диаметром 34 мм и толщиной стенок 0.5–1.5 мм) имели характеристическую прочность  $\sigma_c = 420 \text{ МПа}$ . Negishi с соавт.<sup>218</sup> предложил технологию формирования трубчатых элементов на основе кобальтитоферрита лантана–стронция (LSCF) методом ЭФО.

В работах, опубликованных после 2006 г., мы не нашли примеров применения ЭФО в технологии формирования 3D-элементов ТОТЭ, однако есть примеры использования данного метода для компактирования других керамических материалов. Так, ЭФО применяли для получения оптически прозрачных керамических компактов оксида алюминия, иттрия, иттрий-алюминиевого и лютеций-алюминиевого гранатов из водных суспензий нанопорошков.<sup>219</sup> Для проведения ЭФО к рабочим электродам были прикреплены формы ( $35 \times 35 \times 4 \text{ мм}$ ) из оргстекла, имеющие отверстия диаметром 6 мм, что позволяло получать цилиндрические образцы в одном цикле ЭФО при напряжении до 180 В и времени

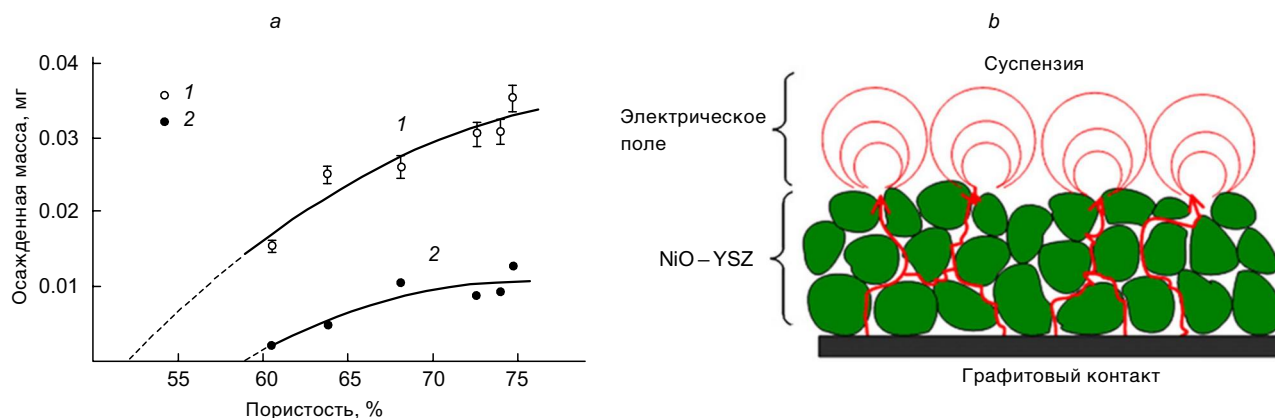
осаждения от 3 до 15 мин. Сформированные слои сушили на электроде или в форме в случае цилиндрических тел. Сушку проводили в течение нескольких дней при комнатной температуре с целью избежать трещин. Для этого в эксикатор добавляли небольшое количество воды, чтобы замедлить высыхание (сушка в парах). Полученные цилиндрические заготовки спекали 4 ч при  $1700^\circ\text{C}$  на воздухе при скорости нагрева  $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Метод ЭФО позволяет получать неспеканные компакты высокой плотности (61–62%), поэтому после спекания образуются однородные оптически прозрачные керамические изделия.

В развитие данного метода предложен<sup>220</sup> способ формирования высокоплотной оптически прозрачной керамики с использованием ЭФО слабоагрегированных наночастиц оксидов из неводной суспензии с концентрацией частиц от 0.1 до 10 мас.%. Для удаления крупных агрегатов проводят обработку суспензии ультразвуком и центрифугирование. Напряженность электрического поля при осаждении составляет от 50 до  $300 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$  при длительности процесса ЭФО от 1 до 200 мин в зависимости от необходимой толщины заготовки. При формировании компакта в данном случае нет необходимости в применении органических дисперсантов и связующих. Деагрегирование суспензии ультразвуком и последующая сепарация частиц по размерам путем центрифугирования позволяют улучшить однородность компакта и снизить дефектность при спекании.

#### 4.2. Твердые оксидные топливные элементы с тонкопленочными электролитами на несущих электродах

Дизайн ТОТЭ с тонкопленочным электролитом на несущих электродных или пористых металлических подложках — наиболее перспективен для элементов со сниженной рабочей температурой.<sup>12, 13</sup> Первые исследования по применению ЭФО в технологии ТОТЭ были посвящены в основном осаждению традиционного электролита на основе диоксида циркония на подложку из манганата лантана–стронция.<sup>32, 159, 202–206, 221</sup> На элементах с несущим LSM-катодом и пленочным электролитом 8YSZ толщиной 10 мкм при  $1000^\circ\text{C}$  с использованием кислорода в качестве окислителя были получены высокие значения НРЦ (1.0 В) и удельной мощности ( $1.5 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ ).<sup>136</sup> Основное внимание уделялось проблеме сохранения пористой структуры катодной подложки при припекании электролитной пленки. Иванов с соавт.<sup>222</sup> исследовал влияние на пористость несущей катодной подложки на основе  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$  различных порообразователей (графита, целлюлозы, крахмала, каменного угля), массовых соотношений микро- и наноразмерных порошков, а также температуры формирования. Было установлено, что пористые подложки, содержащие микро- и наноразмерный LSM в соотношении 50 : 50, менее остальных исследованных вариаций подложек подвержены влиянию высокотемпературного ( $1250^\circ\text{C}$ ) воздействия в процессе совместного спекания с пленкой электролита 10YSZ. Снижения температуры спекания электролита авторам удалось добиться при использовании для ЭФО наноразмерного 10YSZ, синтезированного методом ЛИК (см. раздел 3.2.3). Полученный ТОТЭ с оптимизированным катодом (пористость 50%) и тонкопленочным электролитом (5 мкм) при  $860^\circ\text{C}$  имел высокие значения НРЦ ( $\sim 1.1 \text{ В}$ ) и удельной мощности ( $0.55 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ ). Тем не менее авторы отметили, что при плотности тока  $> 0.7 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$  на вольт-амперных зависимостях отчетливо появляются предельные токи, что может свидетельствовать о диффузионных затруднениях подачи





**Рис. 10.** Зависимости осажденной массы от пористости подложки NiO–8YSZ (60:40) при ЭФО из суспензии частиц 8YSZ в ацетилацетоне (а) и схема распределения электрического поля на поверхности непроводящей подложки с открытой пористостью (b).<sup>209</sup> а: 1 —  $U = 100$  В,  $\tau = 3$  мин; 2 —  $U = 25$  В,  $\tau = 3$  мин.

окислителя через пористую структуру катодного слоя. Fung и Chen<sup>181</sup> предложили новый твердый электролит LBAYO со структурой перовскита и улучшенными электрическими свойствами; исследована возможность формирования тонких пленок данного электролита на катодных подложках из манганита лантана–стронция. Несмотря на сниженное значение НРЦ вследствие утечки газа в ячейке (0.93 В при 800°C) и достаточно большую толщину электролита (63 мкм), удельная мощность ячейки составила 0.306 Вт·см<sup>-2</sup> (800°C), что сравнимо с показателями для ТОТЭ с традиционным электролитом 8YSZ.

Большинство работ по применению ЭФО для формирования ТОТЭ посвящено элементам с тонкопленочными электролитами на несущих анодах. Выше упоминалось о том, что в случае с непроводящей подложкой (например, никелевым керметом) высокая пористость является ключевым параметром ЭФО (см. раздел 3.3). Большая усадка подложки может также интенсифицировать спекание пленки электролита. Поэтому при формировании ТОТЭ с несущим анодом использовали такие приемы, как предварительное прокалывание анодной подложки при невысокой температуре (до 1000°C)<sup>179, 209, 216</sup> и введение в состав электродов различных порообразователей и проводящего материала (например, графита).<sup>176, 182, 183</sup>

Всегда с соавт.<sup>209</sup> показано, что независимо от значения приложенного напряжения с увеличением пористости подложки (которую регулировали, варьируя количество порообразователя) масса осажденной пленки электролита увеличивается (рис. 10). Авторы обсудили механизм возникновения проводящих путей от поверхности подложки, на которой происходит осаждение, к проводящей пластине, приложенной с обратной стороны подложки.

Авторы работы<sup>221</sup> путем введения в состав электродов в качестве порообразователя 2.5 и 5 мас.% углеродных микросфер, полученных методом гидротермальной обработки столового сахара, увеличили мощность единичного ТОТЭ с 8YSZ-электролитом (~10 мкм) более чем в два раза (табл. 3). Толщина электролитной пленки возросла от 9 до 12 мкм по мере увеличения пористости анодной подложки при изменении содержания порообразователя в ее составе. С повышением пористости анода также повысилась эффективность использования топлива в процессе функционирования элемента — с 26.5 до 47.0 и 59.6% при содержании порообразователя 0, 2.5 и 5 мас.% соответственно.

Известно, что для уменьшения взаимодействия 8YSZ-электролита с катодными материалами на основе La- и Sr-содержащих перовскитов (манганитами, кобальтитами и пр.) применяют барьерные слои, чаще всего на основе допированного CeO<sub>2</sub>. Слои допированного CeO<sub>2</sub> могут использоваться также в качестве защитных со стороны анода (защищают от восстановления) в сочетании с электролитами на основе галлата, силиката или алюмината лантана, а также на основе оксида висмута. Естественным развитием данного направления стало формирование многослойных электролитных структур, в том числе методом ЭФО.<sup>211, 216, 226–228</sup> В данном случае преимущества использования ЭФО следующие: быстрота нанесения, упрощенный контроль толщины пленки путем регулирования параметров осаждения и улучшенная адгезия пленок. Сочетание индивидуальных свойств материалов в многослойном покрытии приводит к улучшению характеристик ТОТЭ в целом.<sup>226</sup> Например, при однослойном 8YSZ (4 мкм) и двухслойном 8YSZ (4 мкм)/CSO20 (1 мкм) электролитах, полученных методом ЭФО из суспензий на основе этилового спирта на несущем аноде, при 700°C показана удельная мощность, равная соответственно 0.61 и 0.71 Вт·см<sup>-2</sup>. С использованием метода ЭФО можно формировать пленки и с большим числом слоев. Так, Suzuki с соавт.<sup>211</sup> получил трехслойный электролит CGO10/LSGM/CGO10 с равномерной толщиной слоев ~15 мкм на пористой подложке NiO–8YSZ с проводящим слоем полипиррола. Fleckenstein и соавт.<sup>112</sup> созданы многослойные покрытия с 5, 31 и 75 перемежающимися слоями тетрагонального 3YSZ и кубического 8YSZ с равномерной толщиной слоев 125, 55 и 20 мкм (рис. 11). Многослойные структуры, полученные методом ЭФО, отличаются высокой адгезией слоев друг к другу и высокой прочностью.<sup>112–114</sup>

Значительный интерес представляет исследование возможности получения методом ЭФО тонкопленочных протонпроводящих электролитов, перспективных для применения в средне- и низкотемпературных ТОТЭ и других электрохимических устройствах благодаря высокой протонной проводимости, возникающей в данных материалах при температурах < 600°C во влажной атмосфере.<sup>14, 229–232</sup> В настоящее время имеется лишь ограниченный ряд работ по ЭФО протонных проводников, тем не менее авторам публикаций<sup>182, 183</sup> удалось успешно разработать технологию получения пленок на основе церата бария на несущем никелькерметном аноде, проводимость которого была увеличена путем добавления графита, и добиться высоких мощностных

**Таблица 3.** Материалы, режимы формирования функциональных слоев ТОТЭ методом ЭФО (иные методы указаны) и характеристики единичных ТОТЭ.

Характеристики функциональных слоев (состав, толщина, условия осаждения и спекания на воздухе)			НРЦ (см. <sup>а</sup> ); топливо/окислитель	Мощность, Вт·см <sup>-2</sup> (см. <sup>б</sup> )	Ссылки
электролит	катод	анод			
8YSZ, $h = 5$ мкм, $U = 5$ В, $\tau = 3$ мин (циклическое осаждение, 5 этапов), $T_s = 1400^\circ\text{C}$	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ , метод окрашивания, $T_s = 900^\circ\text{C}$	*NiO–Zr(Ca)O <sub>2</sub> (40 : 60), прессование, $T_s = 1450^\circ\text{C}$	1.03 (1000°C); (H <sub>2</sub> + 3% H <sub>2</sub> O)/O <sub>2</sub>	1.84 (1000°C)	136
10SSZ (10 мкм) (700°C), $U = 5-10$ В, $\tau = 5-50$ мин, $T_s = 1300^\circ\text{C}$	Pt–10SSZ, пленочное литье, $T_s = 1000^\circ\text{C}$	*NiO–10SSZ (40 об.% Ni) + PMMA, прессование $T_s = 900^\circ\text{C}$ (воздух) + 600°C (H <sub>2</sub> + Ar)	1.0–1.1 В (900°C); H <sub>2</sub> /воздух	1.80 (900°C), 1.20 (800°C), 0.4 (700°C), 0.1 (600°C)	175
ScSZ (Zr <sub>0.89</sub> Sc <sub>0.10</sub> Ce <sub>0.01</sub> O <sub>2-<math>\delta</math></sub> ), $h = 5-8$ мкм, $U = 200$ В, $\tau = 5-15$ мин, $T_s = 1200-1275^\circ\text{C}$	(La <sub>0.85</sub> Sr <sub>0.15</sub> ) <sub>0.95</sub> MnO <sub>3-<math>\delta</math></sub> , метод окрашивания, $T_s = 1200^\circ\text{C}$	*NiO–ScSZ (50 : 50) + графит + растворимый крахмал, прессование	~ 1.1 В (800°C); (H <sub>2</sub> + 1.2% H <sub>2</sub> O)/воздух	0.525 (800°C), 0.440 (750°C), 0.270 (700°C)	176
CSO20, $h = 18$ мкм, $U = 60$ В, $\tau = 1$ мин, $T_s = 1350^\circ\text{C}$	Sm <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> CoO <sub>3-<math>\delta</math></sub> (SSC), трафаретная печать, $T_s = 1100^\circ\text{C}$	*NiO–CSO20 (50 : 50), прессование, $T_s = 750^\circ\text{C}$	0.92 В; метан/воздух	0.155 (500°C)	179
LBAO, $h = 63$ мкм, $U = 30$ В, $\tau = 10$ мин, $T_s = 1450^\circ\text{C}$	*LSM82, прессование, $T_s = 1400^\circ\text{C}$	БС: Ce <sub>0.8</sub> Sm <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub> (CSO20), $h = 10$ мкм; ФС: NiO–8YSZ (70 : 30), $h = 40$ мкм, трафаретная печать, $T_s = 1500^\circ\text{C}$	0.93 В (800°C); (H <sub>2</sub> + 2% H <sub>2</sub> O)/воздух	0.306 (800°C)	181
BCY10, $h = 9.5$ мкм, $U = 60$ В, $\tau = 5$ мин, $T_s = 1000^\circ\text{C} + 1550^\circ\text{C}$	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Co <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub> – BaCe <sub>0.9</sub> Yb <sub>0.1</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub> (50 : 50), $h = 80$ мкм	*NiO–BCY10 (50 : 50) + графит, прессование	1.05 В (700°C); H <sub>2</sub> /воздух	0.296 (700°C), 0.275 (650°C), 0.242 (600°C), 0.203 (550°C)	182, 183
8YSZ, $h = 10$ мкм, $U = 20$ В, $\tau = 1$ мин, (циклическое), $T_s = 1275^\circ\text{C}$	*La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> MnO <sub>3-<math>\delta</math></sub> (LSM) + поро- образователь, прессование, $T_s = 1350^\circ\text{C}$	NiO, метод окрашивания, $T_s = 900^\circ\text{C}$ (воздух) + 1000°C (H <sub>2</sub> )	1.0 В (1000°C); (H <sub>2</sub> + 3% H <sub>2</sub> O)/O <sub>2</sub>	1.5 (1000°C)	202
8YSZ, $h = 40$ мкм, $U = 100$ В, $\tau = 3$ мин, $T_s = 1400^\circ\text{C}$	LSM82–8YSZ (50 : 50), метод окрашивания $T_s = 1150^\circ\text{C}$	*NiO–8YSZ (60 : 40) + крахмал (до 40 мас.%), прессование, $T_s = 1000^\circ\text{C}$	0.86 В (850°C), 0.97 В (650°C); H <sub>2</sub> /воздух	0.264 (850°C), 0.200 (800°C), 0.153 (750°C), 0.140 (700°C), 0.060 (650°C)	209
8YSZ (4 мкм)/CSO20 (1 мкм), $U = 600$ В, $\tau = 3$ мин, $T_s = 1400^\circ\text{C}$	La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub> (LSCF), $h = 30$ мкм, трафаретная печать, $T_s = 850^\circ\text{C}$	*NiO–8YSZ, пленочное литье, $T_s = 900^\circ\text{C}$	(H <sub>2</sub> + 3% H <sub>2</sub> O)/воздух	0.71 (700°C)	216
8YSZ (см. <sup>с</sup> ), $h = 9$ мкм ( $c = 2.5$ ) и 12 мкм ( $c = 5$ ), $U = 100$ В, $\tau = 3$ мин, $T_s = 1400^\circ\text{C}$	LSM82–8YSZ (55 : 45), метод окрашивания, $T_s = 1150^\circ\text{C}$	*NiO–8YSZ (60 : 40) + углеродные микросферы ( $c = 2.5$ или 5), прессование, $T_s = 1000^\circ\text{C}$	0.96 В ( $c = 0$ ), 850°C, 1.074 В ( $c = 2.5$ ), 1.078 В ( $c = 5$ )	0.208 ( $c = 0$ ), 850°C, 0.431 ( $c = 2.5$ ), 0.572 ( $c = 5$ )	221

**Таблица 3** (окончание).

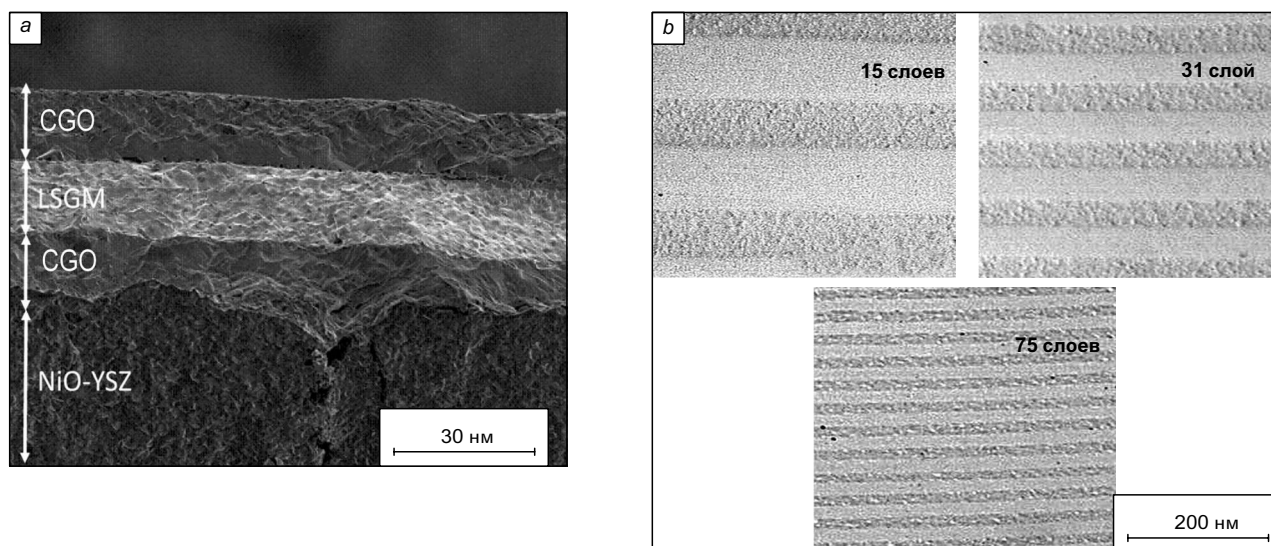
Характеристики функциональных слоев (состав, толщина, условия осаждения и спекания на воздухе)			НРЦ (см. <sup>a</sup> ); топливо/окислитель	Мощность, Вт · см <sup>-2</sup> (см. <sup>b</sup> )	Ссылки
электролит	катод	анод			
Zr <sub>0.9</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>2-δ</sub> (10YSZ), <i>h</i> = 5 мкм, <i>U</i> = 20–200 В, <i>T<sub>s</sub></i> = 1250°C	*La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3-δ</sub> (нано- и микрочастицы, 50 : 50), магнито-импульсное прессование, <i>T<sub>s</sub></i> = 900–1200°C	Pt	~ 1.1 В (860°C); (H <sub>2</sub> + Ar)/O <sub>2</sub>	0.55 (860°C), 0.48 (815°C), 0.40 (760°C), 0.25 (710°C), 0.15 (660°C)	222
8YSZ, <i>h</i> = 5 мкм, <i>U</i> = 600 В, <i>τ</i> = 3 мин, <i>T<sub>s</sub></i> = 1400°C	LSCF, <i>h</i> = 30 мкм, трафаретная печать, <i>T<sub>s</sub></i> = 850°C	*Ni–8YSZ, пленочное литье, <i>T<sub>s</sub></i> = 900°C	(H <sub>2</sub> + 3% H <sub>2</sub> O)/воздух	1.02 (800°C), 0.61 (700°C), 0.19 (600°C)	223
LSGM, <i>h</i> = 30 мкм, <i>U</i> = 80 В, <i>τ</i> = 2 мин, <i>T<sub>s</sub></i> = 1490°C	LSCF, метод окрашивания, <i>T<sub>s</sub></i> = 850°C	*Ni-импрегнированный состав La <sub>0.4</sub> Ce <sub>0.6</sub> O <sub>2-δ</sub> + графит, <i>T<sub>s</sub></i> = 900°C	1.07–1.10 В (700°C); H <sub>2</sub> /воздух	0.780 (700°C), 0.450 (650°C), 0.275 (550°C), 0.175 (500°C)	224, 225

**Примечание.** Несущий электрод в ТОТЭ с тонкопленочным электролитом отмечен знаком \*.

<sup>a</sup> В скобках приведена температура, при которой измерено НРЦ.

<sup>b</sup> В скобках приведена температура, при которой измерена мощность.

<sup>c</sup> В скобках приведено содержание порообразователя углеродных микросфер (*c*, мас. %).



**Рис. 11.** Примеры многослойных покрытий, полученных методом ЭФО. *a* — СЭМ-изображение электролита CGO/LSGM/CGO на NiO–8YSZ-подложке;<sup>211</sup> *b* — СЭМ-изображения покрытий с перемежающимися слоями 3YSZ (выделены темно-серым цветом) и 8YSZ (выделены светло-серым цветом).<sup>114</sup>

показателей ТОТЭ ( $0.203 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$  при  $550^\circ\text{C}$ ), сравнимых с таковыми для ТОТЭ с тонкопленочным электролитом LSGM<sup>224</sup> ( $0.275 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$  при  $550^\circ\text{C}$ ).

Наряду с высокими значениями проводимости и низкими значениями энергии активации к достоинству материалов на основе допированного церата бария необходимо отнести то, что они совместимы с широким рядом катодных материалов с перовскитной и слоистой структурами.<sup>233, 234</sup> Однако известно, что данные материалы нестабильны в атмосфере, содержащей  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ .<sup>235</sup> В настоящее время уделяется внимание развитию ЭФО электролитов на основе более стабильных церато-цирконатов бария.<sup>185</sup> В нашей стране и за рубежом проводятся интенсивные исследования высокотемпературных протонных проводников (на основе цирконата кальция, а также скандата, иттрата и ниобата лантана),<sup>14</sup> обладающих хорошими электрическими свойствами и приемлемой устойчивостью, поэтому разработка технологии ЭФО для формирования пленок на основе таких материалов также весьма востребована.

Новым перспективным направлением представляется создание однокамерных ТОТЭ. Метод ЭФО был применен к формированию такого элемента с CSO20-электролитом, функционирующим с использованием смеси метана и воздуха.<sup>179</sup> Применение тонкопленочных электролитов на основе допированного  $\text{CeO}_2$  в однокамерных элементах более перспективно, чем в конструкциях ТОТЭ с разделенным газовым пространством, поскольку при толщине электролита  $< 5 \text{ мкм}$  может происходить замыкание элемента из-за высокой электронной проводимости, возникающей в таких электролитах в восстановительной атмосфере.<sup>175</sup> Для однокамерного элемента с пленкой CSO20 толщиной  $18 \text{ мкм}$  было получено приемлемое значение удельной мощности при  $500^\circ\text{C}$ , составившее  $0.155 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ .

### 4.3. Формирование электродных структур методом ЭФО

Развитие такого направления, как формирование электродных структур с использованием метода ЭФО, представляется перспективным, поскольку данный метод позволяет

осуществлять уникальный электродный дизайн (получать слои с контролируемой толщиной и пористостью, градиентные структуры, ориентированные пленки слоистых электродных материалов). Тем не менее опубликовано немного работ, посвященных ЭФО электродных материалов на несущий электролит (табл. 4). Это обусловлено сложностью проведения осаждения электродных материалов на несущую электролитную подложку, которая представляет собой плотную непроводящую основу, что препятствует процессу ЭФО. Для создания проводящей основы на поверхность электролита или непроводящей подложки наносят дополнительный подслоу графита,<sup>190</sup> покрывают тонким слоем серебра, золота<sup>161</sup> либо полипиррола.<sup>49</sup>

Осаждение катодных материалов LNC и LSNF на плотный электролит — силикат лантана со структурой апатита с нанесенной углеродной пленкой — рассмотрено в работе<sup>158</sup>. Предварительные эксперименты по осаждению LNC на стальные подложки показали, что при постоянном напряжении  $395 \text{ В}$  и времени осаждения от  $7$  до  $780 \text{ с}$  толщина покрытия изменялась от  $50$  до  $200 \text{ мкм}$ . Измерены зависимости толщины покрытия и осажденной массы с повышением напряжения до  $595 \text{ В}$ , при котором возможно получение достаточно толстого ( $\sim 250 \text{ мкм}$ ) слоя LSNF за  $180 \text{ с}$  при невысокой концентрации суспензии ( $3 \text{ мас.}\%$ ). Показано, что кинетика изменения тока со временем существенно нелинейна: в начале осаждения происходит резкое уменьшение тока, последующее его снижение незначительно. Наблюдаются также нелинейные зависимости толщины и массы осадка от времени.

Оптимальные условия осаждения по времени и приложенному напряжению, установленные при проведении ЭФО на модельной (стальной) подложке, были использованы для осаждения катодных материалов LNC и LSNF на плотный электролит — силикат лантана. После спекания при  $1350^\circ\text{C}$  катодные слои толщиной от  $2$  до  $140 \text{ мкм}$  имели хорошую адгезию к электролиту и высокую пористость.

В работе Santillán с соавт.<sup>161</sup> приведены результаты формирования пористого катодного слоя LSCF на поверхности плотной электролитной CGO10-подложки. Для увеличения проводимости данной подложки на ее поверхность

**Таблица 4.** Характеристики процесса ЭФО электродных материалов ТОТЭ.

Тип подложки	Осаждаемый материал ТОТЭ	Режим ЭФО и спекания на воздухе	Параметры покрытия	Ссылки
Электролит CGO10	LN, твердофазный синтез	$U = 20, 50 \text{ В}$ , $\tau = 30 \text{ мин}$ , магнитное поле 12 Тл, порообразователь 11–33 мас.%, $T_s = 1100^\circ\text{C}$	Снижение поляризационных потерь для $a-b$ -ориентированного электрода	47
Нержавеющая сталь	8YSZ (Tosoh Co.), $h = 200 \text{ нм}$ ; NiO (Sigma Aldrich), $h = 5 \text{ мкм}$	$U = 50–300 \text{ В}$ , $\tau = 30–420 \text{ с}$	Трехслойные функционально-градиентные покрытия NiO–YSZ, толщина 10, 44, 68 мкм, пористость 29–14%	48
Пластина из нержавеющей стали, трубка из карбида молибдена	LaMnO <sub>3</sub> , метод Печини, $h = 213 \text{ нм}$	$U = 500 \text{ В}$ , $\tau = 15 \text{ мин}$ , $T_s = 1200^\circ\text{C}$ (пластина); $U = 700 \text{ В}$ , $\tau = 5 \text{ мин}$ $T_s = 1300^\circ\text{C}$ (трубка)	Пористость катодного слоя 40%, сохранялась после осаждения и спекания слоя 8YSZ ( $T_s = 1200^\circ\text{C}$ )	153
Пористый катод La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> MnO <sub>3-<math>\delta</math></sub>	La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> MnO <sub>3-<math>\delta</math></sub> (LSM64), твердофазный синтез	$U = 100 \text{ В}$ , $\tau = 1 \text{ мин}$ , $T_s = 1050^\circ\text{C}$	Тонкопористый подслоя LSM толщиной 25 мкм	154
Электролит на основе силиката лантана со структурой апатита	La <sub>2</sub> Ni <sub>0,8</sub> Cu <sub>0,2</sub> O <sub>4+<math>\delta</math></sub> (LNC) и La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> Ni <sub>0,6</sub> Fe <sub>0,4</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub> (LSNF), метод Печини	$U = 100–600 \text{ В}$ , $\tau = 7–780 \text{ с}$ , $T_s = 1350^\circ\text{C}$	Пористые катодные слои толщиной 2–140 мкм	158
Электролит CGO10	La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Co <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub> (LSCF), цитратный метод	$U = 20 \text{ В}$ , $\tau = 60–220 \text{ с}$ , $T_s = 950–1100^\circ\text{C}$	Толщина катодных слоев 10–20 мкм	161
Плотный катод La <sub>2</sub> NiO <sub>4+<math>\delta</math></sub>	La <sub>2</sub> NiO <sub>4+<math>\delta</math></sub> (LN), пиролиз, $S_{\text{БЭТ}} = 1.2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , ЛИК, $53 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$U = 100 \text{ В}$ , $\tau = 1 \text{ мин}$ , $T_s = 1400^\circ\text{C}$	Масса покрытия $4.4 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$	187
Электролит SrCe <sub>0,95</sub> Yb <sub>0,05</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MO <sub>3-<math>\delta</math></sub> (M = Mn, Fe, Co), твердофазный синтез, $h = 0.4–0.8 \text{ мкм}$	$U = 10–70 \text{ В}$ , $\tau = 1 \text{ мин}$ , $T_s = 750^\circ\text{C}$	Оптимальный катод LSF (0.8 мкм), толщина 13 мкм	188
Металлические сетки Pt и Ni (токовые коллекторы катода и анода)	La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> MnO <sub>3-<math>\delta</math></sub> (LSM82), гликотермальный синтез, $S_{\text{БЭТ}} = 2.65 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ; NiO–8YSZ (Tosoh), $S_{\text{БЭТ}} = 8.74 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$U = 15 \text{ В}$ , $\tau = 1 \text{ мин}$	Сопротивление электродов при $800^\circ\text{C}$ , $\text{Ом} \cdot \text{см}^{-2}$ : без покрытия — 4.14, с покрытием — 2.36	189
Электролит 8YSZ	LSM82, LSM82–8YSZ, метод Печини, $S_{\text{БЭТ}} = 15 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$U = 15 \text{ В}$ , $\tau = 1 \text{ ч}$ , $T_s = 1000^\circ\text{C}$	LSM-Катоды (6–15 мкм), LSM/LSM–YSZ-катоды (9–21 мкм в двухслойном катоде: слой LSM–YSZ 1–8 мкм; слой LSM 6–13 мкм)	190
Электролит CGO10	LSCF, метод золь–гель	$U = 5–30 \text{ В}$ , $\tau = 1–6 \text{ мин}$ , $T_s = 800^\circ\text{C}$	Композит УНТ <sup>а</sup> /LSCF (1 : 10), толщина 20 мкм при 25 В, 4 мин	191
Электролит 8YSZ	Импregnирование Ni из раствора нитрата в 8YSZ (Daiichi Kigenso), $h = 0.4 \text{ мкм}$	$U = 22 \text{ В}$ , $\tau = 140 \text{ с}$ , $T_s = 1300^\circ\text{C}$ (воздух) + $600^\circ\text{C}$ (H <sub>2</sub> )	50Ni–8YSZ (30 мкм) и 70Ni–8YSZ (30 мкм), двухслойные: 50Ni–8YSZ (3–6.9 мкм)/70Ni–8YSZ (8.7–14 мкм)	192
Анод Ni–8YSZ (60 : 40)	NiO (Canadian INCO Metals), 8YSZ (Tosoh)	$U = 40 \text{ В}$ , $\tau = 1, 2, 5, 10, 20 \text{ мин}$ , $T_s = 400^\circ\text{C}$ (совместно с пленкой 8YSZ)	Толщина функционального слоя 2.5, 4.5, 6.8, 9.8 и 13.3 мкм	19

<sup>а</sup> Углеродные нанотрубки.

распыляли золото или серебро. В целях отработки процесса ЭФО проведена серия экспериментов по осаждению слоев LSCF на пластины из нержавеющей стали. После отработки и оптимизации режимов дальнейшее осаждение проводили

на металлизированную поверхность подложек CGO10. Для регулирования пористости катодного слоя в суспензию добавляли 0.1–0.52 мас.% крахмала или до 0.2 мас.% графита (порообразователя), который выгорал при последую-

щих окислительном отжиге и спекании. Авторы показали, что более высокий темп осаждения достигается при напряжении 30 В; однако установлено, что при низких (10 В) и высоких (30 В) напряжениях ухудшается качество покрытия. Было также отмечено, что с увеличением времени осаждения покрытия утолщаются, при этом их пористость повышается; последнее авторы связали с выделением водорода в процессе ЭФО. За первые 100 с осаждения зависимость скорости роста толщины покрытия выходит на насыщение, а затем скорость роста уменьшается. При повышении напряжения до 30 В усиливается неоднородность покрытия, с учетом этого авторы определили, что оптимальными являются напряженные осаждения 20 В и время осаждения 120 с.

В работе Asamoto с соавт.<sup>188</sup> проанализировано влияние микроструктуры катодов на основе  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MO}_{3-\delta}$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co}$ ), полученных методом окрашивания и ЭФО, на электрохимические характеристики ТОТЭ с протон-проводящим электролитом  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_3$ . На основании исследований катодного перенапряжения был найден катодный материал, оптимальный по составу ( $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ ), дисперсности (средний диаметр частиц 0.8 мкм) и методу нанесения (ЭФО). Катодные слои из данного материала различной толщины (4.5–31 мкм) были испытаны в режиме ТОТЭ. Максимальное значение генерируемой мощности элемента при 500°C, равное  $0.5 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ , получено при толщине катодного слоя 13 мкм.

В работе<sup>153</sup> пористые электроды LMO для планарной и трубчатой конструкций ТОТЭ формировали на пластинах из нержавеющей стали и на трубках, изготовленных из карбида молибдена, на поверхность которых был нанесен проводящий слой графита. В работе<sup>189</sup> анодный (Ni–YSZ) и катодный (LSM) материалы осаждали на металлические проволоочные сетки, которые использовали в качестве токосъемов в производстве ТОТЭ.

Itagaki с соавт.<sup>190</sup> методом ЭФО проведено формирование однослойных (LSM) и двухслойных (LSM/LSM–8YSZ) катодных слоев на плотной электролитной подложке 8YSZ. Характеристики электродов исследованы на трехэлектродной ячейке. Показано, что при 600°C с увеличением толщины однослойных электродов от 6 до 15 мкм уменьшалось как омическое (с 3.96 до  $1.47 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$ ), так и поляризационное удельное сопротивление (с 25.5 до  $13.3 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$ ). Аналогичную тенденцию наблюдали для двухслойных катодов. Минимальное поляризационное сопротивление ( $1.13 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$ ) получено для двухслойного катода толщиной 21 мкм, толщина слоя LSM составляла 8 мкм. Проведена оптимизация соотношения толщин слоев двухслойного катода. С увеличением толщины первого слоя до 10 мкм и уменьшением толщины второго слоя до 4 мкм поляризационное сопротивление катода LSM/LSM–8YSZ при 600°C снизилось до  $0.55 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$ .

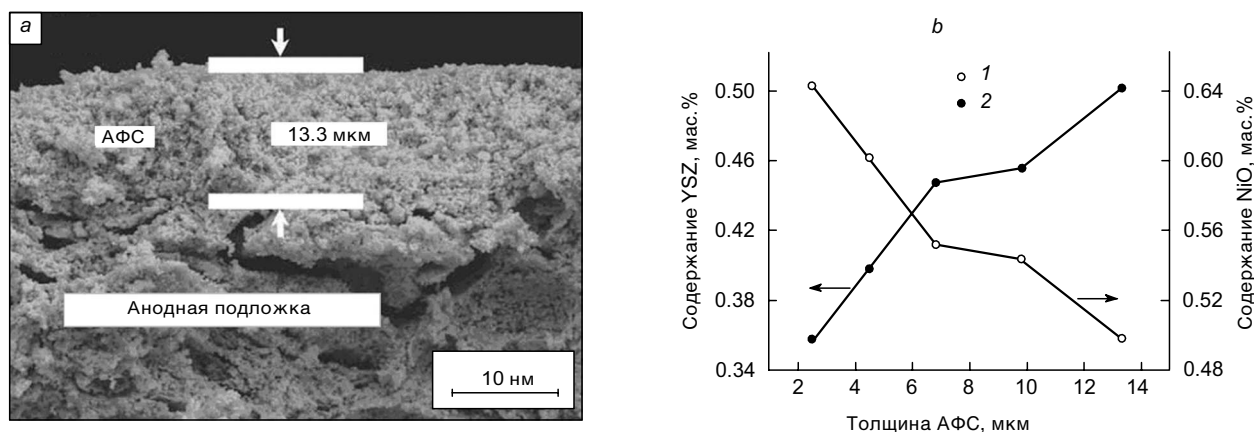
В работе<sup>191</sup> показана возможность применения ЭФО для соосаждения углеродных нанотрубок длиной 200 мкм и диаметром 15 нм и частиц катодного материала LSCF для получения пористого катодного слоя на плотном электролите CGO10. Согласно полученным результатам, существует узкий диапазон напряжений 20–25 В, в котором формируется сплошное покрытие. Неоднородность покрытия при напряжении > 25 В авторы связали с высокой концентрацией ионов  $\text{H}^+$  вблизи электрода, а при напряжениях < 20 В — с возможным влиянием низкой подвижности осаждаемых частиц, которые представляют собой агрегаты из углеродных нанотрубок с адсорбированными на них частицами LSCF.

В ряде работ рассмотрено ЭФО катодных материалов со структурой Раддлсдена–Попшера.<sup>49, 187</sup> Известно, что данные материалы обладают слоистой структурой и характеризуются анизотропией таких свойств, как диффузия кислорода и проводимость.<sup>236</sup> Matsuda с соавт.<sup>49</sup> исследовал возможность получения ориентированных пленок слоистого никелата лантана (LN) методом ЭФО в магнитном поле на CGO10-подложке, покрытой проводящим слоем полипиррола. Для улучшения адгезии и регулирования пористости в электродную массу добавляли 11–33 мас.% крахмала. С целью упорядочения структуры электрода включали магнитное поле 12 Тл. Испытания, проведенные на двух единичных ТОТЭ на несущем CGO10-электролите с различноориентированными LN-катадами (с преимущественной ориентацией в плоскости *ab* и хаотично ориентированными) и платиновым анодом, показали, что удельная мощность ячейки с ориентированным катодом больше (9 и  $7 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$  при 500°C соответственно). Кроме того, методом прерывания тока показано, что потери на поляризации электродов в ячейке с ориентированным катодом уменьшаются (100 и 300 мВ при плотности тока  $15 \text{ mA} \cdot \text{см}^{-2}$  соответственно).

Имеется ряд публикаций по формированию анодов ТОТЭ. Работа Zarabian с соавт.<sup>48</sup> посвящена получению методом ЭФО функционально-градиентных анодов NiO–8YSZ. Для приготовления суспензий использовали смесь порошков YSZ ( $d = 200 \text{ нм}$ ) и NiO ( $d = 1.0 \text{ мкм}$ ). Режим осаждения подбирали в следующих диапазонах:  $U = 50–300 \text{ В}$ ,  $\tau = 30–420 \text{ с}$ . Согласно экспериментальным данным, толщина покрытия увеличивалась пропорционально  $\tau^{1/2}$ . Для получения функционально-градиентного покрытия варьировали напряжение осаждения: в начальный период времени было  $U = 300 \text{ В}$ , затем это значение уменьшали до 150 В в три стадии, длительность каждой стадии составляла 20 с. По мнению авторов, это позволяет на первой стадии (при большем напряжении) провести осаждение более крупных частиц (NiO). В результате покрытие состояло из трех слоев с разной концентрацией NiO:

Номер слоя	1	2	3
$C_{\text{NiO}}$ , мас.%	46	42	32

Itagaki и соавт.<sup>192</sup> проведено исследование формирования методом ЭФО одно- и двухслойной структур анода на модифицированной графитом подложке 8YSZ-электролита. Лучшие характеристики по анодному перенапряжению получены для двухслойных электродов 50 мас.% Ni–50 мас.% 8YSZ/70 мас.% Ni–30 мас.% 8YSZ с соотношением толщин слоев 3:14. Для ТОТЭ с однослойными анодами 50 мас.% Ni–50 мас.% 8YSZ и 70 мас.% Ni–30 мас.% 8YSZ и двухслойным анодом 50 мас.% Ni–50 мас.% 8YSZ/70 мас.% Ni–30 мас.% 8YSZ удельная мощность при 700°C составила 30, 40 и  $120 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$  соответственно. В работе Wang с соавт.<sup>194</sup> высокие значения удельной мощности единичного ТОТЭ с традиционным 8YSZ-электролитом (до  $1.2 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$  при 800°C) были достигнуты путем формирования градиентного функционального анодного слоя методом ЭФО из суспензий частиц NiO и 8YSZ на коллекторный слой Ni–8YSZ. Полученное покрытие имело различное соотношение содержания NiO и YSZ в зависимости от времени осаждения, а следовательно, от толщины нанесенного слоя, что авторы связали с влиянием размера частиц исходных материалов на электрофоретическую подвижность (рис. 12).



**Рис. 12.** СЭМ-Изображение микроstructures анодного функционального слоя (АФС) NiO–8YSZ, электрофоретически осажденного на проводящую Ni–8YSZ-подложку ( $U = 40$  В,  $\tau = 20$  мин) (а) и зависимости содержаний NiO (1) и 8YSZ (2) в осажденном слое от толщины АФС (b).<sup>194</sup>

#### 4.4. Микротрубчатые ТОТЭ

В последнее время внимание исследователей привлекли микротрубчатые твердооксидные топливные элементы, так как по сравнению с традиционными ТОТЭ они показывают лучшую устойчивость к термоциклированию и долговременную стабильность: запуск  $\mu$ -ТОТЭ происходит быстрее (скорость нагрева  $\geq 200$  град  $\cdot$  ч<sup>-1</sup>),<sup>237</sup> а их удельная мощность больше.<sup>238</sup> С целью снижения рабочей температуры, как и в случае с полноразмерными ТОТЭ, в последнее время внимание уделяется в основном конструкциям  $\mu$ -ТОТЭ с тонкопленочным электролитом, сформированном на аноде или катоде.<sup>239–244</sup> Метод ЭФО находит широкое применение при формировании  $\mu$ -ТОТЭ, в том числе формировании полностью всего элемента с одновременным спеканием последовательно осажденных функциональных слоев (табл. 5).

Фактически этап изготовления несущего элемента является наиболее важным, поскольку от него в большой степени зависит производительность  $\mu$ -ТОТЭ. К наиболее распространенным методам формирования несущей подложки относятся экструзия, формование геля, изостатическое прессование и фазовая инверсия.<sup>249</sup> Suzuki с соавт.<sup>250</sup> показал, что путем только структурного модифицирования несущей подложки — анода NiO–CGO, полученного методом экструзии анодной массы без и с порообразователем (полиметилметакрилатом), — можно увеличить удельную мощность элемента с тонкопленочным CGO-электролитом с 0.875 до 1.017 Вт  $\cdot$  см<sup>-2</sup> при 550°C. Микротрубчатый ТОТЭ с несущим LSM-катодом, полученным методом экструзии с последующим формированием слоев электролитов CGO10 и SSZ10 путем окунания, показана удельная мощность 0.300 Вт  $\cdot$  см<sup>-2</sup> при 800°C.<sup>251</sup>

Электрофорез может применяться для формирования как отдельных слоев  $\mu$ -ТОТЭ, так и всего элемента в целом. Droushiotis с соавт.<sup>245</sup> исследована возможность получения методом ЭФО из суспензии на основе этилового спирта пленки 8YSZ-электролита на поволоконном аноде NiO–8YSZ с асимметричной пористостью, сформированном методом фазовой инверсии. Значение удельной мощности  $\mu$ -ТОТЭ с тонкопленочным 8YSZ-электролитом на аноде нового дизайна при 800°C было несколько меньше (0.20 Вт  $\cdot$  см<sup>-2</sup>) по сравнению с удельной мощностью элемента, полностью сформированного с применением ЭФО

(0.364 Вт  $\cdot$  см<sup>-2</sup>).<sup>208</sup> Авторы связали это с утечками через электролитную пленку, которую не удалось спечь до газоплотного состояния даже при 1500°C.

Для формирования структуры  $\mu$ -ТОТЭ методом ЭФО в ряде работ в качестве проводящей подложки использован графитовый стержень, на котором послойно формировали или полуэлемент, или весь элемент. Yu и Lee<sup>117, 118, 246</sup> представлена серия работ по формированию  $\mu$ -ТОТЭ с несущим двухслойным анодом с различными тонкопленочными электролитами (8YSZ, La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  (LSGM) и CGO10) методом ЭФО из суспензий на основе этилового спирта при постоянной силе тока. При осаждении различных слоев ячейки напряжение изменялось от 10 до 50 В, время — от 5 до 50 с. Авторы показали, что с применением ЭФО структура полуэлемента (за исключением катода) может быть полностью сформирована за несколько минут; пористость слоев можно регулировать путем введения в суспензии различных добавок и порообразователя; все слои могут быть спечены одновременно (рис. 13). Лучший показатель удельной мощности (0.270 Вт  $\cdot$  см<sup>-2</sup> при 600°C) получен для ячейки с LGSМ-электролитом ( $h = 18$  мкм). Для ячейки с 8YSZ-электролитом меньшей толщины ( $h = 6.7$  мкм) такая удельная мощность была достигнута только при 750°C. Исследования симметричного  $\mu$ -ТОТЭ с LGSМ-электролитом показали,<sup>40, 41</sup> что при использовании двухслойных электродов, состоящих из тонкого буферного слоя SFM и композитного слоя SFM–CGO10, можно достичь максимальных значений НРЦ и удельной мощности элемента. Несмотря на то что значения удельной мощности  $\mu$ -ТОТЭ с LGSМ-электролитом и оксидными анодами (0.080–0.141 Вт  $\cdot$  см<sup>-2</sup> при 600°C)<sup>40, 41</sup> были меньше, чем ТОТЭ с традиционным никелевым керметом (0.270 Вт  $\cdot$  см<sup>-2</sup> при 500°C),<sup>246</sup> развитие данного направления исследований является перспективным, поскольку использование оксидных анодов позволяет значительно повысить устойчивость элемента к термоциклированию.<sup>252, 253</sup>

В работе<sup>247</sup> исследована возможность формирования симметричного  $\mu$ -ТОТЭ с электродами, полученными импрегнированием Ni и LSC в керамические 8YSZ-матрицы, которые сформированы методом ЭФО. Максимальные значения удельной мощности данного элемента были относительно невысокими (59, 67 и 71 мВт  $\cdot$  см<sup>-2</sup> соответственно при 600, 700 и 800°C), однако заметной деградации характеристик не наблюдали даже после 50 термоциклов.

**Таблица 5.** Материалы и режимы формирования функциональных слоев  $\mu$ -ТОТЭ методом ЭФО (иные методы указаны) и характеристики ячеек.

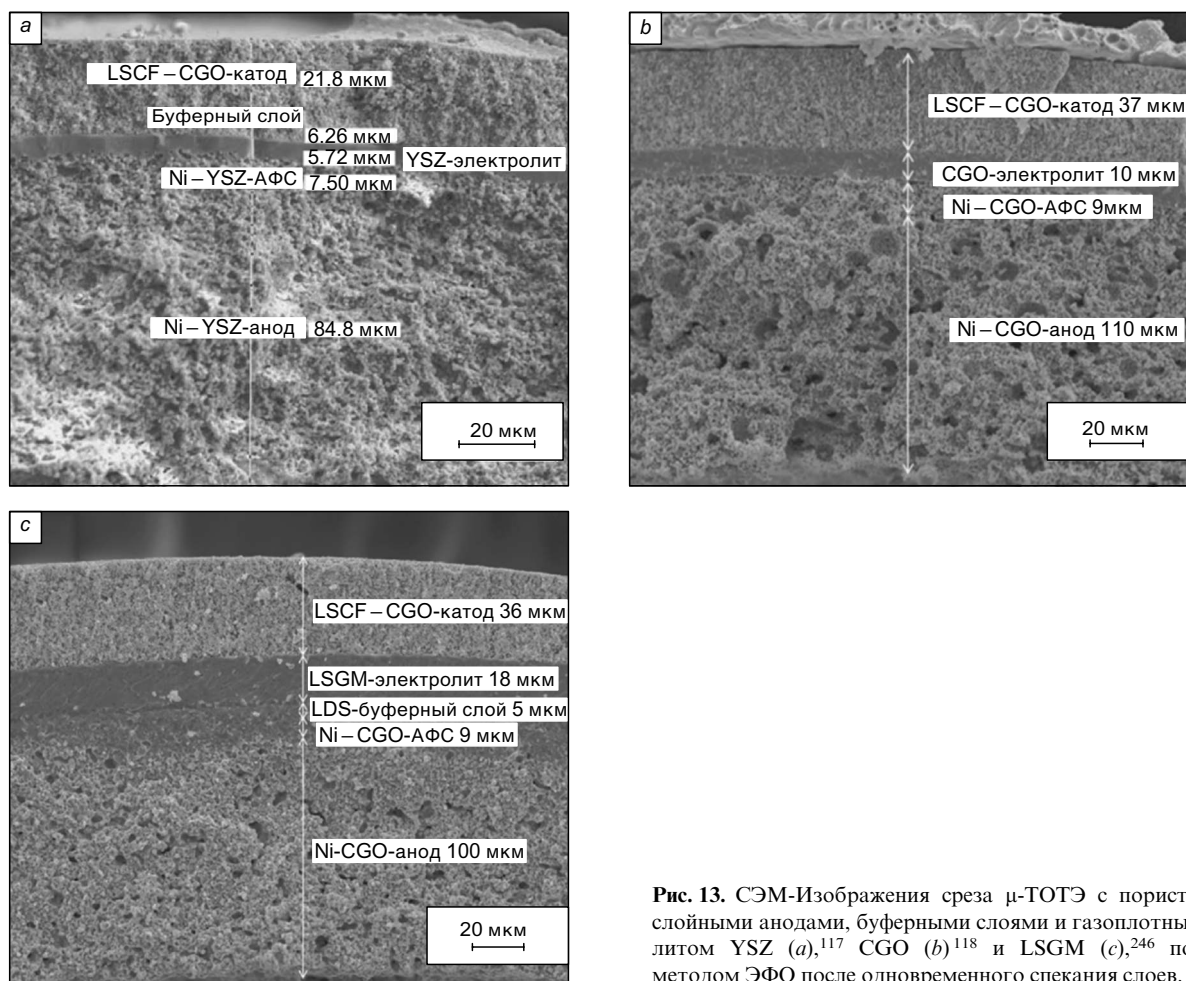
Функциональные слои (состав, толщина, условия осаждения и спекания)			НРЦ (см. <sup>а</sup> ); топливо/окислитель	Мощность, Вт·см <sup>-2</sup> (см. <sup>б</sup> )	Ссыл- ки
электролит	катод	анод			
8YSZ, $h = 10$ мкм, $I = 100$ мА·см <sup>-2</sup> , $T_s = 1250^\circ\text{C}$	LSM, $h = 80$ мкм, $I = 50$ мА·см <sup>-2</sup> LSM-8YSZ 70:30, 50:50	*NiO-8YSZ, $h = 240$ мкм, $I = 100$ мА·см <sup>-2</sup>	~1.0 В; (N <sub>2</sub> + 20% H <sub>2</sub> )/воздух	0.516 (800°C), 0.604 (800°C), 0.635 (800°C)	39
LSGM (La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Ga <sub>0.8</sub> Mg <sub>0.2</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub> ), $h = 17.5$ мкм, $I = 20$ мА, $U = 20$ В, $\tau = 20$ с, $T_s = 1300^\circ\text{C}$	БС: SFM (Sr <sub>2</sub> Fe <sub>1.5</sub> Mo <sub>0.5</sub> O <sub>6-<math>\delta</math></sub> ), $h = 5.8$ мкм, $U = 20$ В, $\tau = 5$ с ФС: SFM-CGO10 + PMMA, $h = 16.3$ мкм, $U = 20$ В, $\tau = 20$ с	БС: SFM, $h = 5.8$ мкм, $U = 20$ В, $\tau = 5$ с *SFM-CGO10 + PMMA, $h = 127$ мкм, $U = 40$ В, $\tau = 60$ с	~0.95 В; (H <sub>2</sub> + 3% H <sub>2</sub> O)/воздух	0.116 (600°C)	40
LSGM, $h = 17.5$ мкм, $I = 20$ мА, $U = 20$ В, $\tau = 20$ с, $T_s = 1300^\circ\text{C}$	SFM-LSGM + PMMA, $h = 47.5$ мкм, $U = 20$ В, $\tau = 20$ с	*SFM-LSGM + PMMA, $h = 126$ мкм, $U = 20$ В, $\tau = 60$ с	~0.58 В; (H <sub>2</sub> + 3% H <sub>2</sub> O)/воздух	0.080 (600°C)	40
LSGM, $h = 15.3$ мкм, $I = 20$ мА, $U = 20$ В, $\tau = 20$ с, $T_s = 1400^\circ\text{C}$	La <sub>0.6</sub> Ca <sub>0.3</sub> Cr <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.2</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub> (LCCM), LCCM-8YSZ, $h = 22.2$ мкм, $U = 20$ В, $\tau = 20$ с	*LCCM-8YSZ + PMMA, $h = 132$ мкм, $U = 20$ В, $\tau = 60$ с	~1.1 В; (H <sub>2</sub> + 3% H <sub>2</sub> O)/воздух	0.141 (600°C)	41
8YSZ, $h = 6.7$ мкм, $I = 20$ мА, $U = 30$ В, $\tau = 45$ с, $T_s = 1400^\circ\text{C}$	БС: Ce <sub>0.6</sub> La <sub>0.4</sub> O <sub>2-<math>\delta</math></sub> , $h = 6$ мкм, ФС: LSCF-CGO10 (50:50), $h = 22$ мкм, метод окрашивания, $T_s = 1100^\circ\text{C}$	*КС: NiO-8YSZ (60:40) + PMMA, $h = 85$ мкм, $U = 20$ В, $\tau = 50$ с ФС: NiO-8YSZ (60:40), $h = 7.5$ мкм, $U = 50$ В, $\tau = 30$ с	1.1 В (750°C), 1.12 В (700°C); (H <sub>2</sub> + 3% H <sub>2</sub> O)/воздух	0.30 (750°C), 0.20 (750°C)	117
CGO10, $h = 10$ мкм, $I = 20$ мА, $U = 30$ В, $\tau = 45$ с, $T_s = 1500^\circ\text{C}$	LSCF-CGO10 (50:50), $h = 37$ мкм, метод окрашивания, $T_s = 1100^\circ\text{C}$	*КС: NiO-CGO10 (60:40) + PMMA, $h = 110$ мкм, $U = 50$ В, $\tau = 40$ с ФС: NiO-CGO10 (60:40), $h = 9$ мкм, $U = 40$ В, $\tau = 30$ с	0.60 В (700°C), 0.67 В (650°C), 0.70 В (600°C); H <sub>2</sub> + 3% H <sub>2</sub> O/воздух	0.26 (700°C), 0.37 (650°C), 0.42 (600°C)	118
8YSZ, $h = 35$ мкм, $I = 10$ мА·см <sup>-2</sup> , $T_s = 1250^\circ\text{C}$	LSM82, $I = 5$ мА·см <sup>-2</sup>	*NiO-8YSZ (70:30), $h = 240$ мкм, $I = 2$ мА·см <sup>-2</sup>	~1.0 В; (N <sub>2</sub> + 20% H <sub>2</sub> )/воздух	0.364 (800°C), 0.275 (700°C), 0.160 (600°C)	208
8YSZ, $h = 40$ мкм, $U = 110$ В, $\tau = 2.5$ мин, $T_s = 1500^\circ\text{C}$ (в водороде)	ФС: LSM-8YSZ (50:50) КС: LSM, метод окрашивания, $T_s = 1200^\circ\text{C}$	*NiO-8YSZ (60:40), $h = 240$ мкм, несущий, волоконный, фазовая инверсия	~0.90 В (800°C); (H <sub>2</sub> + 3% H <sub>2</sub> O)/воздух	0.20 (800°C), 0.18 (750°C), 0.14 (700°C)	245
LSGM, $h = 18$ мкм, $I = 20$ А $U = 20$ В, $\tau = 60$ с, $T_s = 1450^\circ\text{C}$ /воздух	LSCF-CGO10 (50:50), $h = 36$ мкм, метод окрашивания, $T_s = 1100^\circ\text{C}$	*КС: NiO-CGO10 (60:40) + PMMA, $h = 100$ мкм, $U = 60$ В, $\tau = 50$ с ФС: NiO-CGO10 (60:40), $h = 9$ мкм, $U = 20$ В, $\tau = 20$ с БС: Ce <sub>0.6</sub> La <sub>0.4</sub> O <sub>2-<math>\delta</math></sub> , $h = 5$ мкм, $U = 20$ В, $\tau = 20$ с	0.92 В (800°C), 1.05 В (500°C); (H <sub>2</sub> + 3% H <sub>2</sub> O)/воздух	0.51 (800°C), 0.27 (500°C)	246



**Таблица 5** (окончание).

Функциональные слои (состав, толщина, условия осаждения и спекания)			НРЦ (см. <sup>a</sup> ); топливо/окислитель	Мощность, Вт·см <sup>-2</sup> (см. <sup>b</sup> )	Ссыл- ка
электролит	катод	анод			
8YSZ, $h = 10.4$ мкм, $I = 20$ мА, $U = 10$ В, $\tau = 10$ с, $T_s = 1400^\circ\text{C}$	8YSZ, $U = 8$ В, $\tau = 8$ с, $T_s = 1400^\circ\text{C}$ + импрегнирование нитратов La, Sr, Co, $T_s = 950^\circ\text{C}$	8YSZ, $U = 20$ В, $\tau = 60$ с, $T_s = 1400^\circ\text{C}$ + импрегнирование нитрата Ni, $T_s = 800^\circ\text{C}$	0.90 В ( $800^\circ\text{C}$ ), 0.93 В ( $700^\circ\text{C}$ ), 0.95 В ( $600^\circ\text{C}$ ); H <sub>2</sub> + 3% H <sub>2</sub> O/воздух	0.071 ( $800^\circ\text{C}$ ), 0.067 ( $700^\circ\text{C}$ ), 0.059 ( $600^\circ\text{C}$ )	247
8YSZ, $h = 6$ мкм, (условия осаждения не приведены), $T_s = 1380^\circ\text{C}$ , 8YSZ	LSM82, $h = 15-20$ мкм, метод окрашивания, $T_s = 1150^\circ\text{C}$ ФС: LSM-8YSZ (50:50), $h = 10$ мкм, КС: LSM, $h = 15-20$ мкм, $T_s = 1150^\circ\text{C}$ Sm <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> CoO <sub>3-<math>\delta</math></sub> , $T_s = 1150^\circ\text{C}$	*КС: NiO ( $h = 0.65$ мкм)–8YSZ (55:45) ( $h = 250$ мкм) ФС: NiO ( $h = 0.3$ мкм)–8YSZ (55:45) ( $h = 10$ мкм)	~1.05 В; He + 30% H <sub>2</sub> /воздух  ~1.1 В; H <sub>2</sub> + 3% H <sub>2</sub> O/воздух	0.190 ( $800^\circ\text{C}$ ), 0.160 ( $750^\circ\text{C}$ ), 0.136 ( $700^\circ\text{C}$ ) 0.530 ( $800^\circ\text{C}$ ), 0.742 ( $650^\circ\text{C}$ )	248

**Примечание.** Несущий электрод в  $\mu$ -ТОТЭ с тонкопленочным электролитом отмечен знаком \*; БС — буферный слой, ФС — функциональный слой, КС — коллекторный слой.  
<sup>a</sup> В скобках приведена температура, при которой измерено НРЦ.  
<sup>b</sup> В скобках приведена температура, при которой измерена мощность.



**Рис. 13.** СЭМ-Изображения среза  $\mu$ -ТОТЭ с пористыми двух-слойными анодами, буферными слоями и газоплотным электролитом YSZ (a),<sup>117</sup> CGO (b)<sup>118</sup> и LSGM (c),<sup>246</sup> полученного методом ЭФО после одновременного спекания слоев.

В ряде работ продемонстрировано влияние состава катода на характеристики  $\mu$ -ТОТЭ с 8YSZ-электролитом. Например, применение вместо LSM композитных катодов на его основе позволяет заметно увеличить удельную мощность элемента (с 0.19 до 0.53 Вт·см<sup>-2</sup> при 800°C),<sup>39,248</sup> однако более выраженный эффект дает использование электрохимически активных катодов со смешанной проводимостью, например на основе кобальтитов (0.742 Вт·см<sup>-2</sup> при 650°C).<sup>248</sup>

Cherng с соавт.<sup>53,208</sup> представил серию работ по  $\mu$ -ТОТЭ с несущим анодом, сформированном методом ЭФО из водных суспензий. Осаждение проводили на тонкую медную проволоку диаметром 100–150 мкм. Исследовано влияние концентрации добавки полиакрилата аммония (PAA-NH<sub>4</sub>) в водных суспензиях на основе LSM, 8YSZ, NiO, NiO-8YSZ, и NiO-3YSZ на такие параметры, как  $\zeta$ -потенциал, скорость осаждения и пористость слоев при спекании при 1250°C.

Путем подгонки содержания добавки и параметров осаждения по результатам предварительных исследований, авторам удалось получить при одновременном спекании всех слоев  $\mu$ -ТОТЭ плотный слой 8YSZ (35 мкм) и пористые анод (32% пористости) и катод (42% пористости), что позволило достигнуть относительно высокого показателя удельной мощности для элемента — 0.364 Вт·см<sup>-2</sup> при 800 С.

#### 4.5. Защитные покрытия для токовых коллекторов

Внутренние электрические соединения ТОТЭ (токопроводы и токовые коллекторы) — так называемые ВОР-элементы

(Balance-of-Plant) — являются ключевыми компонентами, влияющими на долговременную стабильную работу батарей. В настоящее время основными ВОР-материалами являются ферритные нержавеющие стали (Crofer 22 APU, AISI 441, AISI 430 и пр.) благодаря их высокой термостойкости, совместимости по значениям термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) с другими компонентами ТОТЭ, доступности и низкой стоимости. Проблема, связанная с использованием хромистых сталей, обусловлена испарением оксидов хрома при работе ТОТЭ, вследствие этого на их поверхности образуются низкопроводящие оксиды, которые «отравляют» перовскитные катоды, что снижает эффективность функционирования ТОТЭ.<sup>254</sup> Нивелировать данную проблему можно, создав покрытия, обеспечивающие защиту ВОР-компонентов во влажной окислительной атмосфере при температуре в интервале 700–900°C: при наличии таких покрытий устраняется или максимально снижается рост Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поверхности стальных токопроводов, не происходит испарения CrO<sub>3</sub> и CrO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, а также обеспечивается минимальное значение суммарного поляризационного сопротивления на единицу площади элемента (ASR), общепринятый верхний предел которого составляет 0.1 Ом·см<sup>2</sup> в течение всего времени функционирования батареи ТОТЭ.<sup>255</sup>

Из наиболее часто применяемых защитных покрытий можно отметить проводящие шпинели,<sup>256–261</sup> материалы со структурой перовскита<sup>262–266</sup> и композиты на их основе,<sup>267</sup> а также оксиды химически активных элементов (иттрия, лантана, церия, неодима, гафния и др.).<sup>268–270</sup> Из-за высокой

температуры спекания защитных покрытий на основе данных материалов возникает проблема получения плотной пленки обычными керамическими технологиями, такими как трафаретная печать или нанесение шликеров методом погружения. Поэтому для нанесения покрытий используют преимущественно физические и химические методы — осаждение из газовой фазы, магнетронное и плазменное напыление, импульсное лазерное осаждение, метод золь–гель и электроосаждение.<sup>255</sup> В данном случае метод ЭФО дает такие преимущества, как получение высокоплотных покрытий с хорошей адгезией к покрываемому материалу, быстрота нанесения и дешевизна, а также возможность получения покрытий с контролируемой толщиной и микроструктурой на поверхностях различной формы.

Наибольшее число работ по защитным покрытиям, которые были сформированы методом ЭФО, посвящено шпинелям, соосажденным на Crofer 22 APU. Железосодержащие шпинели характеризуются значениями ТКЛР  $\sim 11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  в интервале температур 25–800°C, близким к таковому для покрываемых сталей (Crofer 22 APU: ТКЛР  $\sim 11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  в том же интервале температур). Значения ТКЛР для Cr-содержащих шпинелей составляют  $7.2\text{--}7.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Шпинели  $(\text{Cu}, \text{Mn})_3\text{O}_4$  и  $(\text{Mn}, \text{Co})_3\text{O}_4$  показали аномальное термическое

расширение, однако именно для них установлены самые высокие значения проводимости ( $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  —  $60 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  при 800°C и  $\text{Cu}_{1.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$  —  $225 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  при 750°C); кроме того, медь может интенсифицировать спекание покрытия.<sup>271</sup> Условия формирования защитных покрытий методом ЭФО, электрические свойства и деградационные характеристики полученных покрытий представлены в табл. 6.

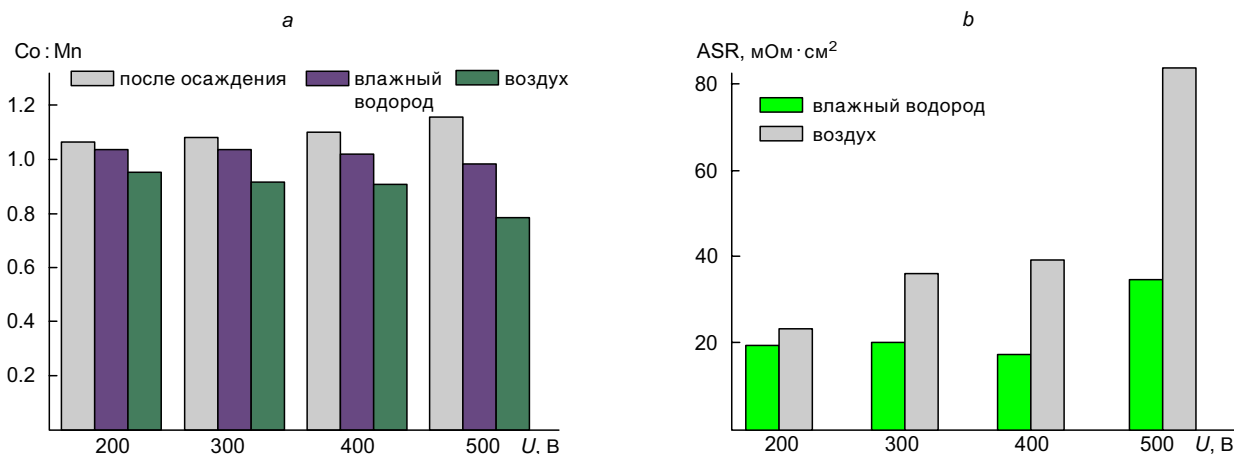
Zhang с соавт.<sup>42</sup> провел систематическое исследование влияния режимов ЭФО и условий термической обработки покрытий на микроструктуру, электрические свойства и долговременную стабильность покрытий  $(\text{Mn}, \text{Co})_3\text{O}_4$ . Показано, что химический состав шпинели (соотношение катионов кобальта и марганца) зависит как от условий осаждения, так и термообработки полученного покрытия (рис. 14,а), и заметно влияет на поляризационные характеристики покрытий. Наименьшие значения поляризационного сопротивления ( $17 \text{ МОм} \cdot \text{см}^2$  при 800°C) были получены для покрытия с соотношением катионов 1 : 1, осажденного при напряжении 400 В с последующим обжигом в атмосфере влажного водорода (рис. 14,б). В целом покрытия, спеченные на воздухе, показали высокие значения поляризационного сопротивления; скорость их деградации составляла  $> 500\%$  за 500 ч (из-за диффузии атомов хрома через покрытие).

**Таблица 6.** Материалы, условия формирования и характеристики защитных слоев токовых коллекторов ТОТЭ.

Защитный слой	Условия формирования <sup>а</sup>	Характеристики	Ссылки
$(\text{Mn}, \text{Co})_3\text{O}_4$ (см. <sup>б</sup> )	$U = 200, 300, 400, 500 \text{ В}$ , $T_s = 800^\circ\text{C}$ (воздух) (1), $T_s = 800^\circ\text{C}$ ( $\text{H}_2 + 3\% \text{ H}_2\text{O}$ ) (2)	$h = 0.56$ (200), $0.59$ (300), $0.68$ (400), $0.81$ (500) мкм; ASR (1) = 24 (200), 32 (300), 40 (400), 83 (500); ASR(2) = 20 (200), 21 (300), 17 (400), 35 (500); $\Delta\text{ASR}(1) > 500\%$ , 500 ч; $\Delta\text{ASR}(2) > 300\%$ , 500	42
LNF	$U = 100 \text{ В}$ , $\tau = 5$ мин, $T_s = 1100^\circ\text{C}$ (воздух)	$h = 7$ мкм, ASR = 4.2; $\Delta\text{ASR} = +1.2$ (за 1000 ч)	44
$\text{MnCo}_2\text{O}_4$ (MC), $\text{MnCo}_{1.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_4$ (MCCu), $\text{MnCo}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_4$ (MCFe)	$U = 35 \text{ В}$ , $\tau = 40\text{--}100$ с, $T_s = 900^\circ\text{C}$ ( $\text{N}_2\text{--}9\% \text{ H}_2$ ) + $800^\circ\text{C}$ (воздух)	$h = 9\text{--}13$ мкм (0.6 мкм интерфейсная пленка $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ); ASR = 15.2 (MC), 16.7 (MCCu), 17.2 (MCFe); $\Delta\text{ASR} = +0.6$ (MC), +1.0 (MCCu), +0.9 (MCFe) (за 1000 ч)	45
$\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$	$U = 50 \text{ В}$ , $\tau = 5$ с–2 мин, $T_s = 800\text{--}1150^\circ\text{C}$ (воздух, Ar)	$h \approx 10\text{--}40$ мкм, ASR (1000°C, воздух) = 20; $\Delta\text{ASR} = +0.51$ (за 1000 ч)	46
$\text{CuMn}_{1.8}\text{O}_4$	$U = 20 \text{ В}$ , $\tau = 10$ мин, $T_s = 1000^\circ\text{C}$ (Ar–2% $\text{H}_2$ ) + $850^\circ\text{C}$ (воздух)	$h = 26$ мкм (1.2 мкм интерфейсная пленка $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ); ASR = 8.9, $\Delta\text{ASR} = +12.9$ (за 400 ч)	47, 199, 200
$\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4 + 0, 5$ мас. % CuO	$U = 50 \text{ В}$ , $\tau = 20$ с, $T_s = 900^\circ\text{C}$ (Ar–4% $\text{H}_2$ ) + $900^\circ\text{C}$ (воздух)	$h = 10\text{--}13$ мкм; ASR = 48 (с медью) 50 ( $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ ); $\Delta\text{ASR} = -36$ ( $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ ), $-38$ (с медью)	197
$(\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5})\text{O}_4/\text{LSM82}$	$U = \text{до } 300 \text{ В}$ , $\tau = 1\text{--}5$ мин, $T_s = 1200^\circ\text{C}$ (Ar)	$h = 5$ мкм/5 мкм; ASR = 62; $\Delta\text{ASR} = -19$ (за 110 ч)	272
$(\text{Mn}, \text{Co})_3\text{O}_4$	$U = 50 \text{ В}$ , $\tau = 60\text{--}240$ с		273
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	$U = 0.75\text{--}2 \text{ МА} \cdot \text{см}^{-2}$ , $\tau = 5\text{--}30$ с, $T_s = 800^\circ\text{C}$ (воздух)	$h = 3\text{--}5$ мкм (10–20 с), после термообработки 100 ч (800°C) на поверхности нет Cr	274
$\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ (American Elements, USA)	$U = 50 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ , $\tau = 20$ с, $T_s = 1000^\circ\text{C}$ (воздух)	$h = 15$ мкм слой Mn–Co, после термообработки $h = 1.5$ мкм слой $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; ASR = +22 (после 5000 ч тестирования); $\Delta\text{ASR} = +1.2$ (за 1000 ч)	275

<sup>а</sup> В скобках указана атмосфера, в которой протекает ЭФО.

<sup>б</sup> Для данного защитного слоя приведены значения ASR ( $\text{МОм} \cdot \text{см}^2$ ) при разных напряжениях (числа в скобках); величина  $\Delta\text{ASR}$  изменение суммарного поляризационного сопротивления в течение всего времени функционирования ТОТЭ по отношению к первоначальному значению — приведена в %; размерность  $\Delta\text{ASR}$  для остальных защитных слоев  $\text{МОм} \cdot \text{см}^2$  за указанное время.



**Рис. 14.** Диаграммы, отражающие изменение отношения катионов кобальта и марганца в составе покрытий на основе шпинели  $(\text{Mn}, \text{Co})_3\text{O}_4$  в зависимости от условий проведения ЭФО ( $U = 200\text{--}500$  В) и термообработки (а), а также их суммарного поляризационного сопротивления на единицу площади при  $800^\circ\text{C}$  на воздухе (б).<sup>42</sup>

В работе<sup>197</sup> показано, что после термообработки в атмосфере аргона ЭФО-покрытия  $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$  были более плотными, чем спеченные на воздухе, однако в них присутствовали следы разложения шпинели (оксиды кобальта и марганца). Поляризационное сопротивление и скорость деградации для покрытия, спеченного на воздухе при  $1000^\circ\text{C}$ , составили 20 и  $0.56$  мОм·см<sup>2</sup> за 1000 ч соответственно. Испытания, длившиеся 5000 ч, продемонстрировали более низкую степень деградации ЭФО-покрытий по сравнению с покрытиями, полученными методами термического испарения и напыления.<sup>275</sup> Следует отметить, что созданные покрытия проявляли более высокую химическую стойкость к высокотемпературным стеклам на основе  $\text{SiO}_2$ , в то время как покрытия, полученные электроосаждением и шликерным методом, разрушались в течение 500 ч из-за взаимодействия со стеклами.<sup>197</sup> В исследовании<sup>46</sup> по совместному осаждению  $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$  и  $\text{CuO}$  особо выраженного влияния меди на поляризационные характеристики покрытия не обнаружено. Поляризационное сопротивление всех испытуемых покрытий резко снижалось при долговременной термообработке при температуре  $800^\circ\text{C}$  и через 1000 ч испытаний достигло  $\sim 10$  мОм·см<sup>2</sup>.

Talic с соавт.<sup>45</sup> проведены сравнительные исследования покрытий  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnCo}_{1.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_4$  и  $\text{MnCo}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_4$ , полученных методом ЭФО из суспензии на основе смеси изопропилового и этилового спиртов (50 : 50). Осаждение длилось от 40 до 100 с при приложенном напряжении 35 В; спекание покрытий проводили при  $900^\circ\text{C}$  в атмосфере  $\text{N}_2 + 9\%$   $\text{H}_2$  с последующим окислительным обжигом на воздухе при  $800^\circ\text{C}$ . Старение покрытий изучали на воздухе в течение 2000 ч при  $800^\circ\text{C}$ , затем образцы подвергали 30 термоциклам ( $800\text{--}100^\circ\text{C}$ ) и испытывали в течение следующих 2000 ч. Значения поляризационного сопротивления при  $800^\circ\text{C}$  для образцов сравнения — стали Crofer 22 APU без покрытия ( $53$  мОм·см<sup>2</sup>) и LSM ( $27$  мОм·см<sup>2</sup>) — значительно превышали значения, полученные для испытуемых образцов покрытий (см. табл. 6). Для Crofer 22 APU скорость старения поляризационных характеристик ( $3.6$  мОм·см<sup>2</sup> за 1000 ч) была также больше в 3–6 раз, чем у испытуемых образцов. Состав  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  в данной работе признан лучшим по всем характеристикам (ASR:  $15.2$  мОм·см<sup>2</sup>, скорость старения  $+0.6$  мОм·см<sup>2</sup> за 1000 ч).

Свойства защитных ЭФО-покрытий на основе шпинелей  $(\text{Cu}, \text{Mn})_3\text{O}_4$  исследованы в работах<sup>47, 199, 200</sup>. Учитывая, что, несмотря на высокую проводимость ( $130$  См·см<sup>-1</sup> при  $800^\circ\text{C}$ ), шпинель состава  $\text{Cu}_{1.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$  нестабильна и разлагается при термической обработке при  $850^\circ\text{C}$  с образованием  $\text{CuO}$  и  $\text{MnO}$  на покрываемой поверхности, для ЭФО защитных покрытий на Crofer 22 Н авторы использовали шпинель с пониженным содержанием меди —  $\text{CuMn}_{1.8}\text{O}_4$  ( $120$  См·см<sup>-1</sup> при  $800^\circ\text{C}$ ).<sup>47</sup> Тестирование единичных ТОТЭ при постоянной плотности тока  $0.5$  А·см<sup>-2</sup> в течение 12 сут при  $800^\circ\text{C}$  в контакте с сетками на основе Crofer 22 Н без покрытия, с покрытием коммерческой шпинелью  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  или  $\text{CuMn}_{1.8}\text{O}_4$  показало отсутствие деградации потенциала ячейки в последнем случае из-за высокой поглощающей способности дефицитной шпинели (1 моль  $\text{CuMn}_{1.8}\text{O}_4$  способен геттерировать 1.83 моля  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).<sup>199</sup>

Liú с соавт.<sup>276</sup> показано, что электропроводность шпинели  $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$  резко уменьшается при взаимодействии с  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с образованием  $\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{Co}_{1.5-0.5x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  (от 60 при  $x = 0$  до  $0.007$  См·см<sup>-1</sup> при  $x = 0.2$ ). Для увеличения проводимости защитного покрытия методом ЭФО получены двухслойные покрытия  $(\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5})\text{O}_4/\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (LSM).<sup>277</sup> Спекание покрытий проводили при температуре  $1200^\circ\text{C}$ , затем обрабатывали в аргоне. Поляризационное сопротивление двухслойных покрытий показало хорошую стабильность при испытаниях на воздухе ( $62$  мОм·см<sup>2</sup> при  $800^\circ\text{C}$ ). При испытаниях в атмосфере аргона поляризационное сопротивление уменьшалось до  $42$  мОм·см<sup>2</sup> за первые 110 ч испытаний, а затем оставалось практически постоянным. Покрытие демонстрировало полупроводниковый тип проводимости, определяемый наличием перовскитного слоя LSM.

В целом использование для защитных покрытий перовскитов с высокой проводимостью р-типа весьма распространено. Наряду с манганитами лантана–стронция часто используют хромиты, кобальтиты и ферриты.<sup>255, 262–266, 278–281</sup> Магнетронное напыление — наиболее часто применяемый метод нанесения перовскитных покрытий.<sup>255</sup> На наш взгляд, применение метода ЭФО в данном случае также может быть весьма перспективно. В работе Waluyo с соавт.<sup>44</sup> исследовано нанесение методом ЭФО защитного покрытия на основе перовскита LNF, получены более низкое значение ASR по сравнению со шпинельными

покрытиями ( $4.2 \text{ мОм} \cdot \text{см}^2$  при  $800^\circ\text{C}$ ) и приемлемая скорость деградации ( $+1.2 \text{ мОм} \cdot \text{см}^2$  за 1000 ч).

Другим перспективным направлением является модифицирование поверхности сталей путем нанесения тонких пленок наноразмерных оксидов редкоземельных элементов, активно взаимодействующих с хромом в составе токопроводов. В результате такого модифицирования повышается коррозионная стойкость и улучшаются электрические свойства поверхности. Так, нанесение оксида  $\text{La}_2\text{O}_3$  или  $\text{Y}_2\text{O}_3$  позволило уменьшить значения ASR для Crofer 22 APU до  $0.180$  или  $0.160 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$  соответственно.<sup>282</sup> Данный метод реализуется в основном с применением эпитаксии из газовой фазы на основе металлоорганических соединений. Отмечено,<sup>255, 278</sup> что покрытия, как правило, очень тонкие ( $<0.2 \text{ мкм}$ ) и пористые и не обеспечивают полную защиту от диффузии хрома из стали к поверхности оксидов РЗЭ, а следовательно, не предотвращают испарение летучих оксидов хрома с поверхности и последующее отравление катодов. Применение метода ЭФО могло бы не только упростить и удешевить технологию нанесения такого рода защитных покрытий, но и увеличить их плотность и адгезивные свойства. Данная область применения ЭФО пока не разработана, однако может стать перспективной в ближайшее время.

## 5. Заключение

В настоящем обзоре представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований в области применения метода ЭФО для формирования функциональных элементов ТОТЭ. Рассмотрены тенденции развития теоретических моделей различного пространственного масштаба — от феноменологических моделей с описанием макроскопических процессов переноса сплошной среды до моделей с описанием процессов на микрокопическом уровне с явным учетом согласованного движения и взаимодействия частиц между собой и с электродами, а также изменения ДЭС, распределения ионов, влияния потока жидкой среды. Современные модели качественно описывают отдельные аспекты возникающих эффектов. Например, феноменологическая модель Саркара дает возможность проследить влияние изменения концентрации суспензии на кинетику осаждения, а численные модели динамики частиц позволяют определить влияние условий осаждения на образующийся осадок. Теоретический анализ работ показал специфические особенности ЭФО внутри пористых структур. Необходимо комплексное моделирование процессов, протекающих при ЭФО. Это позволит расширить область применения теоретических моделей в реальных условиях эксперимента, когда существенна роль нестационарных эффектов и пространственного изменения как макроскопических параметров, так и процессов на микроуровне (изменения ДЭС, взаимодействия частиц между собой и со слоем осадка). Развитие исследований в данном направлении позволит обобщить имеющийся массив экспериментальных данных, в том числе по кинетике, процессам переноса, механизму осаждения, по структуре и плотности получаемых покрытий в заданных экспериментальных условиях. В связи с этим мы считаем актуальным дальнейшее развитие экспериментальных исследований и методов моделирования ЭФО.

С точки зрения результатов экспериментальных работ в области применения ЭФО в технологии ТОТЭ, можно выделить следующие ключевые проблемы, с которыми сталкиваются исследователи:

— для обеспечения устойчивости суспензии и адгезии покрытия часто требуется применение органических диспер-

сантов, зарядовых агентов, связующих, что влияет на качество покрытия;

— затруднено получение пленки без трещин толщиной  $5–10 \text{ мкм}$  после спекания в один цикл; возникает необходимость применения циклического ЭФО для залечивания пор и дефектов;

— развитие и адаптация метода ЭФО для формирования несущих элементов ТОТЭ, например электродов с регулируемой пористостью, а также формирования электродов-компаков;

— при ЭФО на непроводящие анодные подложки необходимо обеспечить открытую пористость спеченного материала либо проводить осаждение на неспеченный материал с графитовым наполнителем для создания проводимости подложки; при осаждении на графитовый или иной проводящий подслон не всегда обеспечивается необходимая адгезия покрытия, поэтому актуален поиск новых технологических решений при осаждении на непроводящие анодные подложки;

— необходима проработка материаловедческого аспекта развития ТОТЭ — разработка новых катодных материалов, проявляющих низкую спекаемость наряду с хорошими электрохимическими свойствами;

— представляет интерес осаждение проводящих материалов, например электродных, на поверхность подложек и учет нелинейных эффектов;

— перспективное направление — формирование полной структуры микротрубчатых элементов методом ЭФО за короткое время с одновременным спеканием слоев;

— развитие метода ЭФО для создания защитных покрытий токопроводов ТОТЭ на основе высокопроводящих шпинелей, перовскитных материалов и пленок оксидов реактивных элементов, получение композитных и многослойных защитных покрытий.

Обзор подготовлен в рамках государственного задания ИЭФ УрО РАН и тематики по развитию ТОТЭ-технологии в ИВТЭ УрО РАН. Авторы благодарны Правительству РФ за поддержку их работы (контракт №02.А03.21.0006, Акт 211).

Рис. 1–4 сделаны авторами обзора на основании данных публикаций, ссылки на которые указаны в подрисночных подписях. Рис. 5, b заимствован с онлайн-страницы открытого доступа <https://www.mtm.kuleuven.be/Onderzoek/Ceramics/old-info/EPD>, ссылка указана. Рис. 7 заимствован из онлайн-журнала открытого доступа (INTECH Open Science), ссылка указана. Данные для рис. 11, a, 13 (a–c) взяты из журналов Open Access, ссылки указаны. Рис. 5, a, 6, 10, 11, b, 12 и 14 публикуются с разрешения издательства Elsevier, рис. 8 публикуется с разрешения издательства Wiley, рис. 9, a–d публикуется с разрешения издательства Springer Nature.

## Литература

1. A.F.Ghoniem. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **37**, 15 (2011)
2. L.Proskuryakova, S.Filippov. *Energy Proc.*, **75**, 2798 (2015)
3. J.Kartite, M.Cherkaoui. *Energy Proc.*, **157**, 232 (2019)
4. C.Haynes. *J. Power Sources*, **92**, 199 (2001)
5. L.Giorgi, F.Leccese. *Open Fuel Cells J.*, **6**, 1 (2013)
6. P.Connor. *Solid Oxide Fuels Cells: Facts and Figures*. (Ed. P.Connor). Springer, London, 2013. P. 229
7. A.Choudhury, H.Chandra, A.Arora. *Renew. Sust. Energy Rev.*, **20**, 430 (2013)
8. Z.Gao, L.V.Mogni, E.C.Miller, J.G.Railsback, S.A.Barnett. *Energy Environ. Sci.*, **9**, 1602 (2016)

9. S.J.Cooper, N.P.Brandon. In *Solid Oxide Fuel Cell Lifetime and Reliability. Critical Challenges in Fuel Cells*. (Eds N.P.Brandon, E.Ruiz-Trejo, P.Boldrin). Academic Press; Elsevier, London, 2017. P. 234
10. F.Ramadhani, M.A.Hussain, H.Mokhlis, S.Hajimolana. *Renew. Sust. Energy Rev.*, **76**, 460 (2017)
11. B.Singh, S.Ghosh, S.Aich, B.Roy. *J. Power Sources*, **339**, 103 (2017)
12. L.S.Mahmud, A.Muchtar, M.R.Somalu. *Renew. Sust. Energy Rev.*, **72**, 105 (2017)
13. B.Timurkutluk, C.Timurkutluk, M.D.Mat, Y.Kaplan. *Renew. Sust. Energy Rev.*, **56**, 1101 (2016)
14. N.Kochetova, I.Animitsa, D.Medvedev, A.Demin, P.Tsiakaras. *RSC Adv.*, **6**, 73222 (2016)
15. R.Pelosato, G.Cordano, D.Stucchi, C.Cristiani, G.Dotelli. *J. Power Sources*, **298**, 46 (2015)
16. S.Ya.Istomin, E.V.Antipov. *Russ. Chem. Rev.*, **82**, 686 (2013) [Успехи химии, **82**, 686 (2013)]
17. P.S.S.Shaikh, A.Muchtar, M.R.Somalu. *Renew. Sust. Energy Rev.*, **51**, 1 (2015)
18. A.Sinha, D.N.Miller, J.T.S.Irvine. *J. Mater. Chem. A*, **4**, 1111 (2016)
19. J.Wu, X.Liu. *J. Mater. Sci. Technol.*, **26**, 293 (2010)
20. M.E.Chelmehsara, J.Mahmoudimehr. *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**, 15521 (2018)
21. J.Will, A.Mitterdorfer, C.Kleinlogel, D.Perednis, L.J.Gauckler. *Solid State Ionics*, **131**, 79 (2000)
22. Л.А.Дунюшкина. В кн. *Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов*. УрО РАН, Екатеринбург, 2015. С. 126
23. J.W.Kim, D.Y.Jang, M.Kim, H.J.Choi, J.H.Shim. *J. Power Sources*, **301**, 72 (2016)
24. J.Quan, Z.Zhu, G.Jiang, W.Liu. *J. Power Sources*, **246**, 556 (2014)
25. D.Chen, C.Chen, Y.Gao, Z.Chang, Z.Shao, F.Ciucci. *J. Power Sources*, **295**, 117 (2015)
26. D.Virbukas, M.Sriubas, G.Laukaitis. *Solid State Ionics*, **302**, 107 (2017)
27. P.Arunkumar, U.Aarthi, M.Sribalaji, B.Mukherjee, A.K.Keshri, W.H.Tanveer, S.W.Cha, K.S.Babu. *J. Alloys Compd.*, **765**, 418 (2018)
28. Y.X.Liu, S.F.Wang, Y.F.Hsu, C.H.Wang. *J. Power Sources*, **381**, 101 (2018)
29. J.Fondard, A.Billard, G.Bertrand, P.Briois. *Vacuum*, **152**, 97 (2018)
30. S.H.Lee, S.P.Woo, N.Kakati, D.-J. Kim, Y.S.Yoon. *Energies*, **11**, 3122 (2018)
31. L.Besra, M.Liu. *Prog. Mater. Sci.*, **52**, 1 (2007)
32. I.Corni, M.P.Ryan, A.R.Boccaccini. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 1353 (2008)
33. Z.Xu, G.Rajaram, J.Sankar, D.Pai. *Fuel Cells Bull.*, **12** (2007)
34. S.Chauoon, M.Meepho, N.Chuankrerkkul, S.Chaiansutcharit, R.Pornprasertsuk. *Thin Solid Films*, **660**, 741 (2018)
35. S.M.Majhi, S.K.Behura, S.Bhattacharjee, B.P.Singh, T.K.Chogdar, N.M.Gokhale, L.Besra. *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 14930 (2011)
36. S.T.Arana, K.S.Rajam. *Mater. Chem. Phys.*, **111**, 131 (2008)
37. D.Das, B.Bagchi, R.N.Basu. *J. Alloys Compd.*, **693**, 1220 (2017)
38. I.Aznam, J.C.W.Mah, A.Muchtar, M.R.Somalu, M.J.Ghazali. *Zhejiang Univ.-Sci. A: Appl. Phys. Eng.*, **19**, 811 (2018)
39. F.A.Yu, C.C.Wu, T.H.Yeh, J.S.Cherng. *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**, 14072 (2015)
40. S.H.Lee, K.T.Lee. *J. Ceram. Proc. Res.*, **18**, 580 (2017)
41. S.H.Lee, K.T.Lee. *J. Ceram. Proc. Res.*, **18**, 854 (2017)
42. H.Zhang, Z.Zhan, X.Liu. *J. Power Sources*, **196**, 8041 (2011)
43. M.Mirzaei, A.Simchi, M.A.Faghihi Sani, A.Yazdanyar. *Ceram. Int.*, **42**, 6648 (2016)
44. N.S.Waluyo, R.H.Song, S.B.Lee, T.H.Lim, S.J.Park, J.W.Lee. *J. Electrochem. Soc.*, **163**, F1245 (2016)
45. B.Talic, S.Molin, K.Wiik, P.V.Hendriksen, H.Lein. *J. Power Sources*, **372**, 145 (2017)
46. F.Smeacetto, A.D.Miranda, S.C.Polo, S.Molin, D.Boccaccini, M.Salvo, A.R.Boccaccini. *J. Power Sources*, **280**, 379 (2015)
47. Z.Sun, R.Wang, A.Y.Nikiforov, S.Gopalan, U.B.Pal, S.N.Basu. *J. Power Sources*, **378**, 125 (2018)
48. M.Zarabian, A.Y.Yar, S.Vafaeezhad, M.A.Faghihi Sani, A.Simchi. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **33**, 1815 (2013)
49. M.Matsuda, M.Hashimoto, C.Matsunaga, T.S.Suzuki, Y.Sakka, T.Uchikoshi. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **36**, 4077 (2016)
50. N.A.Baharuddin, A.Muchtar, M.R.Somalu, A.Sam, A.H.Rahman. *Ceramics-Silikáty*, **60** (2), 115 (2016)
51. N.A.Baharuddin, A.Muchtar, M.R.Somalu, A.B.Sulong, H.Abdullah. *Sains Malaysia*, **45**(3), 459 (2016)
52. Y.Itagaki, J.Cui, N.Ito, H.Aono, H.Yahiro. *ECS Trans*, **85**, 779 (2018)
53. J.S.Cherng, M.Y.Ho, T.H.Yeh, W.H.Chen. *Ceram. Int.*, **38** (S1), S477 (2012)
54. E.G.Kalinina, E.Y.Pikalova, A.A.Kolchugin, S.M.Pikalov, A.S.Kaigorodov. *Solid State Ionics*, **302**, 126 (2017)
55. D.Das, R.Basu. *Mater. Res. Bull.*, **48**, 3254 (2013)
56. S.S.Dukhin, B.V.Derjaguin. In *Surface and Colloid Sciences. Vol. 7*. (Ed. E.Matijevich). Wiley-Interscience, New York, 1974. P. 335
57. O.O.Van der Biest, L.J.Vandeperre. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **29**, 327 (1999)
58. O.Stern. *Z. Electrochem.*, **30**, 508 (1924)
59. D.C.Grahame. *Chem. Rev.*, **41**, 441 (1947)
60. O'M.Bockris, M.A.V.Devanathan, K.Mueller. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **274**, 55 (1963)
61. V.S.Krylov. *Electrochim. Acta*, **9**, 1247 (1964)
62. С.С.Духин, Б.В.Дерягин. *Электрофорез*. Наука, Москва, 1975, С. 248
63. *Двойной слой и электродная кинетика*. Наука, Москва, 1981
64. С.С.Духин. *Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем*. Наукова Думка, Киев, 1975
65. B.V.Deryaguin, L.D.Landau. *Acta Physicochim. USSR*, **14**, 633 (1941)
66. E.J.W.Verwey, J.Th.G.Overbeek. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier, Amsterdam, 1948. P. 205
67. K.S.Birdi. In *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*. (4th Edn). (Ed. K.S.Birdi). CRC Press, Boca Raton, 2015. P. 708
68. J.H.Dickerson, A.R.Boccaccini. *Electrophoretic Deposition of Nanomaterials*. Springer Science Business Media, LLC, 2012. P. 376
69. R.J.Hunter. In *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications. Colloid Science. Vol. 2*. (3rd Edn). (Eds R.H.Ottewill, R.L.Rowell). Academic Press, London, 1981. P. 391
70. D.C.Henry. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **133**, 106 (1931)
71. R.W.O'Brien, L.R.White. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **74**, 1607 (1978)
72. A.S.Dukhin, P.J.Goetz, T.H.Wines, P.Somasundaran. *Colloids Surf., A*, **173**, 127 (2000)
73. R.W.O'Brien. *J. Fluid. Mech.*, **190**, 71 (1988)
74. R.W.O'Brien, B.R.Midmore, A.Lamb, R.J.Hunter. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **90**, 301 (1990)
75. *Межгосударственный стандарт ГОСТ ISO 13099-2-2016. Государственная система обеспечения единства измерений. Методы определения дзета-потенциала. Часть 2. Оптические методы*. Стандартинформ, Москва, 2016
76. H.E.Albrecht, M.Borys, Damasche, C.Tropea. *Laser Doppler and Phase Doppler Measurement Techniques*. Springer-Verlag, New York, 2003
77. S.Bhattacharjee. *J. Control. Release*, **235**, 337 (2016)
78. C.Felix, A.Yaroshchuk, S.Pasupathi, B.G.Pollet, M.P.Bondarenko, V.I.Kovalchuk, E.K.Zholkovskiy. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **211**, 77 (2014)

79. Межгосударственный стандарт ГОСТ 8.653.1-2016. Государственная система обеспечения единства измерений. Методы определения дзета-потенциала. Часть 1. Электрокинетические методы. Стандартинформ, Москва, 2016
80. P.Sarkar, P.S.Nicholson. *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 1987 (1996)
81. H.C.Hamaker, E.J.W.Verwey. *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 180 (1940)
82. H.Koelmans. *Philips Res. Rep.*, **10**, 161 (1955)
83. F.Grillon, D.Fayeulle, M.Jeandin. *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**, 272 (1992)
84. H.Hadraba, D.Drdlik, Z.Chlup, K.Maca, I.Dlouhy. *Key Eng. Mater.*, **507**, 209 (2012)
85. B.Ferrari, R.Moreno. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 1069 (2010)
86. P.M.Biesheuvel, H.Verweij. *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 1451 (1999)
87. M.Gonzalez-Cuena, P.M.Biesheuvel, H.Verweij. *AIChE J.*, **46**, 626 (2000)
88. B.Ferrari, R.Moreno, J.A.Cuesta. *Key Eng. Mater.*, **314**, 175 (2006)
89. O.Van der Biest, S.Put, G.Anne, J.Vleugels. *J. Mater. Sci.*, **39**, 779 (2004)
90. L.Stappers, L.Zhang, O.Van der Biest, J.Fransaer. *J. Colloid Interface Sci.*, **328**, 436 (2008)
91. L.Stappers, L.Zhang, O.Van der Biest, J.Fransaer. *Key Eng. Mater.*, **412**, 9 (2009)
92. A.J.Pascall, K.T.Sullivan, J.D.Kuntz. *J. Phys. Chem. B*, **117**, 1702 (2013)
93. J.S.Park, D.Saintillan. *Key Eng. Mater.*, **507**, 47 (2012)
94. Yu.L.Klimontovich. *Phys. Uspekhi*, **37**, 737 (1994) [Успехи физ. наук, **164**, 811 (1994)]
95. B.Giera, L.A.Zepeda-Ruiz, A.J.Pascall, J.D.Kuntz, C.M.Spadaccini, T.H.Weisgraber. *J. Electrochem. Soc.*, **162**, D3030 (2015)
96. B.Giera, L.A.Zepeda-Ruiz, A.J.Pascall, T.H.Weisgraber. *Langmuir*, **33**, 652 (2017)
97. D.Bartuschata, U.Rude. *J. Comput. Sci.*, **27**, 147 (2018)
98. R.Mayén-Mondragón, G.Falk, R.Clasen, R.Moreno. *J. Am. Ceram. Soc.*, **95**, 593 (2011)
99. R.Mayén-Mondragón, J.Genesca-Llongueras. *ECS Trans.*, **76** (1), 53 (2017)
100. FlexPDE, PDE Solutions, <http://www.pdesolutions.com> (дата доступа 06.09.2019)
101. M.Z.Bazant, T.M.Squires. *Curr. Opin. Colloid. Interface Sci.*, **15**, 203 (2010)
102. Y.Daghighi; D.Li. *Microfluid Nanofluid*, **9**, 593 (2010)
103. A.V.Delgado, F.González-Caballero, R.J.Hunter, L.K.Koopal, J.Lykema. *J. Colloid. Interface Sci.*, **309**, 194 (2007)
104. O.Schnitzer, E.Yariv. *Phys. Fluids*, **26**, 122002 (2014)
105. <https://www.mtm.kuleuven.be/Onderzoek/Ceramics/old-info/EPD> (дата доступа 06.09.2019)
106. I.Zhitomirsky. *Adv. Colloid Interface*, **97**, 279 (2002)
107. J.Wu, Y.Jiang, C.Johnson, X.Liu. *J. Power Sources*, **177**, 376 (2008)
108. N.V.Demeneva, S.I.Bredikhin. *Russ. J. Electrochem.*, **50**, 725 (2014) [Электрохимия, **50**, 808 (2014)]
109. W.Lee, J.U.Lee, H.-J.Cha, J.-H.Byun. *RSC Adv.*, **3**, 25609 (2013)
110. E.G.Kalinina, E.Yu.Pikalova, A.V.Menshikova, I.V.Nikolaenko. *Solid State Ionics*, **288**, 110 (2016)
111. A.Panigrahi, L.Besra, B.P.Singh, S.P.Sinha, S.Bhattacharjee. *Adv. Powder Technol.*, **22**, 570 (2011)
112. C.Fleckenstein, C.Mochales, S.Frank, F.Kochbeck, R.Zehbe, C.Fleck, W.D.Mueller. *Adv. Appl. Ceram.*, **113** (1), 35 (2013)
113. C.Mochales, S.Frank, R.Zehbe, T.Traykova, C.Fleckenstein, A.Maerten, C.Fleck, W.D.Mueller. *Phys. Chem. B*, **117**, 1694 (2012)
114. R.Zehbe, C.Mochales, D.Radzik, W.-D.Müller, C.Fleck. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **36**, 357 (2016)
115. R.N.Basu, C.A.Randall, M.J.Mayo. *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 33 (2001)
116. J.Tabellion, R.Clasen. *J. Mater. Sci.*, **39**, 803 (2004)
117. S.-M.Yu, K.-T.Lee. *J. Korean Ceram. Proc. Soc.*, **52**, 315 (2015)
118. S.-M.Yu, K.-T.Lee. *J. Ceram. Proc. Res.*, **17**, 290 (2016)
119. G.Falk, K.Klein, C.Rivinius. *Online Chapter 1: Oxide Ceramic Functional Thin Layer Processing by Thermal and Laser Sintering of Green Layers* by INTECH open science, 2013; <https://www.intechopen.com/books/sintering-applications/oxide-ceramic-functional-thin-layer-processing-by-thermal-and-laser-sintering-of-green-layers> (дата доступа 06.09.2019)
120. M.Ammam. *RSC Adv.*, **2**, 7633 (2012)
121. A.Chávez-Valdez, A.R.Baccaccini. *Electrochem. Acta*, **65**, 70 (2012)
122. B.Neirinck, O.Van der Biest, J.Vleugels. *J. Phys. Chem. B*, **117**, 1516 (2013)
123. L.Besra, T.Uchikoshi, T.S.Suzuki, Y.Sakka. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**, 1837 (2009)
124. B.Neirinck, J.Fransaer, O.Van der Biest, J.Vleugels. *Electrochem. Commun.*, **11**, 57 (2011)
125. O.E.Oskouyi, M.Shahmiri, A.Maghsounipour, M.Hasheminasari. *J. Alloys Compd.*, **785**, 220 (2019)
126. E.G.Kalinina, E.Yu.Pikalova, A.P.Safronov. *Russ. J. Appl. Chem.*, **90**, 701 (2017) [Журн. прикл. химии, **90**, 564 (2017)]
127. E.G.Kalinina, E.Yu.Pikalova, V.D.Zhuravlev, S.V.Scherbinin, A.P.Safronov. *Russ. J. Appl. Chem.*, **90**, 862 (2017) [Журн. прикл. химии, **90**, 705 (2017)]
128. B.Ferrari, R.Moreno. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2987 (2000)
129. H.Negishi, K.Yamaji, N.Sakai, T.Horita, H.Yanagishita, H.Yokokawa. *J. Mater. Sci.*, **39**, 833 (2004)
130. E.G.Kalinina, O.M.Samatov, A.P.Safronov. *Inorg. Mater.*, **52**, 858 (2016) [Георг. материалы, **52**, 922 (2016)]
131. D.Das, R.N.Basu. *J. Alloys Compd.*, **729**, 71 (2017)
132. E.G.Kalinina, A.A.Efimov, A.P.Safronov. *Thin Solid Films*, **612**, 66 (2016)
133. T.Uchikoshi, K.Ozawa, B.D.Hatton, Y.Sakka. *J. Mater. Res.*, **16**, 321 (2001)
134. J.S.Cherng, J.R.Sau, C.C.Chung. *J. Solid State Electrochem.*, **12**, 925 (2008)
135. T.Talebi, B.Raissi, A.Maghsoudipour. *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 9434 (2010)
136. T.Ishihara, K.Sato, Y.Takita. *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 913 (1996)
137. Y.Fukada, N.Nagarajan, W.Mekky. *J. Mater. Sci.*, **39**, 787 (2004)
138. *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. (Ed. L.Paquette). Wiley, New York, 2004
139. S.Panigrahi, S.Bhattacharjee, L.Besra, B.P.Singh, S.P.Sinha. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 1097 (2010)
140. M.J.López-Robledo, J.Silva-Treviño, T.Molina, R.Moreno. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **33**, 297 (2013)
141. Patent US 7683098 (2010)
142. S.Chibowski, M.Wisniewska, T.Urban. *Adsorption*, **16**, 321 (2010)
143. S.Bonnas, J.Tabellion, J.Hausselt. *Key Eng. Mater.*, **314**, 69 (2006)
144. J.A.Lewis. *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 2341 (2000)
145. H.Xu, I.P.Shapiro, P.Xiao. *Key Eng. Mater.*, **412**, 165 (2009)
146. S.H.Amirnordin, H.A.Rahman, H.Z.Abdullah, H.Taib. *Adv. Mater. Res.*, **488–489**, 1358 (2012)
147. P.Sarkar, X.Huang. *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1055 (1993)
148. D.A.H.Hanaor, M.Michelazzi, C.Leonelli, C.C.Sorrell. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**, 235 (2012)
149. H.Xu, I.P.Shapiro, P.Xiao. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 1105 (2010)
150. H.Ichiboshi, K.Myoujin, N.Kodera, T.Ogihara. *Key Eng. Mater.*, **566**, 137 (2013)
151. J.Will, M.K.M.Hruschka, L.Gubler, L.J.Gauckler. *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 328 (2001)
152. I.N.Sora, R.Pelosato, A.Simone, L.Montanaro, F.Maglia, G.Chiodelli. *Solid State Ionics*, **177**, 1985 (2006)
153. I.Krkluš, Z.Branković, K.Duriš, V.Vukotić, G.Branković, S.Bernik. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **5**, 548 (2008)
154. E.G.Kalinina, A.P.Safronov, Yu.A.Kotov. *Russ. J. Electrochem.*, **47**, 671 (2011) [Электрохимия, **47**, 771 (2011)]

155. L.Hui, P.Xueman, X.Mingxia, X.Tingxian. *Mater. Sci. Eng. A*, **465** (1–2), 13 (2007)
156. E.Jothinathan, O.Van der Biest, J.Vleugels. *Adv. Appl. Ceram.*, **111**, 459 (2012)
157. I.Zhitomirsky, A.Petric. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 2055 (2000)
158. C.Szepanski, J.Grobe-Brauckmann, C.Argiris. *Key Eng. Mater.*, **412**, 209 (2009)
159. F.Chen, M.Liu. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 127 (2001)
160. Y.Sakka, T.Uchikoshi. *KONA Powder Part. J.*, **28**, 74 (2010)
161. M.J.Santillán, A.Caneiro, N.Quaranta, A.R.Boccaccini. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29** 1125 (2009)
162. G.Suarez, N.T.K.Nguyen, N.M.Rendtorff, Y.Sakka, T.Uchikoshi. *Ceram. Int.*, **42**, 19283 (2016)
163. L.Fan, B.Zhu, P.-C.Su, C.He. *Nano Energy*, **45**, 148 (2018)
164. J.Choi, Y.Jung, J.Kim, D.Shin. *Ceram. Int.*, **39**, S663 (2013)
165. Yu.A.Kotov, V.V.Osipov, M.G.Ivanov, O.M.Samatov, V.V.Platonov, E.I.Azarkevich, A.M.Murzakaev, A.I.Medvedev. *Techn. Phys.*, **47**, 1420 (2002)
166. M.Ivanov, Yu.Kotov, V.Lisenkov, V.Osipov, V.Platonov, V.Solomonov. *Adv. Sci. Technol.*, **45**, 291 (2006)
167. V.V.Osipov, Yu.A.Kotov, M.G.Ivanov, O.M.Samatov, V.V.Lisenkov, V.V.Platonov, A.M.Murzakaev, A.I.Medvedev, E.I.Azarkevich. *Laser Phys.*, **16**, 116 (2006)
168. A.P.Safronov, E.G.Kalinina, T.A.Smirnova, D.V.Leiman, A.V.Bagazeev. *Russ. J. Phys. Chem. A*, **84**, 2122 (2010) [*Журн. физ. химии*, **84**, 2319 (2010)]
169. E.G.Kalinina, N.A.Lyutyagina, D.V.Leiman, A.P.Safronov. *Nanotechnol. Russ.*, **9** (5–6), 274 (2014) [*Рос. нанотехнол.*, **9** (5–6), 42 (2014)]
170. Y.Itagaki, Y.Yamamoto, H.Aono, H.Yahiro. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **125**, 528 (2017)
171. A.R.Studart, E.Amstad, L.J.Gauckler. *Langmuir*, **23**, 1081 (2007)
172. I.Zhitomirsky, A.Petric. *Mater. Lett.*, **46**, 1 (2000)
173. K.Raju, D.-H.Yoon. *Mater. Lett.*, **110**, 188 (2013)
174. L.Jia, Z.Lü, X.Huang, Z.Liu, K.Chen, X.Sha, G.Li, W.Su. *J. Alloys Compd.*, **424**, 299 (2006)
175. K.Kobayashi, I.Takahashi, M.Shiono, M.Dokiya. *Solid State Ionics*, **152–153**, 591 (2002)
176. K.Yamaji, H.Kishimoto, Y.Xiong, T.Horita, N.Sakai, H.Yokokawa. *Solid State Ionics*, **175**, 165 (2004)
177. S.Nakayama, M.Miyayama. *Key Eng. Mater.*, **350**, 175 (2007)
178. D.R.Ou, T.Mori, F.Ye, M.Miyayama, S.Nakayama, J.Zou. *J. Electrochem. Soc.*, **156**, B825 (2009)
179. M.-Y.Cheng, C.-Y.Shiau, P.-H.Liu, J.-C.Chang. *J. Solid State Electrochem.*, **15**, 773 (2011)
180. F.Bozza, R.Polini, E.Traversa. *Fuel Cells*, **8**, 344 (2008)
181. K.Z.Fung, T.Y.Chen. *Solid State Ionics*, **188**, 64 (2011)
182. E.D.Bartolomeo, M.Zunic, L.Chevallier, A.D'Epifanio, S.Licoccia, E.Traversa. *ECS Trans.*, **25**, 577 (2009)
183. M.Zunic, L.Chevallier, E.D.Bartolomeo, A.D'Epifanio, S.Licoccia, E.Traversa. *Fuel Cells*, **11**, 165 (2011)
184. C.Argiris, J.Grosse-Brauckmann, G.Sourkouni, G.Taillades, J.Roziere. *Key Eng. Mater.*, **412**, 125 (2009)
185. B.Choudhary, S.Anwar, L.Besra, S.Anwar. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **16**, 1022 (2019)
186. F.Bozza, N.Bonanos. *Solid State Ionics*, **213**, 98 (2012)
187. E.G.Kalinina, E.Yu.Pikalova, A.P.Safronov. *Inorg. Mater.*, **53**, 987 (2017) [*Георг. матер.*, **53**, 1008 (2017)]
188. M.Asamoto, H.Yamaura, H.Yahiro. *J. Power Sources*, **196**, 1136 (2011)
189. Y.Itagaki, F.Matsubara, M.Asamoto, H.Yamaura, H.Yahiro, Y.Sadaoka. *ECS Trans.*, **7**, 1319 (2007)
190. Y.Itagaki, S.Watanabe, T.Yamaji, M.Asamoto, H.Yahiro, Y.Sadaoka. *J. Power Sources*, **214**, 153 (2012)
191. M.J.Santillan, A.Caneiro, F.C.Lovey, N.Quaranta, A.R.Boccaccini. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **7** (1), 30 (2010)
192. Y.Itagaki, K.Shinohara, S.Yamaguchi, H.Yahiro. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **123**, 235 (2015)
193. M.Asamoto, S.Miyake, Y.Itagaki, Y.Sadaoka, H.Yahiro. *Catalysis Today*, **139**, 77 (2008)
194. Z.Wang, N.Zhang, J.Qiao, K.Sun, P.Xu. *Electrochem. Commun.*, **11**, 1120 (2009)
195. L.V.Kovalev, M.V.Yarmolich, M.L.Petrova, J.Ustarroz, H.A.Terryn, N.A.Kalanda, M.L.Zheludkevich. *ACS Appl. Mater. Int.*, **6**, 19201 (2014)
196. M.Bobruk, S.Molin, M.Chen, T.Brylewski, P.V.Hendriksen. *Mater. Lett.*, **213**, 394 (2018)
197. S.Molin, A.G.Sabato, H.Javed, G.Cempura, A.R.Boccaccini, F.Smeacetto. *Mater. Lett.*, **218**, 329 (2018)
198. Y.Zhang, A.Javed, M.Zhou, S.Liang, P.Xiao. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **11**, 332 (2014)
199. R.Wang, Z.Sun, U.B.Pal, S.Gopalan, S.N.Basu. *J. Power Sources*, **376**, 100 (2018)
200. Z.Sun, S.Gopalan, U.B.Pal, S.N.Basu. *Surf. Coat. Technol.*, **323**, 49 (2017)
201. R.Irankhah, B.Raissi, A.Maghsoudipour, A.Irankhah, S.Ghashghai. *J. Mater. Eng. Perform.*, **25**, 1515 (2016)
202. T.Ishihara, K.Shimose, T.Kudo, H.Nishiguchi, T.Akabay, Y.Takita. *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1921 (2000)
203. R.N.Basu, O.Altin, M.J.Mayo, C.A.Randall, S.Eser. *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A506 (2001)
204. Z.Peng, M.Liu. *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 283 (2001)
205. Y.H.Lee, C.W.Kuo, C.J.Shin, I.M.Hung, K.Z.Fung, S.B.Wen, M.C.Wang. *Mater. Sci. Eng. A*, **445–446**, 347 (2007)
206. K.Yang, J.-H.Shen, K.-Y.Yang, I.-M.Hung, K.-Z.Fung, M.-C.Wang. *J. Alloys Compd.*, **436**, 351 (2007)
207. E.G.Kalinina, N.M.Bogdanovich, D.I.Bronin, E.Yu.Pikalova, A.A.Pankratov. *Russ. J. Appl. Chem.*, **92**, 191 (2019) [*Журн. прикл. химии*, **92**, 159 (2019)]
208. S.Cherng, C.C.Wu, W.H.Chen, T.H.Yeh. *Ceram. Int.*, **39**, S601 (2013)
209. L.Besra, C.Compson, M.Liu. *J. Power Sources*, **173**, 130 (2007)
210. T.Uchikoshi, S.Furumi, N.Shirahata, T.S.Suzuki, Y.Sakka. *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 1674 (2008)
211. H.T.Suzuki, T.Uchikoshi, K.Kobayashi, T.S.Suzuki, T.Sugiyama, K.Furuya, M.Matsuda, Y.Sakka, F.Munakata. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117**, 1246 (2009)
212. T.Hosomi, M.Matsuda, M.Miyake. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 173 (2007)
213. D.Das, R.N.Basu. *Adv. Appl. Ceram.*, **113**, 2651 (2014)
214. G.Savo, A.Rainer, A.D'Epifanio, S.Licoccia, E.Traversa. *Mater. Res. Soc. Symp. P.*, **835**, K3.1.1 (2005)
215. E.G.Kalinina, E.Yu.Pikalova, A.S.Farlenkov. *Russ. J. Appl. Chem.*, **91**, 934 (2018) [*Журн. прикл. химии*, **91**, 806 (2018)]
216. M.Matsuda, T.Hosomi, K.Murata, T.Fukui, M.Miyake. *J. Power Sources*, **165**, 102 (2007)
217. F.Harbah, H.Nienburg. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 675 (1998)
218. H.Negishi, N.Oshima, K.Sakaki, K.Haraya, Y.Idemoto, N.Koura, H.Yanagoshita. *Desalination*, **200** (1–3), 71 (2006)
219. M.Bredol, J.Micior, S.Klemme. *J. Mater. Sci.*, **49**, 6975 (2014)
220. Патент РФ 2638205 C1 (2017)
221. B.A.Horri, C.Selomulya, H.Wang. *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 19045 (2012)
222. V.V.Ivanov, Yu.A.Kotov, A.S.Lipilin, A.P.Safronov, A.V.Nikonov, E.G.Kalinina, A.I.A.Rempel, O.R.Timoshenkova, S.V.Zayats. *Int. J. Altern. Energy Ecology*, **10** (66), 35 (2008)
223. M.Matsuda, T.Hosomi, K.Murata, T.Fukui, M.Miyake. *Electrochem. Solid State Lett.*, **8** (1), A8 (2005)
224. F.Bozza, R.Polini, E.Traversa. *Electrochem. Commun.*, **11**, 1680 (2009)
225. F.Bozza, R.Polini, E.Traversa. *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 1999 (2009)
226. B.S.Prakash, R.Pavitra, S.S.Kumar, S.T.Aruna. *J. Power Sources*, **381**, 136 (2018)



227. A.N.Kovalchuk, A.V.Kuz'min, D.A.Osinkin, A.S.Farlenkov, A.A.Solov'ev, A.V.Shipilova, I.V.Ivanov, N.M.Bogdanovich, S.M.Beresnev. *Russ. J. Electrochem.*, **54**, 541 (2018) [Электрохимия, **54**, 623 (2018)]
228. E.G.Kalinina, E.Yu.Pikalova, A.A.Kolchugin. *Russ. J. Electrochem.*, **54**, 723 (2018) [Электрохимия, **54**, 828 (2018)]
229. J.Lyagaeva, G.Vdovin, L.Hakimova, D.Medvedev, A.Demin, P.Tsiakaras. *Electrochem. Acta*, **251**, 554 (2017)
230. D.Medvedev, A.Kalyakin, A.Volkov, A.Demin, P.Tsiakaras. *Electrochem. Commun.*, **76**, 55 (2018)
231. A.V.Kuzmin, E.Yu.Stroeva, M.S.Plekhanov, V.P.Gorelov, A.S.Fralenkov. *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**, 19206 (2018)
232. N.Kochetova, I.Alyabysheva, I.Animitsa. *Solid State Ionics*, **306**, 118 (2017)
233. E.P.Antonova, A.A.Kolchugin, E.Yu.Pikalova, D.A.Medvedev, N.M.Bogdanovich. *Solid State Ionics*, **306**, 55 (2017)
234. J.Lyagaeva, D.Medvedev, E.Pikalova, S.Plaksin, A.Brouzgou, A.Demin, P.Tsiakaras. *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 1715 (2017)
235. D.Medvedev, J.Lyagaeva, S.Plaksin, A.Demin, P.Tsiakaras. *J. Power Sources*, **273**, 716 (2015)
236. E.Yu.Pikalova, A.A.Kolchugin, V.A.Sadykov, E.M.Sadovskaya, E.A.Filonova, N.F.Eremeev, N.M.Bogdanovich. *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**, 17373 (2018)
237. T.Alston, K.Kendall, M.Palin, M.Prica, P.Windibank. *J. Power Sources*, **71**, 271 (1998)
238. Y.Du, C.Finnerty, J.Jiang. *J. Electrochem. Soc.*, **155**, B972 (2008)
239. A.V.Nikonov, A.V.Spirin, A.S.Lipilin, V.R.Khrustov, S.N.Paranin. *Russ. J. Electrochem.*, **54**, 547 (2018) [Электрохимия, **54**, 630 (2018)]
240. Y.Gan, C.Ren, M.Lee, C.Yang, X.Xue. *J. Solid State Electrochem.*, **22**, 2929 (2018)
241. C.Ren, Y.Gan, C.Yang, M.Lee, R.D.Green, X.Xue. *J. Appl. Electrochem.*, **48**, 959 (2018)
242. A.Tarutin, A.Kasyanova, J.Lyagaeva, G.Vdovin, D.Medvedev. *J. Energy Chem.*, **40**, 65 (2020)
243. M.Morales, M.E.Navarro, X.G.Capdevila, J.J.Roa, M.Segarra. *Ceram. Int.*, **38**, 3713 (2012)
244. E.V.Shubnikova, M.P.Popov, S.F.Byshkov, S.A.Chizhik, A.P.Nemudry. *Chem. Eng. J.*, **372**, 251 (2019)
245. N.Droushiotis, A.Hankin, C.Rozain, G.H.Kelsall. *J. Electrochem. Soc.*, **161** (3), F271 (2014)
246. S.-M.Yu, K.-T.Lee. *J. Ceram. Proc. Res.*, **17**, 672 (2016)
247. S.-H.Lee, K.-T.Lee. *J. Ceram. Proc. Res.*, **19**, 285 (2018)
248. P.Sarkar, L.Yamarte, H.Rho, L.Johanson. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **4**, 103 (2007)
249. S.T.Jamil, M.H.D.Othman, M.A.Rahman, J.Jaafar, A.F.Ismail, K.Li. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **35**, 1 (2015)
250. T.Suzuki, Y.Funahashi, T.Yamaguchi, Y.Fujishiro, M.Awano. *Solid State Ionics*, **180**, 546 (2009)
251. T.Yamaguchi, S.Shimizu, T.Suzuki, Y.Fujishiro, M.Awano. *Mater. Lett.*, **62**, 1518 (2008)
252. M.Torrell, A.Morata, P.Kayser, M.Kendall, K.Kendall, A.Tarancón. *J. Power Sources*, **285**, 439 (2015)
253. C.M.Dakwal, W.Bujalski, K.Kendall. *J. Power Sources*, **193**, 241 (2009)
254. Z.Yang, M.Guo, N.Wang, C.Ma, J.Wang, M.Han. *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 24948 (2017)
255. N.Shaigan, W.Qu, D.G.Ivey, W.Chen. *J. Power Sources*, **195**, 1529 (2010)
256. S.I.Bredikhin, A.A.Zhokhov, E.A.Frolova, N.V.Ledukhovskaya, I.E.Kuritsyna, V.V.Sinitsyn, E.V.Korovkin. *Russ. J. Electrochem.*, **45**, 520 (2009) [Электрохимия, **45**, 520 (2009)]
257. Z.H.Bi, J.H.Zhu, J.L.Batey. *J. Power Sources*, **195**, 3605 (2010)
258. V.Sauchuk, S.Megel, E.Girdauskaite, N.Trofimenko, M.Kusnezoff, A.Michaelis. *Russ. J. Electrochem.*, **47**, 522 (2011) [Электрохимия, **47**, 558 (2011)]
259. N.V.Gavrilov, V.V.Ivanov, A.S.Kamenetskikh, A.V.Nikonov. *Surf. Coat. Technol.*, **206**, 1252 (2011)
260. J.Puranen, M.Pihlatie, J.Lagerbom, T.Salminen, J.Laakso, L.Hyvärinen, M.Kylmälahti, O.Himanen, J.Kiviaho, P.Vuoristo. *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 17246 (2014)
261. J.W.Stevenson, Z.G.Yang, G.G.Xia, Z.Nie, J.D.Templeton. *J. Power Sources*, **231**, 256 (2013)
262. Z.Yang, G.-G.Xia, G.D.Maupin, J.W.Stevenson. *Surf. Coat. Technol.*, **20**, 4476 (2006)
263. G.V.Pattarkine, N.Dasgupta, A.V.Virkar. *J. Electrochem. Soc.*, **155**, B1036 (2008)
264. R.Lacey, A.Pramanick, J.C.Lee, B.Jiang, D.D.Edwards, R.Naum, S.T.Misture. *Solid State Ionics*, **181**, 1294 (2010)
265. W.J.Shong, C.K.Liu, C.Y.Chen, C.C.Peng, H.J.Tu, G.T.Fey, R.Y.Lee, H.M.Kao. *Mater. Chem. Phys.*, **127**, 45 (2011)
266. L.Conceição, L.Dessemond, E.Djurado, M.M.V.M.Souza. *J. Power Sources*, **241**, 159 (2013)
267. J.-J.Choi, J.Ryu, B.-D.Hahn, W.-H.Yoon, B.-K.Lee, J.-H.Choi, D.-S.Park. *J. Alloys Compd.*, **492**, 488 (2010)
268. B.A.Pint. *Oxid. Met.*, **45** (1–2), 1 (1996)
269. S.Fontana, R.Amendola, S.Chevalier, P.Piccarod, G.Caboche, M.Viviani, R.Molins, M.Sennour. *J. Power Sources*, **171**, 652 (2007)
270. S.Bose. In *High Temperature Coatings*. 2nd Edn. Academic Press; Elsevier, London, 2018. P. 71
271. A.Petric, H.Ling. *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 1515 (2007)
272. J.Yoo, S.-K.Woo, J.H.Yu, S.Lee, G.W.Park. *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 1542 (2009)
273. H.Abdoli, P.Alizadeh. *Mater. Lett.*, **80**, 53 (2012)
274. H.Zhu, S.Geng, G.Chen, F.Wang. *J. Alloys Compd.*, **782**, 100 (2019)
275. S.Molino, A.G.Sabato, M.Bindi, P.Leone, G.Cempura, M.Salvo, P.Cabanias, A.R.Boccachini, F.Smeacetto. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **37**, 4781 (2017)
276. Y.Liu, J.W.Fergus, C.D.Cruz. *J. Am. Ceram. Soc.*, **96**, 1841 (2013)
277. C.Lee, J.Bae. *Thin Solid Films*, **516**, 6432 (2008)
278. J.C.W. Mah, A.Muchtar, M.R.Somalu, M.J.Chazali. *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 9219 (2017)
279. T.Brylewski, K.Przybylski. *Mater. Sci. Forum*, **813**, 595 (2008)
280. C.Johnson, R.Gemmen, N.Orlovskaya. *Composites, Part B: Engineering*, **35**, 167 (2004)
281. S.Frangini, A.Masi, L.Della Seta, M.Bianco, J.Van Herle. *J. Electrochem. Soc.*, **165** (2), F97 (2018)
282. S.Fontana, S.Chevalier, G.Caboche. *Oxid. Met.*, **28**, 307 (2012)