13

Электрофоретическое осаждение покрытий YSZ на металлизированные никелем керметные подложки NiO−YSZ

© Е.Г. Калинина,[1,2] А.В. Соловьев,[2] С.С. Туленин[2]

[1] Институт электрофизики УрО РАН,
620016 Екатеринбург, Россия
[2] Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002 Екатеринбург, Россия
e-mail: jelen456@yandex.ru

Поступило в Редакцию 11 октября 2025 г.
В окончательной редакции 26 ноября 2025 г.
Принято к публикации 29 ноября 2025 г.

Показана возможность электрофоретического осаждения покрытия диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ), на непроводящие пористые керметные подложки NiO−YSZ с применением предварительной металлизации Ni ($0.14\,mg/cm^2$) их поверхности термовакуумным напылением. Впервые показано, что термовакуумное напыление позволяет эффективно проводить последующий процесс осаждения при низких напряжениях (40 V) с достижением толщины покрытия 85 и 44 μm до и после спекания (1400 °C) соответственно. Предложенное сочетание технологий электрофоретического осаждения и термовакуумного напыления перспективно в области формирования керамических покрытий на пористых непроводящих подложках и актуально для применения в сфере создания твердооксидных топливных элементов.

Ключевые слова: электрофоретическое осаждение, твердооксидный топливный элемент, покрытие YSZ, термовакуумное напыление.

DOI: 10.61011/JTF.2026.04.62669.285-25

Введение

Водородная энергетика является одним из активно развивающихся направлений среди систем генерации и преобразования энергии ввиду высокой удельной массовой энергетической емкости водорода, возможности перехода к возобновляемым источникам энергии, возникающим экологическим преимуществам [1]. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) осуществляют прямое преобразование химической энергии водорода или углеводородного топлива в электрическую энергию в результате электрохимической реакции с окислителем. Батареи ТОТЭ могут применяться в составе гибридных энергетических установок, включающих газовые или паровые турбины [2,3]. Описан подход к созданию высокоэффективных в энергетическом отношении гибридных установок, сочетающих в себе как батарею ТОТЭ, так и газовую или паровую турбину, которая выполняет функцию преобразования тепловой энергии в механическую при дожигании компонентов топлива, поступающих в камеру сгорания после прохождения через батарею ТОТЭ.

Наиболее широко вплоть до настоящего времени в качестве твердого электролита ячеек ТОТЭ применяют стабилизированный иттрием диоксид циркония (YSZ). К преимуществам данного электролитного материала следует отнести высокую стойкость к окислительной и восстановительной атмосфере в широком интервале температур, механическую прочность, очень низкий уровень электронной проводимости. Вместе с тем эффективность ТОТЭ с электролитом YSZ достигается при достаточно высоких температурах (800 °C–1000 °C), когда обеспечивается необходимый уровень ионной проводимости ($\sim 0.1\,S/cm$).

Допирование диоксида циркония 8 mol.% оксида иттрия позволяет достичь максимального значения ионной проводимости и стабилизировать высокотемпературную кубическую фазу [4]. Вместе с тем при высоких температурах ($\sim 1000\,^\circ C$) ускоряются процессы деградации всех компонентов ячеек ТОТЭ, включая снижение проводимости электролита вследствие микроструктурных изменений [5]. Применение тонкопленочной электролитной мембраны на несущем пористом аноде позволяет уменьшить омическое сопротивление твердого электролита, что открывает возможность снижения рабочей температуры ТОТЭ. Для формирования тонкопленочных слоев применяют различные методы, включая электрофоретическое осаждение (ЭФО) [6,7], метод окунания в сочетании с золь-гель технологией [8] и реактивное магнетронное напыление [9].

ЭФО является одним из перспективных методов в связи с простотой его технологической реализации, масштабируемостью и высокой производительностью как в лабораторных, так и в промышленных условиях. Процесс ЭФО пленочного покрытия проводят на проводящий электрод, размещенный в жидкой суспензии наносимого порошкового материала при включении разности потенциалов между основным электродом и противоэлектродом. Поверхность диспергированных в жидкой среде частиц имеет избыточный электрический заряд вследствие формирования на ней двойного элек-

трического слоя, что приводит к возникновению эффекта электрофореза частиц — их движению во внешнем электрическом поле и последующему осаждению на электрод. При проведении процесса ЭФО происходит перенос заряда из области формирования покрытия на поверхности подложки к электроду. Наилучшие условия переноса заряда возникают в случае наличия собственной проводимости подложек, например, при ЭФО слоя твердого электролита на катодные подложки [10].

Для проведения осаждения на непроводящие плотные подложки применяют предварительное формирование на их поверхности проводящих подслоев, например, платины [11], а также синтез проводящего полимерного слоя полипиррола [12,13]. Возможно осуществление ЭФО на непроводящие анодные керметные подложки в случае достаточной их открытой пористости, когда перенос заряда при ЭФО осуществляется в заполненном суспензией поровом пространстве подложки [14] при приложении достаточно высокого напряжения — до 200 V [15]. Неравномерность распределения пор по поверхности подложки оказывает в данном случае непосредственное влияние и на неравномерность формируемого при ЭФО покрытия. В работе Hosomi и др. [16] применяли метод спрей-распыления слоя графита толщиной до 1 μm на поверхности керметной подложки NiO–YSZ. Авторы применяли напыление графита как на фронтальную, так и на оборотную сторону керметной подложки с последующим формированием слоя YSZ методом ЭФО. Hosomi и др. была отмечена неоднородность нанесения слоя YSZ в случае фронтального подслоя графита; при размещении графитового слоя с оборотной стороны им удалось получить слой электролита YSZ толщиной 5 μm при напряжении осаждения 400 V. Описанные выше методы формирования поверхностной электропроводности подложек не всегда позволяют добиться осаждения однородного слоя твердого электролита при последующем проведении ЭФО ввиду неравномерности проводящих подслоев, их пористости, недостаточной или избыточной толщины, низкой проводимости.

Настоящая работа направлена на поиск решений к проведению ЭФО на керметных пористых анодных подложках ТОТЭ, которые основаны на предварительном формировании как поверхностной, так и объемной проводимости пористых подложек с применением технологии термовакуумного напыления. В настоящей работе изучены структурные и морфологические различия электрофоретически осажденных слоев YSZ на непроводящих пористых подложках NiO–YSZ с использованием никелевого подслоя и никелевого металлического электрода.

1. Экспериментальная часть

Для формирования покрытий YSZ методом ЭФО применяли порошки двух типов, а именно коммерческий порошок YSZ марки ДЦИ-1 (ОАО ЧМЗ, Россия), обозначенный как YSZ-1, и порошок YSZ-2, полученный методом контролируемого двухструйного осаждения аммиаком (порошковый материал предоставлен М.А. Машковцевым, УрФУ) [17]. Частицы исходного порошка YSZ-1 имели средний размер 80 μm. Помол порошка YSZ-1 проводили в планетарной мельнице (Fritsch Pulverisette) со скоростью 500 rpm в течение 4 h. Средний размер частиц исходного порошка YSZ-2 составлял 15 μm, помол проводили в планетарной мельнице со скоростью 500 rpm в течение 5 h. Для порошка YSZ-2 применяли увеличенное время помола для повышения его дисперсности.

Для приготовления суспензий порошков YSZ-1 и YSZ-2 использовали смесь ацетилацетона (чда) и изопропанола (хч) в соотношении 1 : 1. Концентрация приготовленных суспензий составляла 65 g/l. В суспензии YSZ-1 и YSZ-2 добавляли 0.6 vol.% водного раствора молекулярного иода (концентрация раствора иода 0.1 mol/l). Внесение молекулярного иода проводили для улучшения осаждения, поскольку происходило увеличение эффективного заряда частиц за счет генерации протонов в суспензии при реакции иода с ацетилацетоном. Возникающие протоны специфически адсорбировались на поверхности частиц, что способствовало повышению их эффективного заряда [11]. Суспензии диспергировали в течение 30 min в ультразвуковой ванне TDRFORCE Ultrasonic cleaner при мощности 50 W и частоте излучателя 22 kHz. Процесс ЭФО проводили в осадительной ванне, в которую помещали кассету с закрепленной в ней керметной подложкой NiO–YSZ с проводящим подслоем никеля или с никелевой пластиной. Катодом являлась керметная подложка, анодом — пластина из нержавеющей стали. Расстояние между электродами составляло 10 mm, размер электродов 10×10 mm.

Анодные пористые подложки NiO–YSZ были получены методом совместной прокатки с содержанием NiO/YSZ-1 : 1 с добавлением крахмала 10 mass.%. Толщина подложек NiO–YSZ составляла $\sim 400\,\mu$m. Спекание производилось при различных температурах — 1400 °C и 1500 °C с целью выявления влияния пористости анодных подложек на морфологию и толщину наносимых слоев YSZ.

Применяли два способа осаждения, а именно прямое осаждение YSZ на непроводящую пористую подложку NiO–YSZ с размещением Ni-фольги толщиной 100 μm с оборотной стороны подложки; при осаждении вторым способом проводили предварительное нанесение никелевого проводящего слоя удельной массой $\sim 100\,\mu$g/cm^2 методом термовакуумного напыления на обратную сторону керметной подложки. Термовакуумное напыление Ni проводили в вакуумной камере при остаточном давлении $5 \cdot 10^{-2}$ Pa, времени напыления 1 min, силе тока на резистивном вольфрамовом испарителе 140 A. Толщина напыляемых пленок никеля измерялась с использованием микроинтерферометра Линника МИИ-4М („ЛОМО“, Россия) на модельных ситалловых подложках.

ЭФО слоев YSZ на подложки NiO–YSZ проводили в режиме постоянного напряжения 40 V в течение 5 min.

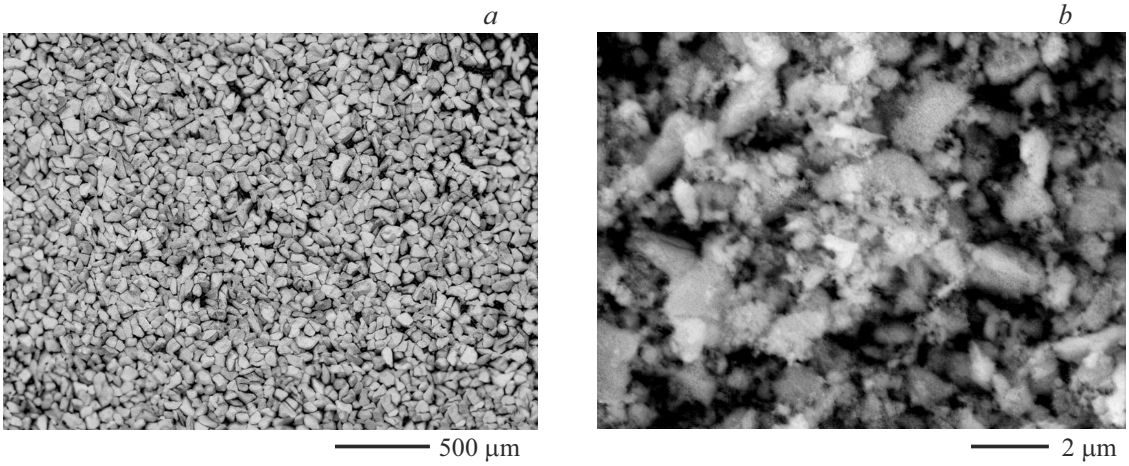


Рис. 1. СЭМ изображения частиц порошков YSZ-1 (*a*) и YSZ-2 (*b*) после помола.

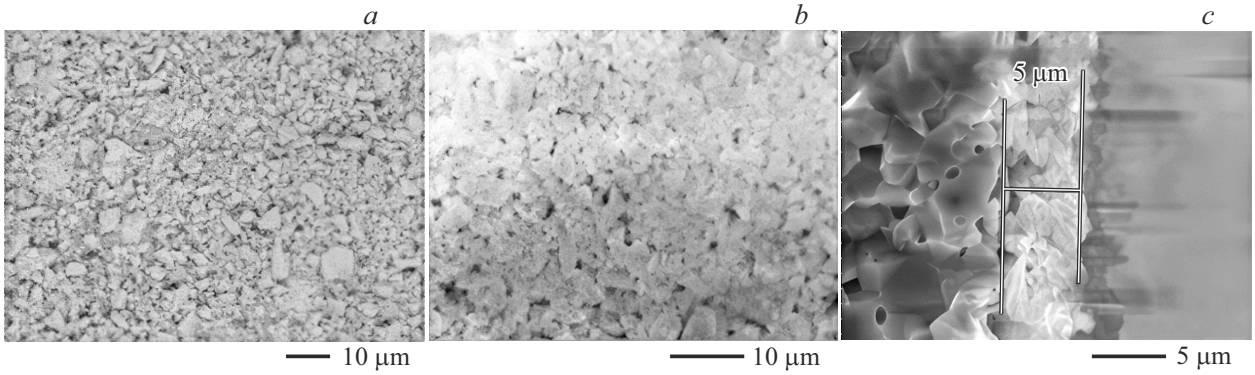


Рис. 2. СЭМ изображения поверхности полученного слоя YSZ-1 на подложке NiO−YSZ до (*a*) и после спекания при температуре 1300 °C, 3 h (*b*), а также поперечный скол образца с покрытием YSZ-1 на керметной подложке после спекания при температуре 1300 °C (*c*).

Полученные образцы сушили в чашке Петри в течение суток. Спекание осажденных слоев YSZ проводили в печи LHT-04/18 (Nabertherm, Германия) при температуре 1300 °C и 1400 °C в течение 3 h.

Изучение микроструктуры и морфологии покрытий YSZ проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе VEGA Compact (TESCAN, Чехия). Для измерения удельной поверхности порошков использовали метод БЭТ с применением установки TriStar 3000 (Micromeritics, Германия). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku, Япония).

2. Обсуждение результатов

Помол исходного коммерческого порошка YSZ-1 в планетарной мельнице в течение 4 h позволяет снизить средний размер частиц с 80 до $0.9\,\mu$m (рис. 1, *a*). Удельная поверхность порошка YSZ-1 после помола составила $8.3\,m^2/g$. Порошок YSZ-2 подвергался помолу в планетарной мельнице в течение 5 h. Увеличение времени помола и более мелкий средний размер частиц исходного порошка YSZ-2 ($15\,\mu$m) позволило снизить средний размер частиц после помола до $0.25\,\mu$m (рис. 1, *b*). Удельная поверхность порошка YSZ-2 после помола составила $27.3\,m^2/g$.

По данным РФА исходный коммерческий порошок YSZ-1 содержал три фазы: 73 weight% — кубическая структура твердого раствора $(ZrO_2)_{0.88}(Y_2O_3)_{0.12}$ с пространственной группой Fm3m (225) и параметром решетки $a = 5.131$ Å; 20 weight% — тетрагональная структура твердого раствора $(ZrO_2)_{0.972}(Y_2O_3)_{0.028}$ с пространственной группой P42/nmc (137) и параметрами решетки $a = b = 3.607$ Å, $c = 5.182$ Å; 7 weight% ZrO_2 — моноклинная структура с пространственной группой P121/c1 (14) и параметрами решетки $a = 5.143$ Å, $b = 5.213$ Å и $c = 5.300$ Å. По данным РФА исходный порошок YSZ-2 был однофазным и характеризовался кубической структурой с пространственной группой Fm3m (225) и параметром решетки $a = 5.138$ Å.

Прямое ЭФО из суспензии YSZ-1 на пористую керметную подложку NiO−YSZ при ее размещении на электроде (Ni-фольга) позволило получить осажденный слой YSZ толщиной $5\,\mu$m (рис. 2). Осажденный слой YSZ-1 спекали при температуре 1300 °C в течение 3 h.

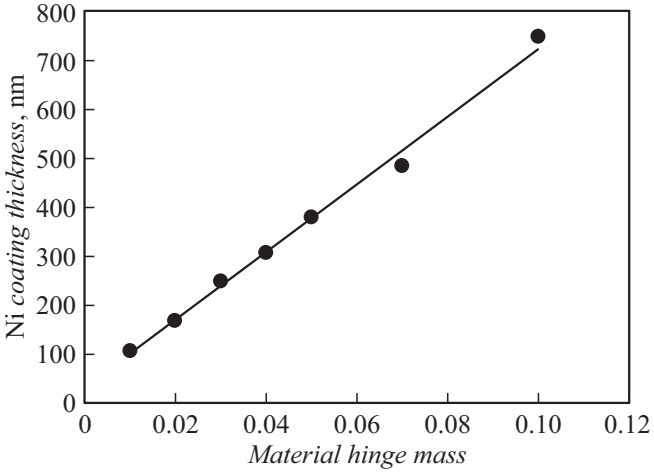


Рис. 3. Зависимость толщины покрытия никеля от массы навески материала в испарителе установки термовакуумного напыления.

На рис. 2 представлены СЭМ изображения поверхности и поперечного скола покрытия YSZ-1 после спекания. По данным СЭМ (рис. 2) наблюдается частичное спекание частиц YSZ друг с другом.

Согласно данным РФА, сформированное керамическое покрытие YSZ-1 состоит из двух фаз. Основная фаза (96 mass%) — диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, обладает тетрагональной структурой с параметрами кристаллической решетки $a = 3.624$ Å и $c = 5.127$ Å. Вторичная фаза (4 mass%) — диоксид циркония; имеет кубическую решетку с параметром $a = 5.152$ Å.

Для подготовки второго образца к проведению ЭФО провели металлизацию подложки напылением Ni на оборотную сторону. Процесс напыления никелевого слоя проводили в вакууме (остаточное давление паров в камере составляло 10^{-2} Pa) методом термовакуумного напыления. При проведении напыления испаренные пары металла конденсируются на поверхности подложки в виде равномерного слоя, обеспечивая таким образом электропроводность поверхности пористого кермета NiO–YSZ.

Были проведены предварительные эксперименты для определения зависимости толщины покрытия напыляемого никеля от массы навески в испарителе установки термовакуумного напыления (рис. 3). Полученная зависимость являлась линейной, на ее основе было выбрано значение массы навески для получения минимально необходимой толщины покрытия с точки зрения получения сплошного слоя никеля на модельной подложке (ситалл), который обеспечивал проводимость поверхности подложки. Было определено, что требуемая толщина покрытия никеля составляет ~ 110 nm при массе навески 0.01 g при фиксированном времени напыления 1 min. Экспериментально было установлено, что увеличение времени напыления приводит к формированию более толстых проводящих слоев, которые демонстрировали склонность к отслаиванию.

Данные СЭМ (рис. 4) поверхности образцов NiO–YSZ с напыленным проводящим покрытием никеля показали образование на поверхности подложек мелких частиц Ni со средним размером ~ 200 nm.

Частицы Ni формируют покрытие на поверхности подложки NiO–YSZ, а также проникают через систему пор в ее объем, что обеспечивает возникновение проводимости подложки для последующего проведения процесса ЭФО основного слоя твердого электролита YSZ-2. Были проведены эксперименты по определению зависимости толщины покрытия YSZ от времени ЭФО (напряжение 40 V) на металлизированной никелем подложке NiO–YSZ, предварительно спеченной при температуре 1400 °C (рис. 5).

Для последующего осаждения слоя YSZ-2 был выбран режим постоянного напряжения 40 V, 5 min. Нанесение

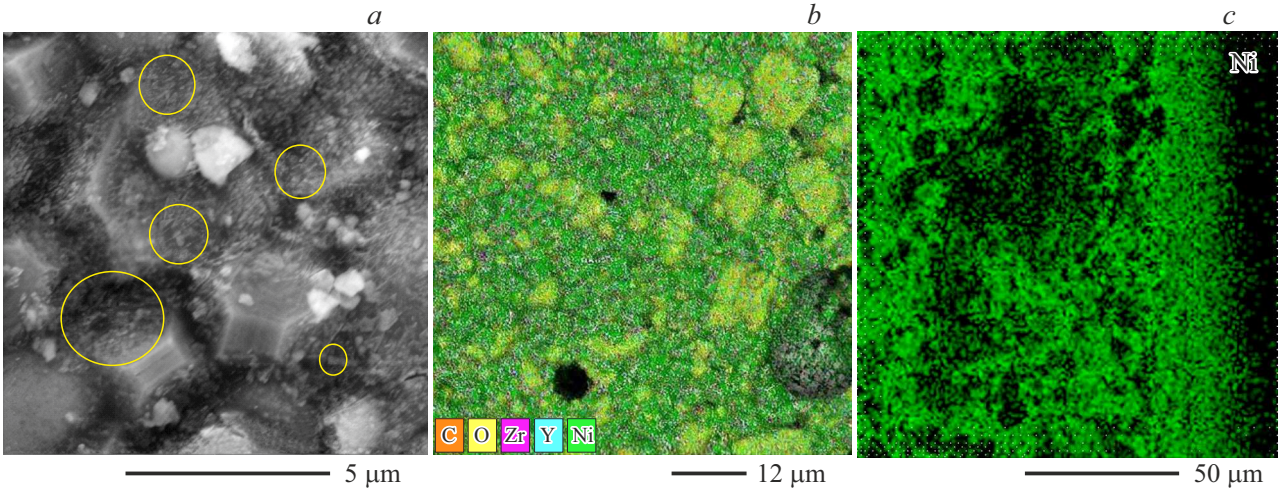


Рис. 4. СЭМ изображения образца подложки NiO–YSZ с напыленным проводящим покрытием никеля: *a* — поверхность подложки; *b* — карта распределения Ni на поверхности подложки; *c* — карта распределения Ni на поперечном сколе подложки.

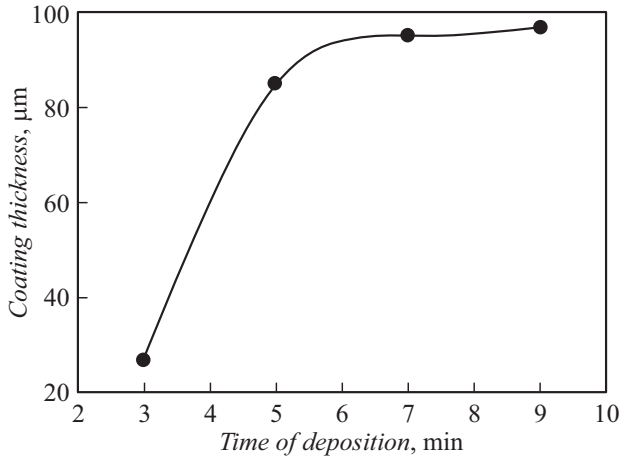


Рис. 5. Зависимость толщины слоя YSZ-2 от времени осаждения при постоянном напряжении 40 V на металлизированной никелем подложке NiO–YSZ, предварительно спеченной при температуре 1400 °C.

слоя YSZ-2 было осуществлено указанным выше способом на анодные подложки, которые предварительно проходили термообработку при температурах 1400 °C и 1500 °C (2 h). Спекание слоя YSZ-2 осуществляли при температуре 1400 °C, 3 h. Применяемая схема эксперимента с совмещением технологии термовакуумного напыления слоя никеля и ЭФО покрытия YSZ на керметной подложке NiO–YSZ представлена на рис. 6.

Согласно данным СЭМ (рис. 7), размер частиц осажденного слоя YSZ-2 до спекания составлял $\sim 0.5\,\mu$m, при проведении спекания при 1400 °C произошло укрупнение зерен и частичное спекание покрытия, которое осталось пористым.

По результатам РФА установлено, что сформированное керамическое покрытие имеет однофазную структуру диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, с кубической структурой и параметром решетки $a = 5.146$ Å. Была определена толщина керамического покрытия YSZ-2 по результатам СЭМ на поперечных сколах образцов, полученных на подложках с температурами предварительного спекания 1400 °C и 1500 °C (рис. 8). Было обнаружено, что толщина покрытия YSZ-2 существенно зависит от температуры предварительного спекания исходной керметной подложки NiO–YSZ. С увеличением температуры предспекания подложки толщина осажденного покрытия уменьшается (см. таблицу).

Было установлено, что толщина покрытия YSZ-2, полученного методом ЭФО, определяется температурой предспекания керметной подложки и морфологией пор в ее объеме, что обусловлено различным характером токопроводящих путей в объеме подложки. С увеличением температуры предспекания подложки происходит уменьшение ее пористости, а также изменение формы пор, а именно преимущественно сферическая форма пор сменяется на щелевидную, что затрудняет перенос электрического заряда в процессе ЭФО. Более развитая система пор в подложке также способствует лучшему проникновению паров Ni в объем подложки при ее металлизации методом термовакуумного напыления. Как видно из таблицы, толщина покрытия YSZ составила 85 и 44 μm до и после спекания, в случае осаждения пленки на подложку с температурой предспекания 1400 °C.

В этом случае происходила усадка пленки по толщине в 1.9 раза. С другой стороны, для подложки с температурой предспекания 1500 °C толщина YSZ-покрытия имела значение 66 и 17 μm до и после спека-

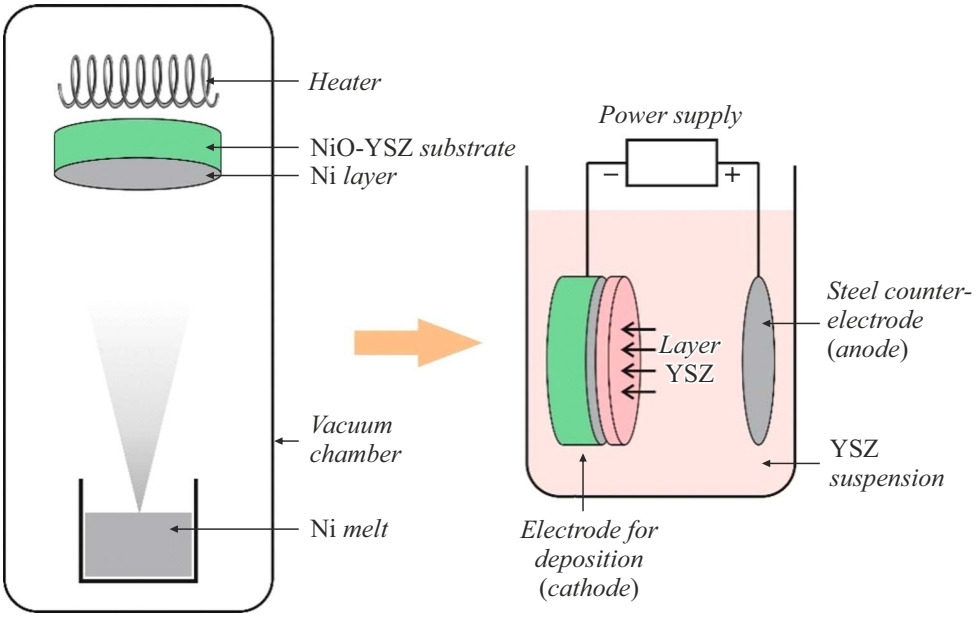


Рис. 6. Схема эксперимента с совмещением технологии термовакуумного напыления слоя никеля и ЭФО покрытия YSZ на керметной подложке NiO–YSZ.

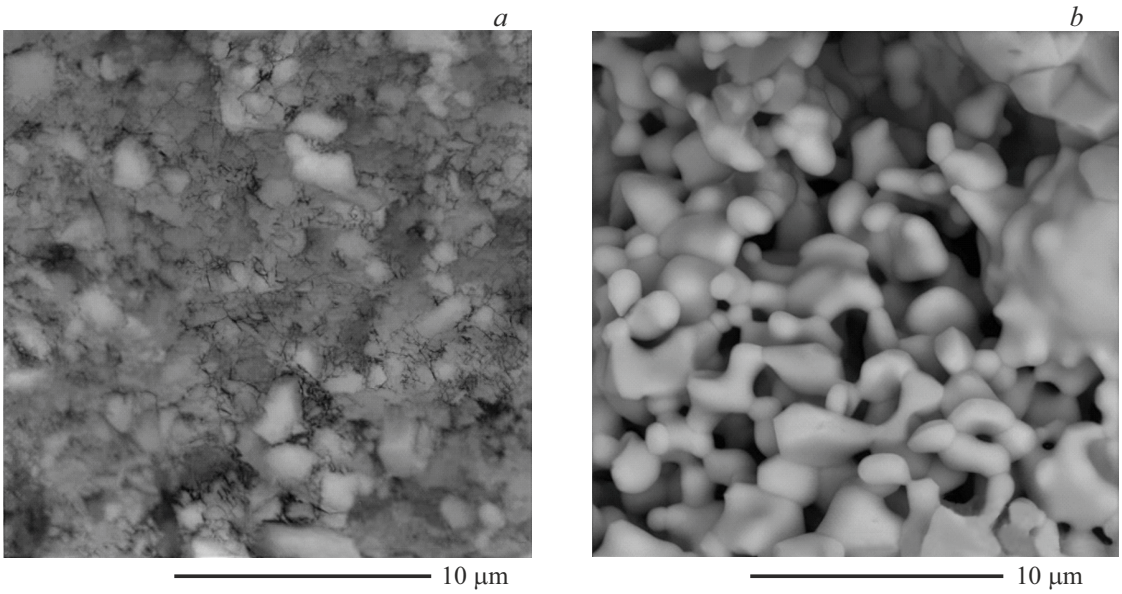


Рис. 7. СЭМ изображения поверхности покрытия YSZ-2, осажденного на металлизированной никелем подложке NiO–YSZ, до (*a*) и после спекания при 1400 °C, 3 h (*b*).

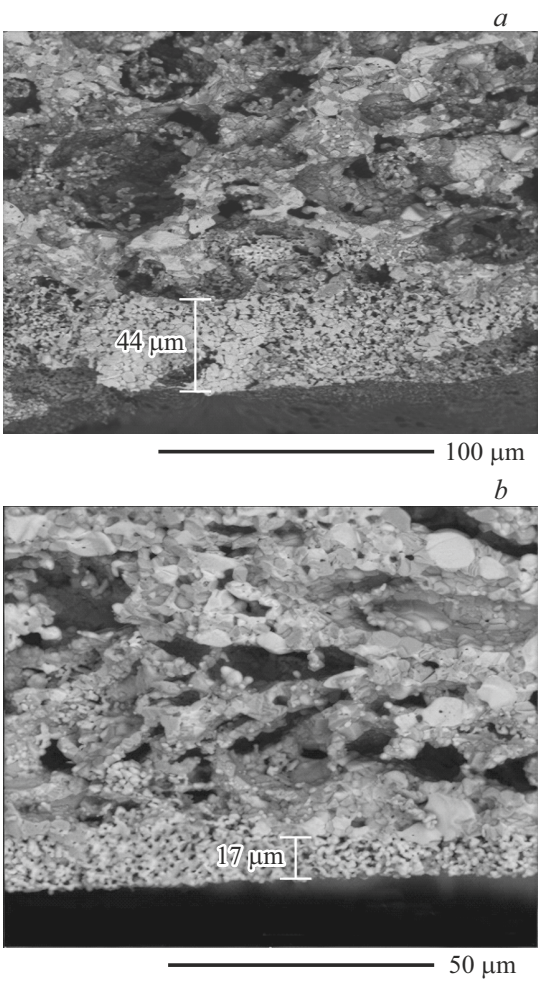


Рис. 8. СЭМ изображения слоя YSZ-2 (1400 °C) на металлизированной Ni-подложке NiO–YSZ с температурой предспекания 1400 °C (*a*) и 1500 °C (*b*).

Толщина до и после спекания покрытия YSZ-2 на предварительно металлизированной никелем подложке NiO–YSZ

Температура спекания кермета NiO–YSZ, °C	Толщина сформированного покрытия YSZ-2, μm	
	До спекания	После спекания
1400	85	44
1500	66	17

ния при 1400 °C, что соответствовало усадке покрытия по толщине в 3.9 раза. Отмеченное различие степени усадки покрытия YSZ можно связать с более благоприятными условиями осаждения в случае подложки с температурой предспекания 1400 °C, для которой более развитая система пор подложки улучшала как скорость осаждения, так и плотность упаковки частиц в покрытии, чему соответствовало снижение усадки покрытия при спекании. Стоит отметить преимущество в части скорости осаждения предложенного способа проведения ЭФО на предварительно металлизированную никелем подложку по сравнению с методом прямого ЭФО, которое проводили без использования металлизации. Для металлизированной подложки скорость осаждения достигала 17 μm/min, тогда как при прямом ЭФО скорость осаждения составляла 1 μm/min.

Заключение

В работе продемонстрирована возможность проведения ЭФО покрытия YSZ на металлизированную никелем пористую керметную подложку NiO–YSZ. Металлизацию подложки проводили методом термовакуумного на-

пыления Ni, что способствовало возникновению как поверхностной, так и внутренней объемной проводимости пористой подложки за счет осаждения и проникновения в объем подложки паров Ni. Было показано, что процесс ЭФО на металлизированной никелем подложке обладает высокой производительностью, а именно получено покрытие YSZ толщиной 85 μm (до спекания) при осаждении в режиме постоянного напряжения 40 V, 5 min на подложке NiO−YSZ с температурой предспекания 1400 °C. После спекания слоя электролита YSZ при температуре 1400 °C толщина покрытия составила 44 μm. Показано, что режим предспекания подложек оказывает прямое влияние на толщину осажденного слоя YSZ за счет изменения при термообработке пористости подложек и морфологии пор, в частности, увеличение температуры предспекания подложек до 1500 °C приводит к снижению толщины покрытия, которая составляла 66 и 17 μm до и после спекания соответственно. Впервые разработана модификация метода ЭФО на непроводящих пористых подложках с применением технологии металлизации их поверхности термовакуумным напылением, что может быть применено в широком круге приложений, включая технологию ТОТЭ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] J.O. Abe, A.P.I. Popoola, E. Ajenifuja, O.M. Popoola. Int. J. Hydrog. Energy, **44** (29), 15072 (2019). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.068

[2] A. Choudhury, H. Chandra, A. Arora. Renew. Sustain. Energy Rev., **20**, 430 (2013). DOI: 10.1016/j.rser.2012.11.031

[3] A. Ashar, R.J. Braun, G. Jackson. ESC Meet. Abstr., MA2022-01 (38), 1676 (2022). DOI: 10.1149/MA2022-01381676mtgabs

[4] H.G. Scott. J. Mater. Sci., **10**, 1527 (1975). DOI: 10.1007/BF01031853

[5] S.Z. Golkhatmi, M.I. Asghar, P.D. Lund. Renew. Sustain. Energy Rev., **161**, 112339 (2022). DOI: 10.1016/j.rser.2022.112339

[6] L. Besra, M. Liu. Prog. Mater. Sci., **52**, 1 (2007). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2006.07.001

[7] I. Corni, M.P. Ryan, A.R. Boccaccini. J. Eur. Ceram. Soc., **28**, 1353 (2008). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.011

[8] M. Niazmand, A. Maghsoudipour, M. Alizadeh, B. Raoufi, M. Ghorbanzadeh. Ceram. Int., **48** (13), 18030 (2022). DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.02.155

[9] А.А. Соловьев, А.В. Шипилова, А.Н. Ковальчук, И.В. Ионов, С.В. Работкин. Электрохимия, **52** (7), 741 (2016). DOI: 10.7868/S0424857016070173 [A.A. Solov'ev, A.V. Shipilova, A.N. Koval'chuk, I.V. Ionov, S.V. Rabotkin. Russ. J. Electrochem., **52** (7), 662 (2016). DOI: 10.1134/S1023193516070161]

[10] Е.Г. Калинина, А.П. Сафронов, Ю.А. Котов. Электрохимия, **47** (6), 717 (2011). [E.G. Kalinina, A.P. Safronov, Yu.A. Kotov. Russ. J. Electrochem., **47** (6), 671 (2011). DOI: 10.1134/S1023193511060036]

[11] E. Kalinina, K. Shubin, E. Pikalova. Membranes, **12** (3), 308 (2022). DOI: 10.3390/membranes12030308

[12] E.G. Kalinina, E.Yu. Pikalova. Int. J. Hydrog. Energy, **48** (59), 22610 (2023). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.12.328

[13] S. Hu, W. Li, W. Li, N. Zhang, H. Qi, H. Finklea, X. Liu. J. Colloid Interface Sci., **555**, 115 (2019). DOI: 10.1016/j.jcis.2019.07.094

[14] L. Besra, C. Compson, M. Liu. J. Am. Ceram. Soc., **89**, 3003 (2006). DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.01015.x

[15] E. Pikalova, D. Osinkin, E. Kalinina. Membranes, **12** (7), 682 (2022). DOI: 10.3390/membranes12070682

[16] T. Hosomi, M. Matsuda, M. Miyake. J. Eur. Ceram. Soc., **27** (1), 173 (2007). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.079

[17] S. Buinachev, M.A. Mashkovtsev, N. Zhirenkina, D. Aleshin, A. Dankova. Int. J. Hydrog. Energy, **46** (32), 16878 (2021). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.02.131