

08

## Электрические и механические свойства тонкопленочных покрытий на основе $\text{CeO}_2$ , полученных методом электрофоретического осаждения

© Е.Г. Калинина,<sup>1,2</sup> Е.Ю. Пикалова,<sup>2,3</sup> С.В. Щербинин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт электрофизики УрО РАН,  
620016 Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
620002 Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,  
620137 Екатеринбург, Россия  
e-mail: kalinina@ier.uran.ru

(Поступило в Редакцию 29 декабря 2016 г.)

Наноразмерный порошок  $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  со средним диаметром наночастиц 15 nm получен методом лазерного испарения твердофазной мишени с последующей конденсацией. На основе полученного нанопорошка изготовлены суспензии для электрофоретического осаждения в смешанной дисперсионной среде изопропанол/ацетилацетон (50/50 vol.%), обладающие уникальным свойством самостабилизации. Выбраны оптимальные режимы электрофоретического осаждения и сформированы однородные тонкопленочные покрытия электролита на несущей катодной подложке  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (12–15% пористости). Показано, что полученный электролит обладает высокими адгезионными свойствами, имеет плотную зернистую структуру с размерами зерен от 1 до  $8\ \mu\text{m}$  после спекания при температуре  $1400^\circ\text{C}$ . Электропроводность электролита толщиной  $2\ \mu\text{m}$  составила  $0.1\ \text{S/cm}$  при  $650^\circ\text{C}$ .

DOI: 10.21883/JTF.2018.11.46631.2155

### Введение

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) характеризуются высокой эффективностью преобразования химической энергии в электрическую, гибкостью по отношению к различным видам топлива, а также низким уровнем вредных выбросов, что обуславливает перспективы их применения в различных сферах народного хозяйства [1,2]. Основная проблема связана с высокой стоимостью электроэнергии, производимой с помощью ТОТЭ, поэтому для коммерциализации данных устройств необходим переход от использования драгоценных металлов в качестве электродов к применению более дешевых материалов, что осуществимо при снижении рабочей температуры (ниже  $700^\circ\text{C}$ ) [3,4]. С другой стороны, снижение рабочей температуры приведет к существенному увеличению омического сопротивления электролита. Для сохранения высоких мощностных показателей среднетемпературного ТОТЭ необходимо применение материалов электролитов с высокой проводимостью в среднетемпературном интервале, а также снижение сопротивления электролита за счет его толщины (применение тонкопленочных технологий в конструкциях с несущими электродами) с одновременной разработкой высокоактивных электродов.

В настоящее время в качестве конструкционной керамики в электрохимических устройствах (ЭХУ) используется в основном оксид циркония, стабилизированный оксидами иттрия и скандия. Материалы ряда  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$  (YSZ) характеризуются достаточно высокой проводимостью в высокотемпературном интервале, сохраняют ста-

бильность свойств при низких парциальных давлениях кислорода, в связи с чем именно они находят широкое применение в электрохимических устройствах с рабочей температурой  $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ . Однако при температуре  $800^\circ\text{C}$  их проводимость снижается до  $0.044\ \text{S/cm}$ , что недостаточно для обеспечения качественной работы ЭХУ [5]. Наилучшими характеристиками из всех известных твердых электролитов на основе оксида циркония являются электролиты на основе  $\text{ZrO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3$ , проводимость которого при  $800^\circ\text{C}$  составляет  $0.116\ \text{S/cm}$ . Проблема, связанная с фазовой неустойчивостью этих материалов, до сих пор не решена, это обуславливает нестабильность электрофизических свойств при длительных испытаниях ТОТЭ [6,7].

Твердые растворы на основе  $\text{CeO}_2$  обладают высокой ионной проводимостью, при температурах ниже  $800^\circ\text{C}$  в 4–5 раз превышающей проводимость  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ , высокой каталитической активностью к прямому окислению метана, низким взаимодействием с материалами катодов, что делает привлекательным их использование как в качестве материалов электролитов среднетемпературных ТОТЭ, так и в других ЭХУ — электролизерах и датчиках, а также в качестве компонента композитных электродов и каталитических мембран [8]. Исследования многокомпонентных систем на основе  $\text{CeO}_2$  показали, что совместное легирование редкоземельными и щелочноземельными элементами приводит как к увеличению проводимости по сравнению с одиночно-легированными твердыми растворами, так и расширяет их электролитическую область за счет снижения уровня электронной проводимости в восстановительных условиях [9,10].

Среди тонкопленочных технологий формирования структур ТОТЭ наиболее технологически гибким и привлекательным является метод электрофоретического осаждения (ЭФО) [11,12]. Технология формирования тонких пленок электролита ТОТЭ методом ЭФО подразумевает приготовление устойчивых суспензий нанопорошков и их применение при нанесении на покрываемую поверхность электрода—подложки действием постоянного электрического поля напряженностью 10–100 V/cm с последующим спеканием.

В литературе в основном представлены данные по получению пленок ТОТЭ электрофоретическим осаждением нанопорошков  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  (SDC),  $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  (GDC), полученных методом сжигания геля с использованием поливинилового спирта (ПВС) и нанопорошка широко распространенного электролита YSZ, произведенного известными фирмами Tosoh (Япония) и Sigma–Adrich (UK) [13–16]. В наших ранних работах были получены закономерности формирования покрытий ТОТЭ методом ЭФО с использованием устойчивых самостабилизированных суспензий слабоагрегированных нанопорошков YSZ, полученных методом лазерного испарения мишени [17–20]. Подобные слабоагрегированные нанопорошки  $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (CSSBO) электролита были получены и исследованы в [21]. В недавних наших работах [22,23] были подробно проанализированы условия получения самостабилизированных суспензий на основе таких нанопорошков. В настоящей работе, которая является логическим продолжением наших работ по получению и исследованию свойств тонкопленочных электролитов методом ЭФО, представлены подробные результаты выбора оптимального технологического режима ЭФО с точки зрения получения однородных бездефектных тонкопленочных покрытий и исследования электрических и механических свойств тонкопленочного  $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (CSSBO) электролита на несущей катодной подложке  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (LNO).

## Экспериментальная часть

Нанопорошок  $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  был получен испарением мишени с последующей конденсацией (ЛИК) с помощью иттербиевого волоконного лазера с длиной волны 1.07  $\mu\text{m}$ . Исходный порошок CSSBO был приготовлен методом твердофазного синтеза [21]. Мишень для испарения представляла собой цилиндр диаметром 60 mm и высотой 20 mm. Мишень была спрессована из крупнозернистого порошка с последующим отжигом при температуре 1300°C в течение 3 h.

На рис. 1 представлены электронная микрофотография и кривая дифференциального числового распределения по размерам частиц нанопорошка CSSBO. Частицы нанопорошка CSSBO имеют как сферическую, так и ограниченную форму. Вероятно это связано с характером конденсации частиц. Частицы CSSBO имеют высокую

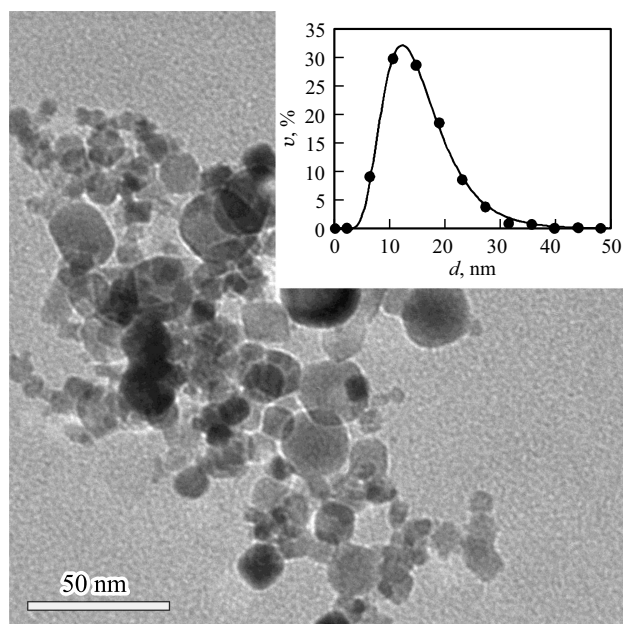


Рис. 1. Электронная микрофотография и кривая дифференциального числового распределения по размерам наночастиц CSSBO.

температуру конденсации, что обуславливает возможность конденсации из паровой фазы на твердых зародышевых частицах, сопровождаемой ростом кристаллических граней. Среднечисловой диаметр наночастиц CSSBO составил 15 nm.

Распределение частиц по размерам, полученное методом графического анализа микрофотографий, имеет логнормальный вид (рис. 1) и описывается функцией следующего вида:

$$f(d) = (d\sigma\sqrt{2\pi})^{-1} \exp\left(-\frac{(\ln d - \ln \mu)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (1)$$

где  $\mu = 14.1$ ,  $\sigma = 0.403$ .

Удельная поверхность нанопорошка CSSBO была определена методом БЭТ и составила  $S_{sp} = 53 \text{ m}^2/\text{g}$ . Для сферических частиц значение удельной поверхности позволяет рассчитать средний диаметр частиц по формуле [24]:

$$d_{БЭТ} = \frac{6}{\rho S_{sp}}, \quad (2)$$

где  $\rho$  — плотность материала ( $\rho_{\text{CSSBO}} = 6.6 \text{ g/cm}^3$ ). Средний диаметр частиц CSSBO, вычисленный по формуле (2), составляет 17 nm. Близость среднего размера частиц, определенного различными методами, свидетельствует о слабом агрегировании материала.

По данным РФА нанопорошок CSSBO — однофазный и представляет собой твердый раствор на основе кубической формы  $\text{CeO}_2$  с пространственной группой  $Fm-3m$  (225), параметром решетки  $a = 5.440(3) \text{ \AA}$ , областью когерентного рассеяния 14(1) nm. При нагревании нанопорошка CSSBO до 1000°C со скоростью

10 K/min в условиях продувки аргоном с расходом 60 ml/min на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии отсутствовали пики, соответствующие выделению или поглощению тепла, что указывает на термическую стабильность нанопорошка в указанном диапазоне.

Для получения суспензии нанопорошка CSSBO использовали смешанную дисперсионную среду изопропанол (ос. ч., „Компонент–Реактив“, Москва)/ацетилацетон (ч.д.а., Merck) в соотношении 50/50 vol.%. Суспензии концентрацией 10 g/l готовили по точной навеске нанопорошка с добавлением 1.5–3.0 g/l БМК-5 (сополимер бутилметакрилата и 5 mass.% метакриловой кислоты) и обрабатывали ультразвуком с помощью ультразвуковой ванны УЗВ-13/150-ТН в течение 125 min.

Электронные микрофотографии получали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 2100 и растрового электронного микроскопа LEO 982. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре D8 DISCOVER в медном излучении с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Обработку выполняли с использованием программы TOPAS-3 с ритвельдовским алгоритмом уточнения структурных параметров. Удельную поверхность нанопорошка определяли объемным вариантом метода БЭТ по низкотемпературной равновесной сорбции паров азота из смеси с гелием на вакуумной сорбционной установке Micromeritics TriStar 3000. Термический анализ нанопорошка проводили на установке термического анализа NETZSCH STA-409.

Электрофоретическое осаждение выполняли на специализированной компьютеризированной установке, обеспечивающей режимы постоянства тока или напряжения, которая была разработана и изготовлена в лаборатории импульсных процессов ИЭФ УрО РАН. Катодом служила подложка из  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (LNO) площадью 12 mm<sup>2</sup>. Для изготовления подложки материал синтезировали методом твердофазного синтеза, прессовали в таблетки при давлении 4 t/cm<sup>2</sup> и спекали при температуре 1400°C. Пористость образцов при таком режиме спекания составила 12–15%. В качестве анода использовали диск из нержавеющей стали, расстояние между электродами составляло 1 см. Для получения однородного покрытия без трещин использовали режим осаждения при постоянном напряжении 80 V. Время осаждения составляло 1 min. При этом масса осажденного слоя составляла 2.5 mg/cm<sup>2</sup> геометрической поверхности катода, а плотность тока составляла 1.8 mA/cm<sup>2</sup>. Уплотнение осажденных покрытий проводили в центрифуге при обработке со скоростью 1000 rpm в течение 2 min (Hermle Z383, бакетный ротор).

Шероховатость поверхности покрытия определяли с помощью прибора Zygo NewView 500. При этом за величину Ra принимали шероховатость по площади 700 × 500 μm, а само значение Ra усредняли по пяти измерениям. Для измерения адгезии покрытия к подложке использовали метод царапания. Для этого использовали прибор Nanotest 600 с модулем акустической

эмиссии. Царапины наносили в следующем режиме: скорость движения конусного индентора (радиус скругления острия — 5 μm) вдоль поверхности образца — 5 μm/s, длина царапины — 500 μm, скорость прикладывания нагрузки — 5 μm/s, максимальная нагрузка — 500 mN. Значение критической нагрузки  $L_{cr}$  определяли по первому отклику сигнала акустической эмиссии AcEm и усредняли по пяти значениям.

Проводимость компактов LNO и CSSBO была измерена четырехзондовым методом на воздухе в интервале температур 500–850°C с шагом 50°C с изотермической выдержкой 1 h. Оценка проводимости тонкой пленки была выполнена методом импедансной спектроскопии с использованием анализатора спектра FRA-1260 с электрохимической приставкой EI-1287 (Solartron Instruments Inc.) в диапазоне частот от 0.1 Hz до 1 MHz при амплитуде приложенного синусоидального сигнала 20 mV. Измерения проводили в данном интервале температур при нагреве и охлаждении на ячейке с Pt электродами, которые были нанесены по обе стороны образца (катод LNO толщиной 1 mm с 2 μm слоем пленки CSSBO). Сопротивление катода LNO вычитали из общего измеренного сопротивления для оценки проводимости пленки.

## Результаты и обсуждение

Используя нанопорошок CSSBO, полученный методом ЛИК, мы приготовили устойчивые самостабилизированные суспензии в смешанной дисперсионной среде, имеющие положительный и достаточно высокий дзета-потенциал, равный +31 mV, реализующийся в слабокислой среде pH = 4 [22,23]. Полученные суспензии нанопорошка CSSBO мы применили для формирования покрытий твердого электролита TOTЭ на плотном катоде LNO методом электрофоретического осаждения. Известно, что параметрами, определяющими режим ЭФО, являются: напряжение; время осаждения; состав суспензии, включающий как концентрацию порошка и полимерного связующего, так и состав среды; температура; перемешивание. По литературным данным [11] электрофоретический перенос частиц успешно осуществляется в широком диапазоне напряжений. С целью получения однородного, бездефектного покрытия, мы варьировали напряжение от 30 до 100 V. Согласно классическому уравнению электрофореза, перенос массы прямо пропорционален напряженности поля и времени, что позволяет гибко управлять количеством осаждаемого материала [25]

$$m = \frac{2}{3} C \varepsilon_0 \frac{\varepsilon E \xi}{\eta} t, \quad (3)$$

где  $m$  — осаждаемая масса,  $C$  — концентрация частиц,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды,  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума,  $E$  — напряженность однородного электрического поля,  $\eta$  — вязкость среды,  $t$  — время осаждения,  $\xi$  — потенциал. Теоретически данное уравнение (3) могло быть использовано для

**Таблица 1.** Характеристика поверхности неспеченных покрытий по данным оптической микроскопии, полученных из суспензии нанопорошка CSSBO с различным содержанием полимерного связующего БМК-5

Концентрация нанопорошка в суспензии, г/л	Концентрация полимерного связующего в суспензии, г/л	Режимы ЭФО		Характеристика поверхности покрытия
		Напряжение, V	Время осаждения, min	
10	1.5	30	1	без трещин, неоднородная „островковая“ структура
		50	1	отдельные мелкие трещины
		80	1	Сетка трещин
		100	1	Сетка трещин
	2.3	50	1	однородная бездефектная структура
		80	1	Отдельные трещины
		100	1	Сетка трещин
	3.0	50	1	однородная бездефектная структура
		80	1	однородная бездефектная структура
		100	1	отдельные трещины

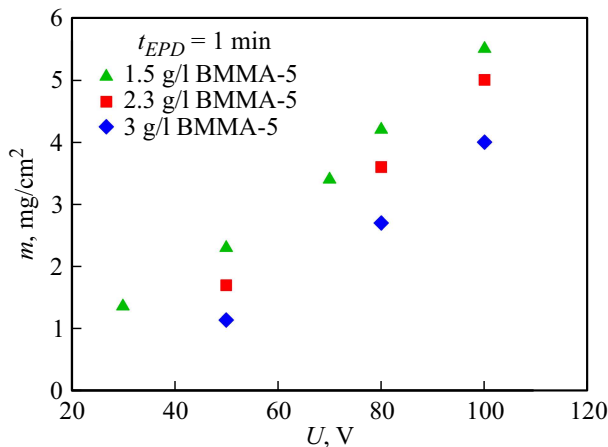
задания режима ЭФО, обеспечивающего определенную массу осадка на электроде, однако на практике это невозможно, и параметры ЭФО обычно подбираются эмпирически. Это связано с тем, что существенная часть тока через систему обеспечивается ионами, имеющимися в суспензии, а так же тем, что суспензия представляет собой неравновесную коллоидную систему, свойства которой изменяются при проведении процесса ЭФО [12,26]. Нами была проведена серия экспериментов по подбору концентрации полимерного связующего в суспензии нанопорошка CSSBO, по выбору режима проведения ЭФО для получения пленок без трещин и дефектов. Установлено, что, с одной стороны, для устойчивого формирования сплошного покрытия при ЭФО требуется напряжение свыше 50 V, с другой стороны — при дальнейшем повышении напряжения в покрытии возникают трещины. Диапазон напряжений, при котором возможно получение бездефектных покрытий, зависит от содержания полимерного связующего. В табл. 1 представлены результаты экспериментов по получению покрытий CSSBO на плотных катодах LNO при различном содержании полимерного связующего. Из табл. 1 видно, что при концентрации полимерного связующего 1.5 г/л пленка CSSBO без трещин формируется только при напряжении 30 V, однако она имеет неоднородную „островковую“ структуру, что говорит о том, что напряжения 30 V не достаточно для формирования однородной пленки на всей поверхности подложки. При напряжении 50 V на поверхности покрытия появляются отдельные мелкие трещины, а при повышении напряжения до 80–100 V на поверхности пленок образуется сетка из трещин, хотя пленка уже занимает всю поверх-

ность подложки. Повышение концентрации БМК-5 до 2.3 г/л позволило получить пленку CSSBO без трещин уже при напряжении 50 V. Повышение концентрации БМК-5 до 3 г/л позволило получить пленки CSSBO без трещин при напряжении 50–80 V. При дальнейшем увеличении концентрации БМК-5 до значений, превышающих 3.0 г/л, не происходит процесс ЭФО, поскольку этому препятствует адсорбированный на поверхности наночастиц полимер. Следовательно, оптимальная концентрация БМК-5 в суспензии составляет 2.5–3.0 г/л, при этой концентрации не происходило растрескивания пленки при сушке. Такая концентрация полимерного связующего обеспечивает требуемый уровень заполнения пустот в упаковке наночастиц в покрытии, полученном при ЭФО.

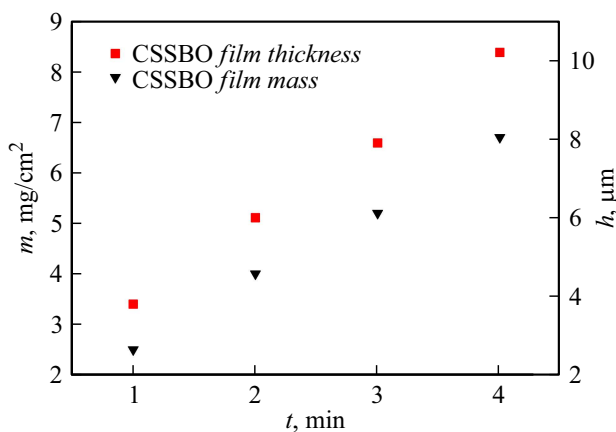
На рис. 2 представлена зависимость массы покрытия от напряжения и концентрации полимерного связующего БМК-5 при одинаковом времени проведения ЭФО ( $t = 1$  min). Из рисунка видно, что во всех случаях при увеличении напряжения осаждения масса растет по линейному закону, при повышении концентрации полимерного связующего осажденная масса уменьшается, что, возможно, связано с увеличением адсорбированного полимера на поверхности наночастиц и их агрегатов в суспензии. Согласно полученным выше закономерностям, был определен оптимальный вариант условий проведения ЭФО, а именно оптимальное напряжение осаждения составляло 80 V и концентрация БМК-5 — 3 г/л. При этих условиях проведено варьирование времени осаждения от 1 до 4 min (табл. 2) для определения кинетики процесса и получения требуемой толщины и массы покрытия.

**Таблица 2.** Характеристика покрытий CSSBO

Номер образца	Время осаждения, min	Масса покрытия CSSBO, $\text{mg}/\text{cm}^2$	Толщина несеченного покрытия, $\mu\text{m}$	Характеристика поверхности покрытий
1	1	2.5	3.8	Без трещин
2	2	4.0	6.0	Появление единичных трещин
3	3	5.2	7.9	Сетка мелких трещин
4	4	6.7	10.2	Сетка мелких трещин



**Рис. 2.** Зависимость массы покрытия от напряжения и концентрации полимерного связующего БМК-5 при одинаковом времени проведения ЭФО ( $t = 1$  min).



**Рис. 3.** Зависимость массы и толщины покрытия от времени проведения ЭФО.

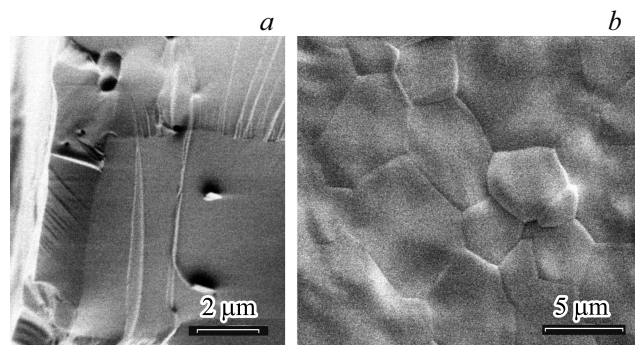
Данные, приведенные в табл. 2, демонстрируют, что при постоянном напряжении с увеличением времени осаждения увеличиваются масса и толщина осаждаемого

покрытия CSSBO. Линейная зависимость массы и толщины покрытия CSSBO от времени проведения ЭФО показана на рис. 3. При достижении критического значения массы покрытия CSSBO ( $m = 4.0 \text{ mg}/\text{cm}^2$ ) наблюдается растрескивание пленки. С целью получения однородных покрытий CSSBO без трещин ЭФО проводили при постоянном напряжении 80 V (плотность тока  $1.8 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) в течение 1 min.

На рис. 4 приведены электронные микрофотографии поверхности и поперечного скола покрытия CSSBO, спеченного при температуре  $1400^\circ\text{C}$  с 6-часовой изотермической выдержкой. Видно, что полученный электролит имеет плотную зернистую структуру с размерами зерен от 1 до  $8 \mu\text{m}$ , толщина электролита составляет порядка  $2 \mu\text{m}$ , что обеспечивает успешное разделение анодного и катодного пространства в ТОТЭ.

Результаты исследования электрических свойств осаждаемой пленки в сравнении с компактами LNO и CSSBO представлены на рис. 5. Из рис. 5 видно, что энергии активации общей проводимости пленки CSSBO и компакта имеют близкие значения. Однако значение общей проводимости для тонкой пленки CSSBO выше, чем для поликристаллического компакта во всем диапазоне температур, что может быть связано с минимизацией сопротивления границ зерен при таком соотношении толщины пленки и среднего размера зерна. Наш результат согласуется с результатами исследований, проведенных для пленки YSZ [27], в которых показано, что пленки с микронным размером зерна имеют более высокую проводимость, что благоприятно для применения в ТОТЭ в сравнении с пленками, имеющими наноразмерные зерна.

Шероховатость поверхности образца составила  $0.20 \pm 0.05 \mu\text{m}$ . Критическая нагрузка, при которой происходило разрушение покрытия, составила  $111 \pm 14 \text{ mN}$ . При этом индентор внедрялся на глубину  $5.7 \pm 0.6 \mu\text{m}$ . Это значение превышает толщину покрытия, что указывает на его высокие адгезионные свойства. Также это косвенно подтверждается характером кривой амплитуды сигнала акустической эмиссии, которая представляет собой не отдельные пики (как в случае



**Рис. 4.** Электронные микрофотографии поверхности (b) и поперечного скола (a) покрытия CSSBO, спеченного при температуре  $1400^\circ\text{C}$  с 6-часовой изотермической выдержкой (LEO 982).

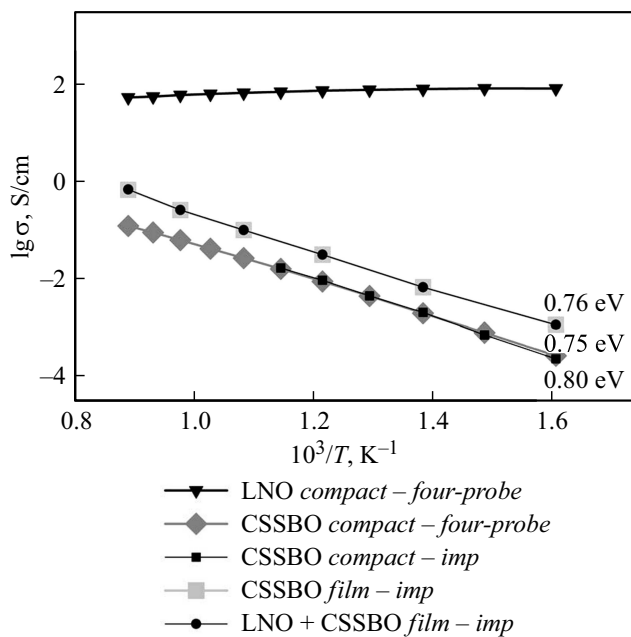


Рис. 5. Зависимость проводимости от обратной температуры для тонкой пленки CSSBO и компактов LNO и CSSBO.

хрупких покрытий с низкой адгезией), а ступеньку. Вероятно, при постоянном увеличении нагрузки происходит диссипация вводимой энергии разрушения в виде пластической деформации покрытия, исключая образования микротрещин. Это, в свою очередь, приводит к повышению эксплуатационных свойств газоплотного электролита, так как его разрушение происходит сразу на макроскопическом уровне и при достаточно большой механической нагрузке. Данное объяснение подтверждается поведением индентора при постоянно нарастающей нагрузке. Перед моментом разрушения глубина проникновения индентора  $d$  выходит на насыщение, при котором отсутствуют резкие перепады глубины вдавливания.

## Заключение

Таким образом, в настоящей работе проведено исследование режимов осаждения тонких пленок твердого электролита  $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  на катодной подложке  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (LNO) методом электрофореза из самостабилизированных суспензий нанопорошка в смешанной дисперсионной среде изопропанол/ацетилацетон (50/50 vol.%). Исследованы микроструктура, электрические и механические свойства тонкой пленки твердого электролита ( $2\ \mu\text{m}$ ), спеченной при температуре  $1400^\circ\text{C}$  и 6 h изотермической выдержки. Показано, что пленка характеризуется высокими адгезионными свойствами, зерновой структурой (размер зерен от 1 до  $8\ \mu\text{m}$ ) и обладает общей проводимостью  $0.1\ \text{S/cm}$  при  $650^\circ\text{C}$ .

Авторы выражают благодарность с.н.с. Кайгородову А.С. и м.н.с. Тимошенко О.Р. за помощь в проведении анализов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00025-а, стипендии президента Российской Федерации № СП-536.2015.1 и темы государственного задания № 0389-2014-0002, Акта 211 правительства Российской Федерации, соглашение № 02.A03.21.0006.

## Список литературы

- [1] Vielstich W., Lamm A., Gasteiger H.A. Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications. Wiley, 2003 Vol. 3, 4. P. 3826.
- [2] Laosiripojana N., Wiyaratn W., Kiatkittipong W., Arpornwichanop A., Soottitawat A., Assabumrungrat S. // Engineer. Journ. 2009. Vol. 13. N 1. P. 65.
- [3] Minh N.Q. // Solid State Ionics. 2004. Vol. 174. P. 271.
- [4] Wachsman E.D., Singhal S.C. // American Ceramic Society Bulletin. 2010. Vol. 89. N 3. P. 22.
- [5] Fergus J.W. // J. Power Sources. 2006. Vol. 162. P. 30.
- [6] Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. // Solid State Ionics. 1996. Vol. 86–88. P. 1131.
- [7] Chen Y., Orlovskaya N., Payzant E.A., Graule T., Kuebler J. // J. Europ. Ceram. Soc. 2015. Vol. 35. P. 951.
- [8] Mogensen M., Sammes N.M., Tompsett G.A. // Solid State Ionics. 2000. Vol. 129. N 1–4. P. 63.
- [9] Mori T., Drennan J., Wang Y., Lee J.H., Li J.G., Ikegami T. // J. Electrochem. Soc. 2003. Vol. 150. A665.
- [10] Pikalova E.Yu., Bamburov V.G., Murashkina A.A., Neumim A.D., Demin A.K., Plaksin S.V. // Russian Journ. Electrochem. 2011. Vol. 47. P. 690.
- [11] Besra L., Liu M. // Progress Mater. Sci. 2007. Vol. 52. P. 1.
- [12] Corni I., Ryan M.P., Boccaccini A.R. // J. Europ. Ceram. Soc. 2008. Vol. 28. P. 1353.
- [13] Bhosale A.G., Kadam M.B., Rajeev Joshi, Pawar S.S., Pawar S.H. // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 484. P. 795.
- [14] Talebi T., Raissi B., Maghsoudipour A. // Int. J. Hydrog. Energy. 2010. Vol. 35. P. 9434.
- [15] Guo F., Javed A., Shapiro I.P., Xiao P. // J. Europ. Ceram. Soc. 2012. Vol. 32. P. 211.
- [16] Xu H., Shapiro I.P., Xiao P. // J. Europ. Ceram. Soc. 2010. Vol. 30. P. 1105.
- [17] Kalinina E.G., Safronov A.P., Kotov Yu.A. // Russian Journ. Electrochem. 2011. Vol. 47. P. 671.
- [18] Kalinina E.G., Lyutyagina N.A., Leiman D.V., Safronov A.P. // Nanotechnologies in Russia. 2014. Vol. 9. P. 274.
- [19] Калинина Е.Г., Лютыгина Н.А., Сафронов А.П., Буянова Е.С. // Неорганические материалы. 2014. Vol. 50. N 2. P. 202.
- [20] Калинина Е.Г., Лютыгина Н.А. // ЖФХ. 2014. Т. 88. № 11. С. 1840.
- [21] Pikalova E.Yu., Nikonov A.V., Zhuravlev V.D., Bamburov V.G., Samatov O.M. et al. // Inorg. Mater. 2011. Vol. 47. N 4. P. 396.
- [22] Kalinina E.G., Pikalova E.Yu., Menshikova A.V., Nikolaenko I.V. // Solid State Ionics. 2016. Vol. 288. P. 110.
- [23] Калинина Е.Г., Саматов О.М., Сафронов А.П. // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 8. С. 922.
- [24] Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, 1982. 304 p.
- [25] Ishihara T., Sato K., Takita Y. // J. Am. Ceram. Soc. 1996. Vol. 79. N 4. P. 913.
- [26] Fukada Y., Nagarajan N., Mekky W. // J. Mater. Sci. 2004. Vol. 39. P. 787.
- [27] Peters Ch., Weber A., Butz B., Gerthsen D., Ivers-Tiffé E. // J. Am. Ceram. Soc. 2009. Vol. 92. P. 2017.