

На правах рукописи

Агаркова Екатерина Алексеевна



**Многослойные Ni-керметные аноды с тонкопленочными
электролитами для высокоэффективных твердооксидных
топливных элементов**

1.3.8 Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Черноголовка – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской Академии Наук (ИФТТ РАН).

Научный руководитель: **Бредихин Сергей Иванович**
Доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией спектроскопии дефектных структур

Официальные оппоненты: **Бронин Дмитрий Игоревич,**
Доктор химических наук, Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией твердооксидных топливных элементов

Меркулов Олег Владимирович,
Кандидат химических наук, Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, старший научный сотрудник лаборатории оксидных систем

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской Академии Наук (ИХТТМ СО РАН).

Защита состоится «6» декабря 2022 г. в ___ часов ___ минут на заседании диссертационного совета 24.1.136.01 (Д 002.100.02) при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук по адресу: 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институте физики твердого тела Российской академии наук и на сайте диссертационного совета: <http://www.issp.ac.ru/main/index.php/ru/diss-council.html>

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

24.1.136.01 (Д 002.100.02),

Доктор технических наук

Курлов В.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

В настоящее время, в основном, генерация электрической энергии основана на электромеханических способах преобразования энергии ископаемого топлива, когда тепловая энергия сгорания топлива преобразуется в механическую энергию вращения, которая в электрогенераторе превращается в электрическую. Существующие способы непрямого преобразования энергии топлива (через механическую энергию) имеют ряд существенных недостатков, главным из которых является низкий коэффициент полезного действия (КПД) традиционных генераторов, который, безусловно, растет с повышением мощности систем, достигая значения 60 % в энергоустановках мощностью 600-1500 МВт, работающих по парогазовому циклу.

Альтернативная энергетика призвана найти способы получения электроэнергии из возобновляемых источников энергии с высоким КПД и без вреда для окружающей среды. К наиболее известным альтернативным источникам энергии относятся ветроэнергетические установки, солнечные панели. В обоих случаях для генерации электроэнергии необходимы особые условия окружающей среды. Солнечные панели неэффективны на большей части заселенной территории России из-за малого количества солнечных дней, газовой задымленности больших промышленных центров. Ветер же еще более непредсказуем и не гарантирует генерации электроэнергии в нужном объеме. Хотя, безусловно, данные методы обладают основным преимуществом – экологичностью, и в ряде применений будут востребованы.

Топливные элементы (ТЭ) также относятся к альтернативным источникам электроэнергии. Они напрямую преобразуют энергию, высвобождающуюся в результате протекания окислительных и восстановительных реакций на электродах, в электричество. Топливные элементы для своей работы могут использовать ископаемые топлива или их производные, а КПД энергоустановок на их основе достигает гораздо более высоких значений, нежели КПД традиционных источников энергии, что позволяет существенно снизить потребление углеводородного топлива и, как следствие, углеродный след по сравнению с традиционными источниками энергии. Одним из наиболее перспективных видов ТЭ являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ).

ТОТЭ представляют собой электрохимические генераторы электрической энергии и высокопотенциального тепла [1]. Эти устройства вырабатывают энергию, преобразуя энергию химической реакции окисления углеродсодержащего топлива, при этом вредные выбросы CO и NO_x в атмосферу не превышают допустимые нормы, установленные ВОЗ [2,3]. Это объясняется тем, что CO из состава синтез-газа, получаемого из углеводородов,

являясь топливом, окисляется до углекислого газа (выбросы в расчете на кВт·ч электроэнергии кратно ниже, чем в традиционных генераторах, за счет кратно более высокого КПД), а NO_x не образуется при рабочей температуре ТОТЭ.

Такие преимущества ТОТЭ, как автономность и длительный межсервисный интервал обслуживания делают данные устройства незаменимыми в условиях отсутствия центральной сети энергоснабжения и при использовании в качестве автономных источников питания. Масштабируемость технологии позволяет изготавливать на основе ТОТЭ энергоустановки с широким мощностным диапазоном – от единиц кВт до МВт.

В настоящее время ведутся работы по разработке ТОТЭ, работающих на биогазе и свалочном газе, что еще больше расширяет области применения ЭУ на ТОТЭ [4-7].

Наиболее широкое развитие получила технология ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции – ТОТЭ первого поколения. По большей части это связано с особенностями изготовления единичного ТОТЭ. В электролит-поддерживающей конструкции основную механическую нагрузку несет на себе мембрана твердого электролита – анионный проводник, расположенный в центре элемента. Температура формирования мембраны лежит выше 1450 °С. В свою очередь, стандартные материалы электродов, которые изготавливаются на обеих поверхностях керамической мембраны (толщиной 150-200 мкм), формируются при существенно более низких температурах (1200-1300 °С), что позволяет изготавливать плоскопараллельные бездефектные ТОТЭ [8-10].

В 1989 году группой исследователей из Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН был создан прототип энергоустановки мощностью 1 кВт на основе трубчатых ТОТЭ первого поколения [11]. Прототип состоял из 6 стеков по 16 единичных элементов. При рабочей температуре 900 °С плотность мощности составляла 200 мВт/см². Одним из недостатков, препятствующих дальнейшему развитию и внедрению данной технологии, являлось использование платины в качестве электродов.

К ТОТЭ второго поколения относят элементы анод-поддерживающей конструкции. Основное отличие от ТОТЭ первого поколения заключается в переходе от анионных мембран толщиной 150-200 мкм к тонкопленочным мембранам толщиной 5-10 мкм [12-15]. За счет этого существенно уменьшается общее сопротивление элемента, т.к. в электролит-поддерживающих ТОТЭ большая часть омических потерь происходит именно в мембране твердого электролита, это позволяет повысить величину удельной мощности, понизить рабочую температуру и, как следствие, замедлить деградацию элемента. В случае анод-поддерживающих ТОТЭ механическую нагрузку несет на себе анод. Помимо этого, анод должен быть электрохимически активным и газопроницаемым, поскольку

помимо поддерживающей функции он должен обеспечивать свои основные функции – окисление и перенос топлива (H_2 и CO) в зону реакции, а также обратный транспорт продуктов реакции H_2O и CO_2 через трехмерную систему пор.

Помимо очевидных преимуществ переход к ТОТЭ второго поколения влечет за собой ряд проблем:

1. Для функционирования ТОТЭ необходимо сформировать несущий механически прочный анод с достаточной открытой пористостью (около 30 %), при сохранении его электронной и анионной проводимости.

2. При уменьшении толщины слоя электролита становится сложнее выполнить требование к его газоплотности, т.е. увеличиваются требования к качеству слоя, сужается выбор методов его изготовления.

С этим связан интерес большого количества российских исследователей к применению и развитию известных методик для изготовления тонкопленочного электролита. В Институте теплофизики им С.С. Кутателадзе СО РАН получил развитие один из методов CVD (chemical vapor deposition, химическое осаждение из газовой фазы) – процесс, в котором прекурсорами являются летучие комплексы металлов с органическими лигандами (MOCVD) [16]. Данным методом удается получать газоплотные тонкие пленки 8YSZ-электролита на поверхности пористого анодного электрода [16-17].

В Физико-энергетическом институте им. А.И. Лейпунского с 1996 года ведутся разработки планарных ТОТЭ и энергоустановок на их основе. В 2002 году основным направлением разработок стали планарные среднетемпературные ТОТЭ второго поколения. В рамках исследований были разработаны основы оригинальной технологии электростатического распыления для нанесения тонкопленочного электролита и защитных покрытий [18].

Несмотря на постоянно возрастающий интерес к твердооксидным топливным элементам и большое количество работ, направленных на их разработку, уровень развития технологии в России существенно отстает от мировых достижений. В большой степени это связано с наличием дотационной поддержки в ряде Европейских государств и США, которая позволяет новой технологии выйти на рынок и быть конкурентоспособной. В России же отсутствуют разработки промышленных технологий изготовления двухслойных анодных подложек, в связи с чем, большая часть исследований остается на уровне единичных макетных образцов.

По этим причинам проведенные в настоящей работе исследования по следующим основным направлениям: изучение влияния микроструктуры двухслойных анодных

подложек на механические и электрохимические характеристики единичных ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции, разработка промышленной технологии изготовления двухслойных анодных подложек с улучшенными механическими характеристиками, а также технологии изготовления ТОТЭ на несущем двухслойном аноде, направленные на создание высокоэффективных ТОТЭ второго поколения, безусловно являются **актуальными**.

Основной целью данной работы являлось изучение влияния микроструктуры токосъемных и функциональных слоев на электрохимические и механические характеристики двухслойных анодных подложек для планарных ТОТЭ второго поколения.

Для достижения поставленной Цели был решен ряд **Задач**:

1. Были определены оптимальные параметры изготовления двухслойных анодных подложек методом литья на движущуюся ленту: состав суспензии (вид и количество растворителей, диспергатора, связующего и пластификатора) с целью получения бездефектной сырой ленты; режим предварительной подготовки порошков (NiO, 8YSZ, крахмал) и режим высокотемпературной обработки с целью получения бездефектных механически прочных спеченных двухслойных анодных подложек.
2. Отработана методика изготовления газоплотного двухслойного тонкопленочного электролита толщиной 5-10 мкм на поверхности спеченной анодной подложки.
3. Для оценки работоспособности анодных подложек на их основе были изготовлены единичные ТОТЭ, для чего на поверхности газоплотного электролита методом трафаретной печати был изготовлен двухслойный катод состава LSCF-GDC/LSCF.
4. Изучены электрохимические характеристики изготовленных образцов с помощью метода импедансной спектроскопии и измерены вольтамперные характеристики в зависимости от рабочих условий (температура, токовая нагрузка). Определен вклад поляризационных потерь во внутреннее сопротивление единичного ТОТЭ.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Созданы научно-технологические основы разработки технологии изготовления двухслойных анодных подложек размером 100x100 мм для планарных ТОТЭ второго поколения.

2. Предложен и запатентован новый способ получения двухслойных анодных подложек с закругленными углами размером 100x100 мм, с использованием шлифованных огнеупорных пластин-пригрузов с рельефом в виде выступов и углублений.
3. Предложен способ изготовления тонкопленочного двухслойного 8YSZ/GDC электролита размером 100x100 мм методом реактивного магнетронного напыления на поверхности спеченных двухслойных анодных подложек.
4. Результаты электрохимической аттестации твердооксидных топливных элементов, изготовленных по предложенным технологиям.

Новизна работы заключается в следующем:

Предложены новые способы оптимизации микроструктуры двухслойных анодных подложек размером 100x100 мм и разработана технология их изготовления, включая способ термической обработки сырых двухслойных анодных подложек, который позволяет получать прочные бездефектные спеченные керамические подложки.

Предложен способ обеспечения механической стабильности пористых анодных подложек при окислительно-восстановительных циклированиях NiO/Ni. В частности, наиболее часто используемый в качестве прекурсора для изготовления анодной подложки оксид никеля заменен солью никеля, что обеспечивает механическую стабильность системы за счет мелкой дисперсности зерен NiO/Ni и высокую электронную проводимость.

Предложен способ предотвращения изгибовых деформаций анодных подложек размером 100x100 мм, возникающих во время их обжига. Он заключается в использовании плоских пластин-пригрузов в процессе спекания анодных подложек. Пластины-пригрузки представляют собой шлифованные пластины из Al₂O₃ с выполненным на их поверхности рельефом в виде углублений и выступов, что демпфирует изгибовые напряжения [Пат. 2735327].

Практическая ценность работы заключается в следующем:

В результате проведенной работы совместно с АО «НЭВЗ-Керамикс» (г. Новосибирск) была разработана и запатентована технология изготовления двухслойных анодных подложек размером 100x100 мм с улучшенной прочностью для батарей планарных твердооксидных топливных элементов второго поколения. Созданная технология позволяет впервые в РФ организовать серийное производство анодных подложек для батарей ТОТЭ второго поколения на производственной базе АО «НЭВЗ-Керамикс».

Единичные ТОТЭ, созданные на основе разработанных анодных подложек, показывают высокие электрохимические характеристики. В настоящее время они используются для сборки батарей ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции.

Личный вклад автора

Представленные результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Автор принимал участие в постановке задач, проведении экспериментов, анализе полученных результатов, написании статей, оформлении патента. Автор лично занимался оптимизацией режима обжигов анодных подложек, проведением механических и электрохимических испытаний, анализом результатов электрохимических испытаний. Автор внес основной вклад в написание статей и оформление Патента. Автор докладывал полученные результаты на конференциях, в том числе международных.

Апробация работы

Достоверность результатов подтверждается их воспроизводимостью на различных образцах и соответствием полученных результатов результатам, полученным другими исследователями, опубликованными в периодических изданиях.

Основные результаты диссертационной работы были доложены на следующих конференциях: 17th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XVII, Digital meeting, 2021), Восьмая Всероссийская конференция с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе" (Черноголовка, Россия, 2021), 6th Asian SOFC Symposium and Exhibition (Jeju Island, South Korea, 2021), BRICS Young Scientist Forum Conclave 2021 (Bangalore, India, 2021), Седьмая Всероссийская конференция с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе" (Черноголовка, Россия, 2020), Шестая Всероссийская конференция с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе" (Черноголовка, Россия, 2019), 62-ая научная конференция МФТИ (Долгопрудный, Россия, 2019), Пятая Всероссийская конференция с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе" (Суздаль, Россия, 2018).

Публикации автора по теме диссертации

Всего у диссертанта опубликовано 15 научных работ в высокорейтинговых научных журналах, 3 из которых по теме Диссертации:

1. Bilayered anode supports for planar solid oxide fuel cells: fabrication and electrochemical performance / E.A. Agarkova, I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov [et al.] // Materials Letters. – 2021. – V. 283. – P. 128752.
2. Relationships between mechanical stability of the anode supports and electrochemical performance of intermediate-temperature SOFCs / E.A. Agarkova, O.Yu. Zadorozhnaya, I.N. Burmistrov [et al.] // Materials Letters. – 2021. – V. 303. – P. 130516.
3. Layered solid-electrolyte membranes based on zirconia: production technology / O.Yu. Zadorozhnaya, E.A. Agarkova, O.V. Tiunova, Yu.K. Nepochatov // Russian Journal of Electrochemistry. – 2020. – V. 56, № 2. – p. 124-131.

По результатам, представленным в Диссертации, оформлен патент на изобретение:

1. Пат. 2735327 Российская Федерация, МПК Н01М 8/1213 Н01М 4/88. Способ изготовления двухслойной анодной подложки с тонкопленочным электролитом для твердооксидного топливного элемента / С.И. Бредихин, И.Н. Бурмистров, Д.А. Агарков, Е.А. Агаркова, Ю.К. Непочатов, О.Ю. Задорожная, О.В. Тиунова; заявитель и патентообладатель ИФТТ РАН; заявл. 12.05.2020, опубл. 30.10.2020, Бюл. №31. – 11с.: ил.

Результаты диссертационной работы были получены в рамках следующих проектов, в которых Е.А. Агаркова являлась грантополучателем или основным исполнителем:

1. УМНИК: «Разработка высокоэффективного мембранно-электродного блока для батареи твердооксидных топливных элементов», 2018-2020 гг.
2. СТАРТ: «Разработка полупромышленной технологии изготовления высокоэффективных анод-поддерживающих ТОТЭ с тонкопленочным электролитом», 2021 г.
3. РФФИ 19-38-90194 «Исследование влияния микроструктуры анодных подложек на электрохимические характеристики единичных анод-поддерживающих ТОТЭ», 2019-2022 гг.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы из 101 наименования, изложена на 127 страницах, содержит 43 рисунка и 5 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ВО ВВЕДЕНИИ обоснована актуальность темы диссертационной работы, поставлены цели и задачи исследования, описаны научная и практическая значимость результатов, перечислены основные положения, выносимые на защиту, указан личный вклад автора диссертации в работу.

ПЕРВАЯ ГЛАВА представляет собой краткий научный обзор литературы по теме диссертационной работы. В первом разделе рассмотрен принцип работы твердооксидных топливных элементов. Во втором разделе приведена классификация ТОТЭ по геометрии и типу конструкции. Указаны преимущества и недостатки каждого типа ТОТЭ. Третий раздел полностью посвящен методам формирования функциональных слоев единичных ТОТЭ планарной геометрии, используемых в Диссертационной работе.

ВТОРАЯ ГЛАВА посвящена экспериментальным процедурам. В первом разделе описаны используемые методики и образцы. Здесь приведено описание методик, позволяющих исследовать спекаемость композитных материалов, механические характеристики анодных подложек ТОТЭ, микроструктуру и электрохимические характеристики единичных ТОТЭ. В данном разделе также приведено обоснование использования композитного материала NiO/8YSZ для изготовления анодной подложки. Подробно описаны методики изготовления единичных ТОТЭ второго поколения и их составляющих, используемые в данной диссертационной работе.

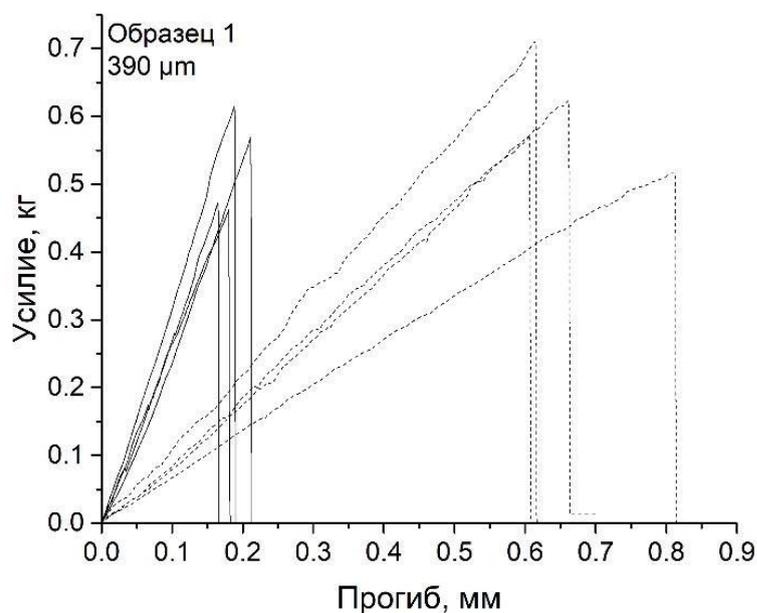
Во втором разделе описаны методика аттестации электрохимических характеристики единичных ТОТЭ.

В ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ приведены основные результаты, полученные в данной диссертационной работе.

Первый раздел посвящен непосредственно разработке технологии изготовления планарных двухслойных анодных подложек методом литья на движущуюся ленту. Работа проводилась совместно с АО «НЭВЗ-Керамикс» (г. Новосибирск) с использованием заводской линии литья на движущуюся ленту производства КЕКО.

Было установлено, что исходный гранулометрический состав композитного материала оказывает существенное влияние на механические характеристики анодных подложек. Равноразмерность зерен электронного и анионного проводников не позволяет образоваться каркасу структуры из зерен 8YSZ. В рабочих условиях NiO восстанавливает до металлического Ni с объемным эффектом (объем зерен уменьшается на несколько десятков процентов), что влечет за собой потерю механической стабильности анодной подложки.

В работе предложено использование соли никеля в качестве прекурсора для получения композитного материала NiO/8YSZ. Данный подход позволяет получить композит, состоящий из крупных (относительно зерен NiO) зерен диоксида циркония и мелкодисперсного оксида никеля, равномерно распределенного по всему объему. На рисунке 1 представлены результаты механических испытаний трех показательных образцов, изготовленных из различных прекурсоров – Образец 1 изготавливался из 50 % р-ра NiSO₄ и 8YSZ (зерна размером десятки нм, агломераты сферические размером до 100 мкм), Образец 3 изготавливался из агломерированного порошка NiO (размер зерен – десятки нм, размер агломератов- до 10 мкм) и 8YSZ (зерна – десятки нм, агломераты сферические размером до 100 мкм), а Образец 8 – из 50 % р-ра NiSO₄ и 8YSZ (зерна – десятки нм, агломераты сферические размером до 100 мкм). В Образцы 3 и 8 было добавлено 10 мас. % крахмала (от массы композитного материала).



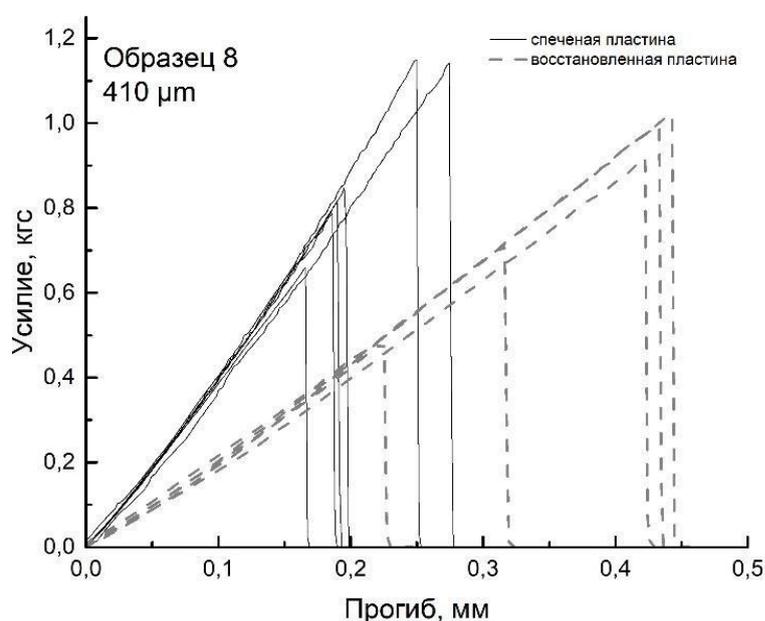
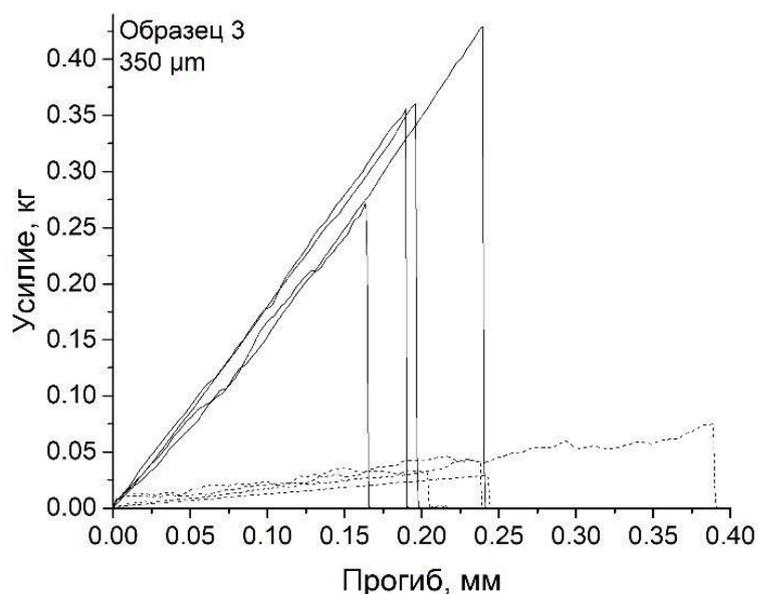


Рисунок 1 - Результаты механических испытаний двухслойных анодных подложек до (сплошная кривая) и после (пунктирная кривая) восстановления.

Сохранение высоких прочностных характеристик наблюдается в тех подложках, в которых наблюдается существенная разница размера зерна NiO и стабилизированного диоксида циркония (Образцы 1, 8). Примечательно, что созданная искусственно (введением порообразователя) дополнительная пористость в структуре Образца 8 не существенно повлияла на механические свойства: увеличились предельные нагрузки, при этом немного уменьшилась гибкость подложек.

Микроструктура токоъемного слоя подложек до и после восстановления, измеренная с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) представлена на рисунке 2.

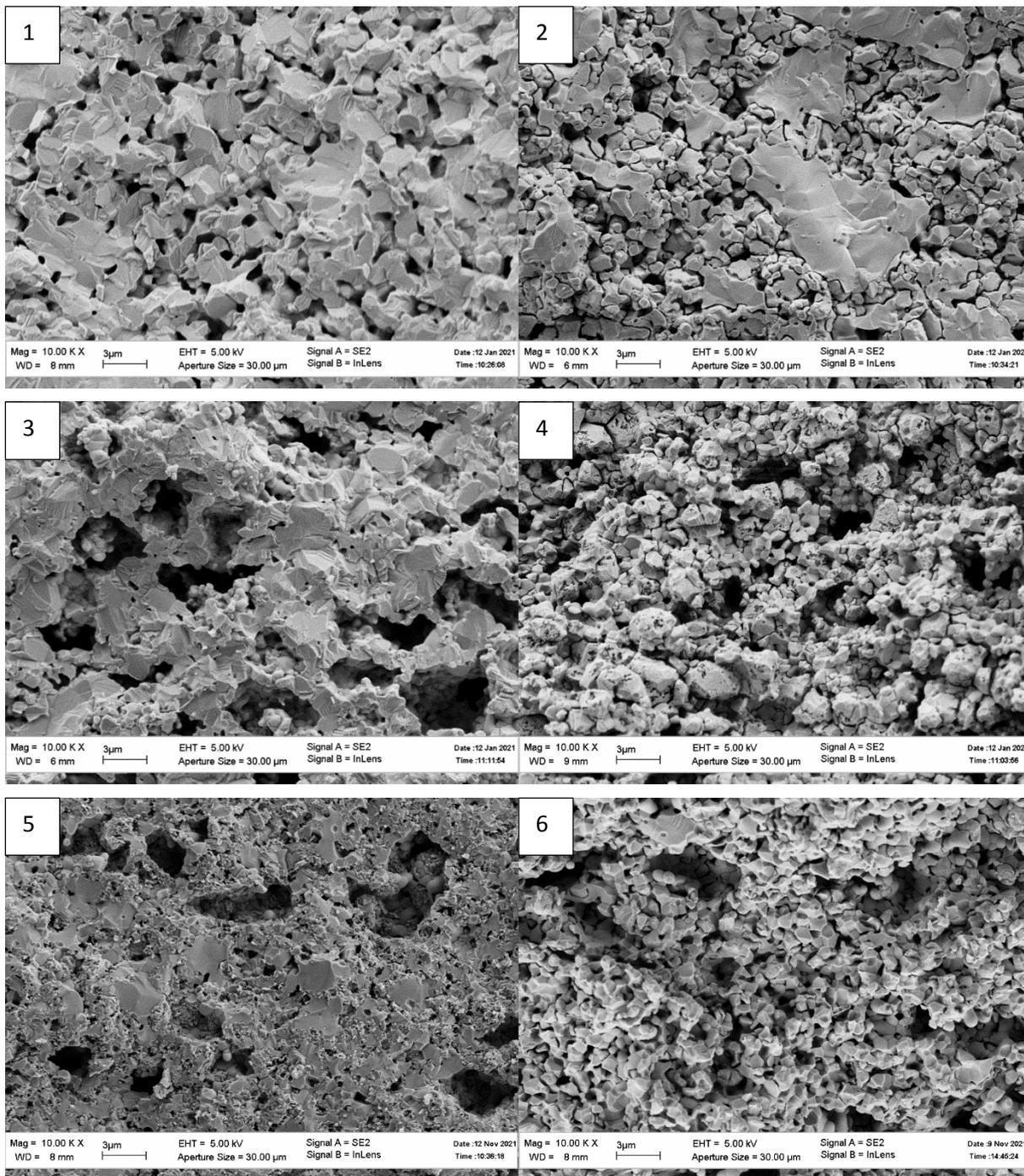


Рисунок 2 – СЭМ-изображения поперечного сечения токосъемного слоя анодных подложек образцов 1,3,8 (1,3,5) до и (2,4,6) после восстановления.

На электронно-микроскопических изображениях «после восстановления» хорошо видна структура токосъемного слоя анодных подложек. Зерна Ni после восстановления не такие гладкие, как зерна 8YSZ. Видно, что у Образца 3 зерна NiO имеют размер около 3 мкм, остальные образцы состоят из субмикронных зерен NiO. У Образцов 1 и 8 две фазы имеют очень четкие различия – субмикронные мелкие зерна NiO и 3-5 мкм зерна 8YSZ.

В работе проведена оптимизация состава суспензии с целью получения бездефектных сырых листов, легко отделяющихся от несущей ПЭТФ-пленки (полиэтилентерефталат). Для получения пористой структуры спеченной анодной подложки в суспензию добавлялся порообразователь (рисовый крахмал). Для предотвращения деляминации структуры во время обжига двухслойной анодной подложки, связанной с различием в содержании органических компонентов в толстом токосъемном и тонком функциональном слоях, в суспензии для получения функционального слоя было увеличено содержание пластификаторов. Состав суспензии представлен в таблице 1.

Таблица 1. Состав суспензий для литья лент токосъемного и функционального слоев анодной подложки

	Токосъемный слой, %	Функциональный слой, %
8YSZ	21	33
NiO	35	25
Растворители	26	30
ПВБ	5	5
ПЭГ-2000	3	3
Дибутилфталат	3	3
Рыбий жир	1	1
Крахмал	6	0

Количество крахмала в ленте токосъемного слоя было выбрано следующим образом. Были изготовлены ленты токосъемного анода с содержанием крахмала 0, 10 и 20 мас. % от массы композита. Обжиг полученных подложек проводился при температуре выдержки 1350 °С в течение четырех часов. Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения полученных подложек изображено на рисунке 3.

Содержание крахмала 20 мас. % от массы композита в сырой ленте после обжига приводит к дефектам в подложке – расслоениям, сквозным порам. Структура, изготовленная с использованием 10 мас. % крахмала от массы композита, имела развитую пористость с размером пор 1-2 мкм. Кажущаяся плотность в подложках, полученных с использованием 10 мас. % крахмала, составила около 25-30 %. Поскольку в процессе работы NiO в анодной подложке восстанавливается до металлического Ni с уменьшением объема, который ведет к увеличению пористости подложки (рисунок 2), такого

содержания порообразователя в исходной суспензии достаточно для получения структуры с необходимой пористостью

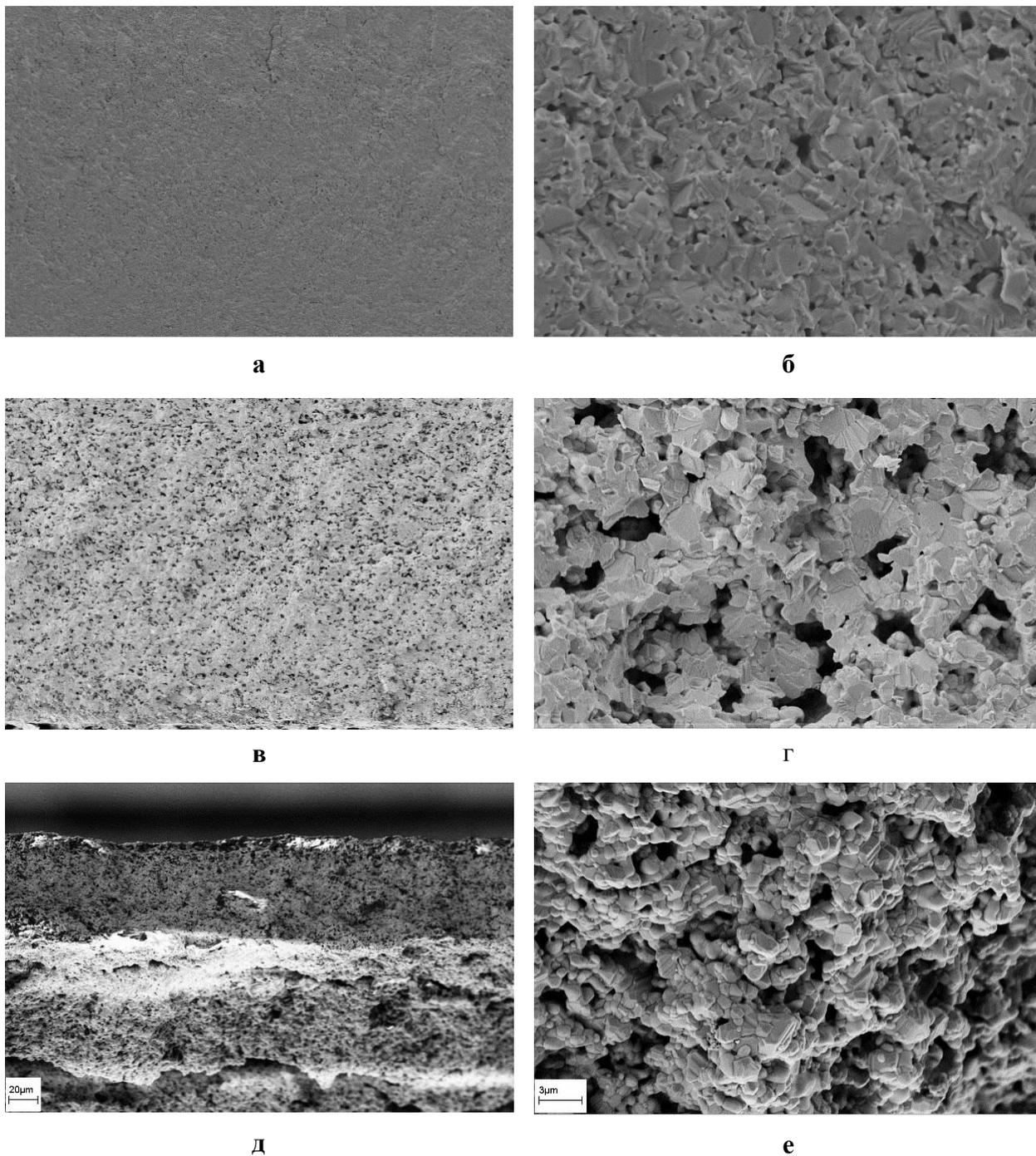


Рисунок 3 – СЭМ-изображения поперечного сечения токосъемного слоя анодных подложек, изготовленных (а, б) без порообразователя, (в, г) с 10 мас. % порообразователя, (д, е) с 20 мас. % порообразователя при различных увеличениях.

Для оптимизации режима обжига анодных подложек было изучено термическое разложение сырой ленты, динамика которого представлена на рисунке 4.

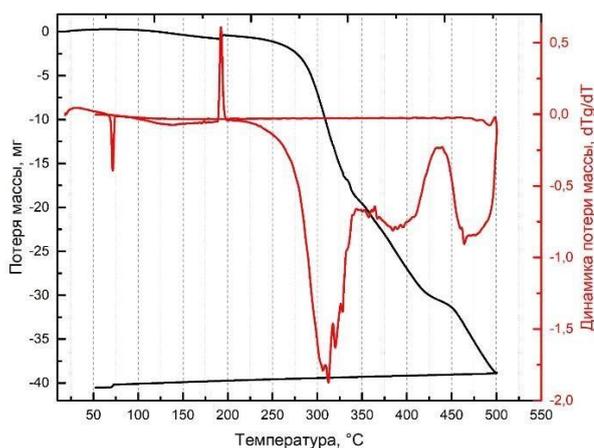


Рисунок 4 – ТГ-кривая потери массы сырой анодной подложки, содержащей 20 масс. % порообразователя.

Основная потеря массы, связанная с выгоранием органики, приходится на температурный диапазон 200-500 °С. На кривой «динамика потери массы» наблюдается три диапазона выгорания различных компонентов суспензии: первый пик (310 °С) характеризует выгорание крахмала из сырой ленты, второй пик (380 °С) – выгорание связующего ПВБ, а третий – выгорание оставшихся органических компонентов (ПЭГ, дибутилфталат). Проблема заключается в том, что активное выгорание ПВБ следует сразу за активным выгоранием крахмала – это может приводить к появлению макроскопических дефектов подложек и к их разрушению. Таким образом, для получения бездефектной керамической структуры необходимо оптимизировать режим нагрева подложек во время их обжига в температурном интервале от 180 до 420°С.

Оптимальная температура спекания композитного материала определялась с помощью анализа микроструктуры анодных композитных материалов, полученных методом одноосного прессования с последующим обжигом при 1200, 1250, 1300, 1350 и 1400 °С (рисунок 5). Скорость нагрева при спекании составляла 220-250 °С/час, время выдержки при максимальной температуре – 3 часа.

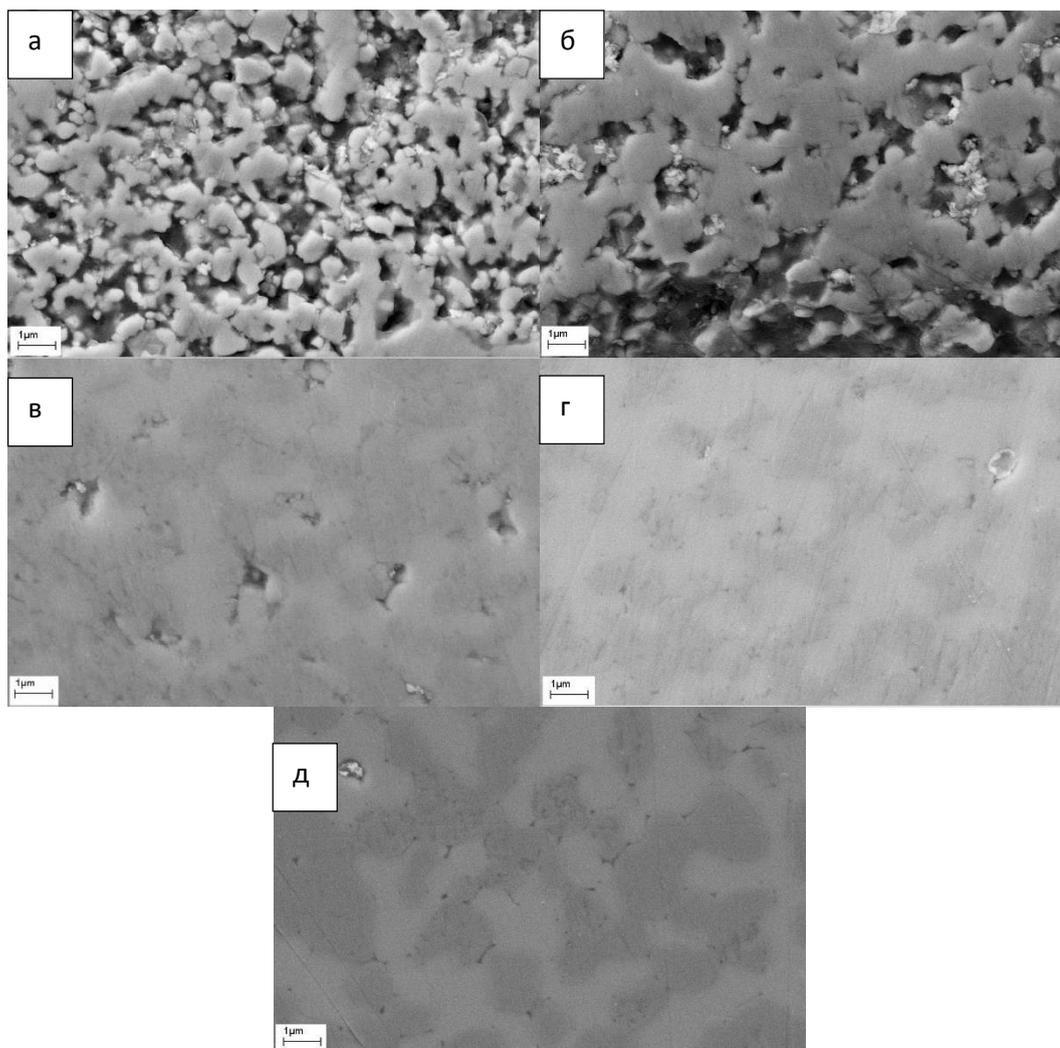


Рисунок 5 – СЭМ-изображения шлифованного поперечного сечения композитных образцов, спеченных при температурах (а) 1200, (б) 1250, (в) 1300, (г) 1350, (д) 1400 °С.

Видно, что при температуре 1200 °С композит несвязный. На рисунке 5а более светлые частицы – материал электролита, для которого данной температуры недостаточно для образования прочной структуры. В температурном диапазоне 1300 – 1350 °С происходит максимальное уплотнение структуры, а повышение температуры до 1400 °С приводит к заметному укрупнению размера зерна.

На основе данных, полученных из проведенных исследований, был составлен температурный режим обжига подложек, содержащих в своем составе помимо основных органических компонентов крахмал, подробно представленный в таблице 2.

Таблица 2. Температурный режим обжига анодных подложек.

Начальная температура, °С	Конечная температура, °С	Время нагрева/выдержки, мин	Примечание
20	160	60	До 160 °С выгорания органических компонентов не происходит, поэтому скорость нагрева достаточно высока и составляет 140 °С/час.
160	220	120	Интервал 160-220 °С проходим со скоростью 30 °С/час. Данный этап характеризуется началом выгорания органики.
220	220	60	Выдержка перед началом активного выгорания органики во избежание разрушения подложек.
220	280	720	Активную фазу горения крахмала от 220 до 280 °С проходим медленно, со скоростью 5 °С/час во избежание разрушения структуры.
280	380	600	Поскольку горение крахмала продолжается, но не так активно, дальнейшие нагрев осуществляется со скоростью 10 °С/час.
380	420	480	Последняя активная фаза горение поливинилбутирала и оставшейся органики происходит в интервале температур 380-420 °С. Здесь скорость нагрева увеличиваем незначительно – до 12 °С/час.
420	800	240	На данном этапе может происходить ничтожно малое

			догорание оставшейся органики, начало спекания зерен NiO.
800	1350	240	Данный этап характеризуется непосредственно спеканием композитного материала. Скорость нагрева 130 °С/час.
1350	1350	240	Выдержка в течение четырех часов для получения прочной керамической структуры.

Обжиг является завершающей стадией технологического процесса изготовления двухслойных анодных подложек. При изготовлении подложек большой площади на этой стадии возникает необходимость в использовании пластин-пригрузов, которые помещаются сверху непосредственно на одну из сторон сырой подложки. Пригрузы обеспечивают сохранение плоскостности двухслойных анодных подложек в процессе их спекания.

В работе предложено решение по использованию пластин-пригрузов сложной геометрии. На поверхности пористых огнеупорных пластин-пригрузов со стороны, противоположной стороне контакта с анодной подложкой, формируют рельеф в виде углублений и выступов: ширина и высота выступов – 3 мм, расстояние между ними – 3 мм.

Рельеф поверхности пригруза в виде выступов и впадин служит для демпфирования изгибных напряжений при обжиге, снижает их массу. При этом такие пластины, в отличие от плоских укрывных шлифованных пластин, не деформируются при обжиге, поскольку выступы в рельефе выполняют роль ребер жесткости, обеспечивают отсутствие деформации укрывных пластин в течение цикла обжига и получение плоскопараллельных анодных подложек, а также в них релаксируют возникающие при обжиге термомеханические напряжения, и срок их эксплуатации увеличивается. При использовании пригрузов с рельефом поверхности не требуется дополнительного шлифования после каждого цикла обжига.

Схема укладки двухслойных подложек для обжига изображена на рисунке 6.

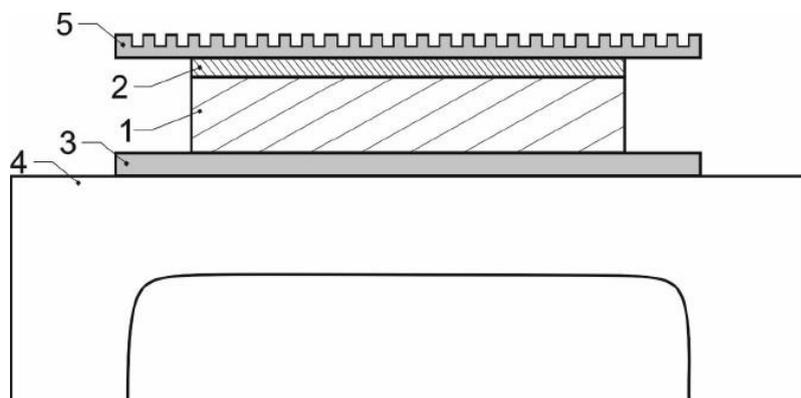


Рисунок 6 – Схема укладки двухслойных подложек для обжига. 1 – токоотъемный слой анодной подложки, 2 – функциональный слой анодной подложки, 3 – огнеупорная пластина из оксида алюминия, 4 – огнеупорная подставка (капсель), 5 – пластина-пригруз.

На основе разработанной технологии был создан Патент на изобретение «Способ изготовления двухслойной анодной подложки с тонкопленочным электролитом для твердооксидного топливного элемента».

Второй раздел посвящен изготовлению тонкопленочного 8YSZ/GDC электролита на двухслойной анодной подложке методом магнетронного напыления.

Изготовление тонкопленочного электролита методом магнетронного напыления производилось в Институте Сильноточной Электроники Сибирского Отделения Российской Академии Наук в Лаборатории прикладной электроники под руководством к.т.н., Андрея Александровича Соловьева.

Для нанесения двухслойного электролита 8YSZ/GDC методом реактивного импульсного двойного магнетронного напыления использовались металлические мишени Zr–Y (85:15 ат.%) и Ce–Gd (90:10 ат.%) производства ООО «Гирмет» (Москва, Россия), размером 100×300 мм с чистотой 99,5%. Напыление производилось в атмосфере смеси Ar/O₂ при рабочем давлении 0,2 Па. Подложки устанавливались на вращающийся барабан для получения пленок одинаковой толщины по всей площади. Перед напылением подложки последовательно очищали ультразвуком в чистом изопропиловом спирте, ацетоне и дистиллированной воде. Перед напылением вакуумную камеру откачивали до базового давления 10⁻³ Па. Образцы предварительно нагревали примерно до 400 °С, данная температура поддерживалась во время напыления. После этого проводилась ионно-лучевая обработка поверхности подложки в течение 10 мин (напряжение разряда 2 кВ, ток разряда 100 мА) с использованием источника ионов с замкнутым дрейфом электронов. Мощность разряда на мишенях Zr–Y составляла 4 и 3 кВт на мишенях Ce–Gd.

После нанесения слоя YSZ толщиной 4 мкм был нанесен слой GDC толщиной 1,5 мкм. Скорость осаждения пленок YSZ и GDC составляла 0,72 и 2 мкм/ч соответственно.

После осаждения был проведен обжиг пленок электролита при температуре 1200 °С с использованием пригруза для предотвращения деформации подложек под воздействием стягивающих напряжений, образующихся в процессе спекания (усадки) пленки.

На рисунке 7 изображено поперечное сечение анодной подложки со спеченным двухслойным 8YSZ/GDC электролитом, изготовленным методом магнетронного напыления.

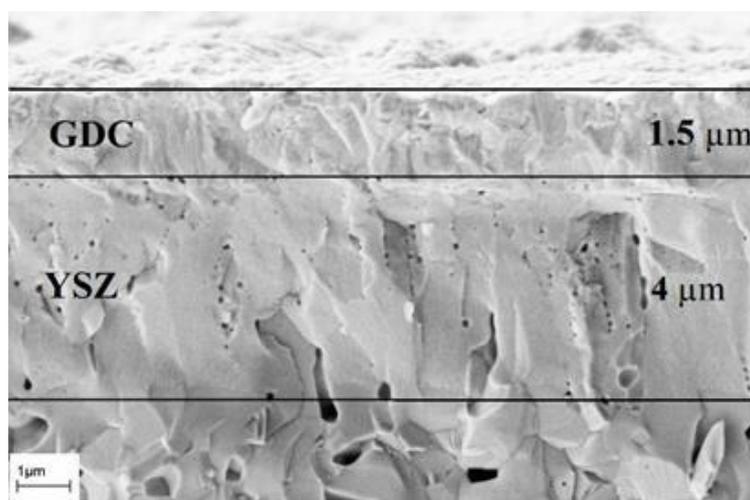


Рисунок 7 – СЭМ-изображение поперечного сечения двухслойного электролита 8YSZ/GDC, изготовленного методом реактивного магнетронного напыления на двухслойную анодную подложку.

Третий раздел посвящен изготовлению катодного электрода на поверхности тонкопленочного электролита. Для этого использовался метод трафаретной печати. Нанесение осуществлялось с использованием органо-керамических паст на основе LSC, LSCF, LSCF-GDC производства Kceracell (Корея). Изготовление образцов единичных ТОТЭ с однослойным LSC и двухслойным LSCF-LSCF/GDC катодами необходимо для получения более полной информации об электрохимических характеристиках ТОТЭ и влияния на них состава катода. В случае изготовления LSCF/GDC – LSCF катода производилось спекание элемента при температуре 1000 °С в течение 1,5 часов. В случае изготовления LSC катода спекание производилось in-situ в процессе электрохимических измерений.

Испытания проводились на анодных подложках диаметром 21 мм, площадь изготавливаемого катодного электрода составляла 2 см². Внешний вид образца для электрохимических измерений представлен на рисунке 8.

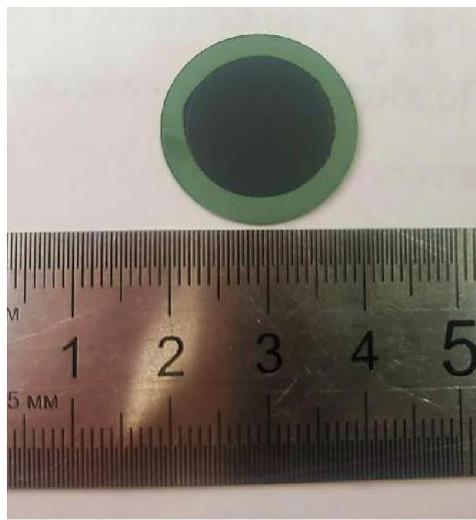


Рисунок 8 – внешний вид единичного образца ТОТЭ для электрохимических испытаний.

Четвертый раздел посвящен аттестации электрохимических характеристик ТОТЭ, изготовленных на основе анодных подложек, разработанных в данной работе. Образцы единичных ТОТЭ изготавливались на основе полуэлементов – механически прочной двухслойно анодной подложки с нанесенным на её поверхность двухслойным тонкопленочным 8YSZ/GDC электролитом, изготовленным методом магнетронного напыления.

Вольтамперные и мощностные характеристики ТОТЭ с двухслойным LSCF-LSCF/GDC катодом во всем температурном диапазоне находятся в интервале значений, в разы превышающем мощностные характеристик электролит-поддерживающих элементов (рисунок 9а).

Из годографов импедансных спектров видно, что на долю омического сопротивления приходится 0,05 Ом·см², на долю среднечастотного сопротивления (каталитическая часть-первый «полукруг» годографа) – приблизительно 0,05 Ом·см², а на долю низкочастотной части (диффузия электрически нейтральных компонентов реакции) – около 0,25 Ом·см² (рисунок 9б). Микроструктура элемента после испытаний представлена на рисунке 10.

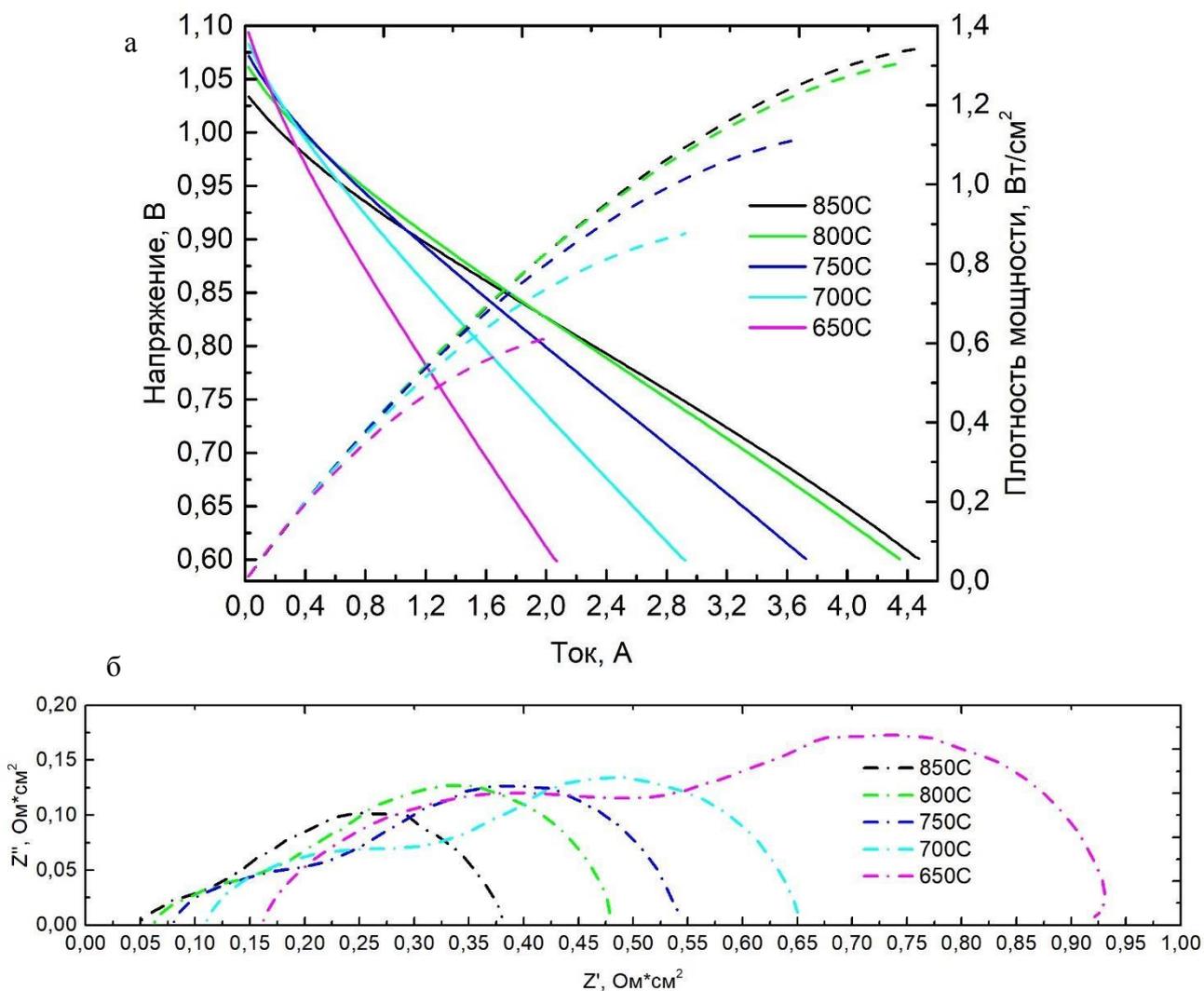


Рисунок 9 – (а) Вольтамперные и мощностные характеристики, (б) годографы импедансных спектров образца ТОТЭ с LSCF-GDC/LSCF катодом.



Рисунок 10 – Микроструктура поперечного сечения ТОТЭ с LSCF-GDC/LSCF катодом после электрохимических испытаний.

После работы элемента не наблюдается деградации структуры – деламинации, трещин, локальных разрушений. Видно, что после восстановления подложка имеет развитую открытую пористость, при этом в структуре также присутствуют крупные поры размером около 2-3 мкм, образованные крахмалом во время обжига подложек.

Характеристики элементов, полученных в данной работе, не уступают характеристикам, получаемым другими исследователями [15-19]. При температурах 750 и 700 °С плотность снимаемой мощности изучаемых элементов в рабочей точке (при 0,7 В) составила 1 и 0,8 Вт/см² (рисунок 8а).

В ЗАКЛЮЧЕНИИ сформулированы основные выводы по работе.

Диссертационная работа посвящена разработке технологии изготовления двухслойных несущих анодных подложек с тонкопленочным электролитом для планарных ТОТЭ второго поколения размером 100x100 мм, в которых тонкий функциональный слой (20 мкм) обеспечивает протекание реакций окисления топлива и смены типа носителя заряда, а опорный токосъемный слой (400 мкм) выполняет функции токосъема и обеспечивает механическую прочность ТОТЭ. Проведенные в настоящей работе исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Экспериментально показана взаимосвязь микроструктуры токосъемного слоя с механическими характеристиками двухслойных анодных подложек. Для этого были изготовлены экспериментальные образцы анодных подложек с использованием композитных 8YSZ/NiO порошков с различной морфологией частиц. Механические характеристики керамических образцов в окисленном – 8YSZ/NiO, и восстановленном – 8YSZ/Ni, состояниях были изучены с помощью трехточечного метода на изгиб. Показано, что для получения механически прочных двухслойных анодных подложек в токосъемном слое каркас керамической структуры должен быть сформирован достаточно крупными зернами электролита, при этом зерна электронного проводника (никеля) должны быть на порядок меньше по размеру и преимущественно занимать свободный объем между зернами электролита.

Показано, что при подготовке композитного материала для получения мелких зерен электронного проводника целесообразно использовать соли никеля, поскольку это приводит к получению структуры с развитым каркасом из зерен 8YSZ, который не разрушается при изменении объема зерен NiO/Ni даже в пористых структурах.

2. Дополнительная пористость в структуре токосъемного слоя создана с использованием порообразователя. Показано, что наличие в токосъемном слое открытой

пористости, созданной порообразователем, не ухудшило механическую прочность анодных подложек.

3. В работе проведена оптимизация состава суспензий с целью получения бездефектных двухслойных анодных подложек. С целью минимизации напряжений, возникающих в структуре двухслойной подложки в процессе спекания, в суспензиях для изготовления токосъемного и функционального слоя выровнено содержание органических компонентов путем дополнительного введения пластификаторов в суспензию для функционального слоя.

4. С помощью термогравиметрических исследований изучена динамика термического разложения сырой ленты. Для предотвращения разрушения подложки в процессе выгорания органических компонентов проведена оптимизация режима высокотемпературной обработки. В температурной области активного выгорания порообразователя и связующего компонента, находящейся в пределах 160-420 °С, производится многоступенчатый нагрев со скоростями, варьирующимися от 5 до 30 °С/час с дополнительной выдержкой при 220 °С в течение 1 часа.

5. Для получения плоскопараллельных анодных подложек размером 100x100 мм обжиг подложек осуществлялся под пластинами-пригрузами с рельефом в виде выступов и углублений. Такая геометрия пластин предотвращает их деформацию во время обжига, следовательно, положительно влияет на плоскостность готовых изделий, а также позволяет их повторное использование для последующих циклов обжигов, что удешевляет технологию.

6. В работе исследованы электрохимические характеристики модельных образцов единичных ТОТЭ второго поколения, созданных на основе механически стабильных двухслойных анодных подложек, с нанесенным газоплотным двухслойным электролитом состава 8YSZ/GDC, изготовленным методом магнетронного напыления, и катодом состава LSCF/GDC-LSCF, изготовленным методом трафаретной печати.

Показано, что ТОТЭ второго поколения демонстрируют высокие мощностные характеристики – при 700 °С при напряжении 0,7 В плотность мощности составила 0,8 Вт/см².

7. Результаты электрохимических характеристик свидетельствуют о том, что использование мелкодисперсного оксида никеля, полученного из соли никеля, в функциональном анодном слое положительным образом влияет на каталитическую активность ТОТЭ из-за высокой плотности трехфазных границ в функциональном слое анода.

8. В Диссертационной работе разработана и запатентована технология изготовления двухслойных анодных подложек для планарных ТОТЭ второго поколения размером 100x100 мм на промышленном оборудовании компании АО «НЭВЗ–Керамикс». Подложки состояли из несущего пористого токоъемного слоя (400 мкм) и тонкого функционального слоя (20 мкм) с соотношением NiO к 8YSZ 60/40 об. % – вблизи второго перколяционного порога и NiO к 8YSZ 40/60 об. % – вблизи первого перколяционного порога, соответственно.

Результаты исследований, выполненных в диссертационной работе, изложены в трех публикациях, в том числе в высокорейтинговом журнале Materials Letters (квартиль Q1), индексируемом системами цитирования Web of Science, Scopus, а также оформлены в виде патента на изобретение «Способ изготовления двухслойной анодной подложки с тонкопленочным электролитом для твердооксидного топливного элемента».

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. A review of heat transfer and thermal management methods for temperature gradient reduction in solid oxide fuel cell (SOFC) stacks / Z. Zeng, Yu. Qian, Ya. Zhang [et al.] // *Applied Energy*. – 2020. – Vol. 280. – P. 115899.
2. Comparison study on different SOFC hybrid systems with zero-CO₂ emission / L. Duang, K. Huang, X. Zhang Y. Yang // *Energy*. – 2013. – Vol. 58, No. 1. – P. 66-77.
3. Inac S. Global warming, environmental and sustainability aspects of a geothermal energy based biodigester integrated SOFC system / S. Isnak, S. O. Unverdi, A. Midili // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol. 45, No. 60. – P. 35039-35052.
4. Herle J.V. Biogas as a fuel source for SOFC co-generators // *Journal of Power Sources*. – 2004. – Vol. 127, № 1-2. – P. 300-312.
5. Internal reforming SOFC running on biogas / Y. Shiratori, T. Ijichi, T. Oshim, K. Sasaki // *International Journal of Hydrogen Energy*. – Vol. 35, № 15. – P. 7905-7912.
6. Shiratori Y. Feasibility of direct-biogas SOFC / Y. Shiratori, T. Oshima, K. Sasaki // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2008. – Vol. 33, № 21. – P. 6316-6321.
7. Biogas reforming process investigation for SOFC application / V. Chiodo, A. Galvagno, A. Lanzini [et al.] // *Energy Conversion and Management*. – 2015. – Vol. 98. – P. 252-258.
8. Multilayered electrolyte-supported SOFC based on NEVZ-Ceramics membrane / I. Burmistrov, D. Agarkov, S. Bredikhin [et al.] // *ECS Transactions*. – 2013. – Vol. 52, № 1 – P. 917-923.
9. I.N. Burmistrov et.al., Preparation of membrane-electrode assemblies of solid oxide fuel cells by co-sintering of electrodes / I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov, F.M. Tsybrov, S.I. Bredikhin // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2016. – Vol. 52, № 7. – P. 669-677.
10. Fabrication of membrane-electrode assemblies for solid-oxide fuel cells by joint sintering of electrodes at high temperature / I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov, E.V. Korovkin [et al.] // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2017. – Vol. 53, № 8. – P. 873-879.
11. Performance of anode-supported SOFCs fabricated with EPD techniques / K. Yamaji, H. Kishimoto, Yu. Xiong [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2004. – Vol. 175, № 1-4. – P. 165-169.
12. Fabrication characteristics of an anode-supported thin-film electrolyte fabricated by the tape casting method for IT-SOFC / J.-H. Song, S.-I. Park, J.-H. , H.-S. Kim // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2008. – Vol. 198, № 1-3. – P. 414-418.

13. Fabrication of bilayered YSZ/SDC electrolyte film by electrophoretic deposition for reduced-temperature operating anode-supported SOFC / M. Matsuda, T. Hosomi, K. Murata [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2007. – Vol. 165, № 1. – P. 102-107.
14. Performance of an anode-supported SOFC with anode functional layers / K. Chen, X. Chen, Z. Lu [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2008. – Vol. 53, № 27. – P. 7825-7830.
15. Mechanism of improved electrochemical performance of anode-supported solid oxide fuel cells by mesostructural modification of electrode-electrolyte interface / H. Seo, M. Kishimoto, T. Nakagawa [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2021. – Vol. 506. – P.230107.
16. Performance and DRT analysis of infiltrated functional cathode based on the anode supported SOFCs with long-term stability / Z. Zheng, J. Jing, Z. Lei [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022. – Vol. 47, № 41. – P. 18139-18147.
17. Improvement in the electrochemical performance of anode-supported solid oxide fuel cells by meso- and nanoscale structural modifications / H. Seo, J. Jing, Z. Lei [et al.] // *Fuell cells*. 2020. – Vol. 20, № 5. – P. 570-579.
18. Magnetron sputtering of gadolinium-doped ceria electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells / A.A. Solovyev, S.V. Rabotkin, A.V. Shipilova, I.V. Ionov // *International Journall of Electrochemical Science*. 2019. – Vol. 14.
19. Improvement of output performance of solid oxide fuel cells by optimizing the active anode functional layer / X. Chen, J. Lin, L. Sun[et al.] // *Electrochimica Acta*. 2019. – Vol. 298. – P. 112-120.