

На правах рукописи

Ерилин Иван Сергеевич



**ФОРМИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ ТВЕРДООКСИДНЫХ
ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ АЭРОЗОЛЬНОГО ОСАЖДЕНИЯ В
ВАКУУМЕ**

Специальность 1.3.8

«Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Черноголовка – 2023

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, доцент

Официальные оппоненты: **Астафьев Евгений Андреевич**

Доктор химических наук, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, научный сотрудник лаборатории твердотельных электрохимических систем

Сунцов Алексей Юрьевич

Кандидат химических наук, Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией ионики твердого тела

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»

Защита состоится «5» декабря 2023 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 24.1.136.01. (002.100.02) при ИФТТ РАН по адресу: 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФТТ РАН и на сайте диссертационного совета: <http://www.issp.ac.ru/main/index.php/ru/dis-council.html>

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Д 24.1.136.01. (002.100.02),

Доктор технических наук

Курлов В.Н.

© Ерилин И.С., 2023

© ИФТТ РАН., 2023

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В настоящее время, 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. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются экологически чистыми источниками энергии, продуктами реакции являются вода и углекислый газ в случае использования в качестве топлива углеводородов, а КПД энергоустановок на их основе достигает гораздо более высоких значений [1], нежели КПД традиционных источников энергии, что позволяет существенно снизить потребление углеводородного топлива и, как следствие, углеродный след по сравнению с традиционными источниками энергии. Разработка и внедрение энергоустановок (ЭУ) на ТОТЭ особенно актуальны в Российской Федерации не только в силу большой территории без доступа к Единой энергетической системе, но и поскольку они позволяют обеспечивать удаленные объекты не только электроэнергией, но и высокопотенциальным теплом.

В настоящее время, наиболее широкое развитие получила технология ТОТЭ электролит-поддерживаемой конструкции – ТОТЭ первого поколения. В первую очередь это связано с возможностью использования при их производстве ряда отработанных промышленных технологий. Следует отметить, что рабочая температура батарей на основе ТОТЭ первого поколения, по причине термоактивационного характера ионной проводимости достаточно толстой (150 мкм) несущей анионной мембраны, лежит в диапазоне 800 – 850 °С, что приводит к необходимости использования дорогостоящих высокотемпературных конструкционных материалов и накладывает довольно жесткие ограничения на параметры выхода батарей на рабочие режимы.

Создание ТОТЭ с улучшенными характеристиками направлено на увеличение удельной мощности единичных ТОТЭ, понижение их рабочей температуры, увеличение ресурса работы, при удешевлении технологии изготовления и упрощении

технологических схем батарей и энергоустановок на основе ТОТЭ. К сожалению, векторы увеличения удельной мощности и снижения рабочей температуры являются направленными в противоположенные стороны. Понижение рабочих температур сопровождается снижением проводимости ионных проводников, а также скорости протекания химических реакций, что в конечном итоге приводит к снижению удельной мощности. С другой стороны, понижение рабочих температур позволяет использовать более дешевые материалы для создания ТОТЭ, батарей и энергоустановок на их основе, а также упрощает и удешевляет схему энергоустановок, продлевает срок службы. Для многих задач оптимальным диапазоном рабочих температур ТОТЭ являются температуры 550 – 750 °С, так как работа при данных температурах позволяет снизить скорость деградации, связанную с диффузионными процессами в электродах и токовых коллекторах ТОТЭ, а также использовать более дешевые материалы [2].

Важной задачей является улучшение механических характеристик ТОТЭ, а также стойкости к быстрому термическому циклированию. Известно, что деформируемость тел увеличивается с уменьшением толщины. Таким образом, при снижении толщин керамических и металлокерамических слоев до значений нескольких десятков микрон и менее, и использовании в качестве несущей основы пористого металла, прочность и стойкость к термическому циклированию ТОТЭ значительно возрастет [3]. Кроме того, уменьшение толщины функциональных слоев, особенно электролитной мембраны, приводит к снижению омического сопротивления, а значит, является неотъемлемым условием снижения рабочих температур ТОТЭ и повышения удельной мощности.

При создании тонкопленочных слоев происходит поиск компромисса между удешевлением технологии и увеличением качества наносимых слоев.

Вероятно, что наиболее экономически выгодными и масштабируемыми технологиями являются методы нанесения из суспензии, такие как: трафаретная печать, аэрозольная печать из суспензии, нанесение погружением и т.п., в технологический процесс которых входит использование различных связующих и растворителей. В тоже время, методы данного типа характеризуются тем, что требуют высоких температур для спекания слоев, особенно в случае электролитных мембран, к которым предъявляется требование газоплотности. Кроме того, факт присутствия растворителей на основе высокомолекулярной органики требует включения в технологический процесс обжигов в

воздушной атмосфере при температурах не ниже 300° С [4], что может привести к образованию оксидных слабопроводящих пленок на поверхности металла, в случае использования металлических подложек. Таким образом, процедура обжига в случае использования металлических подложек и при использовании органических растворителей становится долгой и многостадийной [4].

Методы термического напыления, такие как атмосферное плазменное напыление, вакуумное плазменное напыление, высокоскоростное газокислотное напыление и т.п. часто не позволяют осаждать слои толщиной менее 20 мкм, кроме того, существует проблема сложности достижения требуемой структуры электродов ТОТЭ [5].

Методы осаждения из газовой фазы, такие как магнетронное напыление, химическое осаждение из газовой фазы, газотермическое напыление часто характеризуются высокой стоимостью процесса, низкой производительностью, несоблюдением требуемой стехиометрии фазы, сложностью формирования композитных слоев, чувствительностью к морфологии подложки [6].

Метод аэрозольного осаждения в вакууме (aerosol deposition, vacuum kinetic spraying, AD) позволяет осаждать керамические, металлические и композитные пленки из сухого порошка в широком диапазоне толщин 0,1–100 мкм. Формируемые пленки характеризуются высокой плотностью и нанокристаллической структурой. Кроме того, метод характеризуется высокой производительностью по осаждению керамических и композитных пленок (до 10 мм³/мин) [7]. Тем не менее, существует малое количество работ, направленных на исследования свойств сформированных функциональных слоев ТОТЭ методом AD. В частности, в открытых источниках отсутствуют данные по изготовлению и исследованию анодного слоя Ni/(Y₂O₃)_{0.08}(ZrO₂)_{0.92} (Ni/8YSZ) или Ni/(Sc₂O₃)_{0.10}(Y₂O₃)_{0.01}(ZrO₂)_{0.89} (Ni/10Sc1YSZ), Ni/Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95} (Ni/GDC) на пористой металлической подложке для металл-поддерживаемых ТОТЭ, а также по изготовлению и исследованию тонкопленочного электролита 8YSZ ((Y₂O₃)_{0.08}(ZrO₂)_{0.92}), GDC (Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}) на никель/керамическом аноде для анод-поддерживаемых ТОТЭ. Также следует отметить отсутствие исследований структурных изменений слоев, осажденных методом AD, в процессе термической обработки.

По этим причинам проведенные в настоящей работе исследования по следующим основным направлениям: исследование микроструктуры тонкопленочных функциональных слоев ТОТЭ, изготовленных методом AD; исследование

электрохимических характеристик тонкопленочных функциональных слоев ТОТЭ, изготовленных методом АД; разработка технологии изготовления тонкопленочной (<10 мкм) электролитной мембраны на никель/керамических анодах анод-поддерживаемых ТОТЭ, разработка технологии изготовления функционального слоя никель/керамического анода на металлических пористых подложках металл-поддерживаемых ТОТЭ, а также разработка технологии изготовления металл-поддерживаемых ТОТЭ являются **актуальными**.

Основной целью данной работы является исследование микроструктуры никель/керамического анода, изготовленного методом АД на пористой металлической подложке, и электролитной мембраны, изготовленной методом АД на газоплотной NiO/YSZ анодной подложке, а также микроструктуры и электрохимических характеристик металл-поддерживаемых ТОТЭ с анодом, изготовленным методом АД, и анод-поддерживаемых ТОТЭ с электролитной мембраной, изготовленной методом АД.

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

1. Спроектирована и создана высокопроизводительная установка аэрозольного осаждения в вакууме с характеристикой насоса 600 л/с при 100 Па, системой подготовки газа-носителя на базе криогенного сосуда, камерой осаждения и системой линейного перемещения, позволяющими осаждать слои на подложках размером до 200×200 мм.

2. Подобраны параметры осаждения и определены оптимальные структура и морфология порошков, а также оптимизирована температура обжига осажденного слоя для изготовления двухслойной тонкопленочной мембраны 8YSZ+GDC методом аэрозольного осаждения в вакууме на никель/керамических анодах для анод-поддерживаемых ТОТЭ.

3. Изготовлены анод-поддерживаемые ТОТЭ диаметром 21 мм с однослойной 8YSZ и двухслойной 8YSZ+GDC электролитными мембранами, осажденными методом аэрозольного осаждения в вакууме.

4. Определены параметры осаждения, структуры, морфологии, состава порошка, температурного обжига осажденного слоя для изготовления функционального слоя никель/керамического анода методом аэрозольного осаждения в вакууме на металлической пористой подложке для металл-поддерживаемых ТОТЭ.

5. Изготовлены металл-поддерживаемые ТОТЭ диаметром 23 мм с анодом Ni/GDC, осажденным методом АД, и электролитом GDC, осажденным методом магнетронного напыления, и катодом, изготовленным методом трафаретной печати.

6. Исследованы электрохимические характеристики изготовленных ТОТЭ, а именно: измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ), а также годограф и зависимость мнимой части импедансного спектра от частоты в зависимости от рабочих условий.

7. Создана сборка металл-поддерживаемых ТОТЭ из двух мембранно-электродных блоков размером 20×20 мм с анодом, изготовленным методом аэрозольного осаждения в вакууме. Исследованы электрохимические характеристики изготовленной сборки, а также ее стабильность при термическом циклировании.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Предложен способ изготовления функционального слоя композитного анода Ni/GDC с субмикронной структурой на пористых металлических подложках методом аэрозольного осаждения в вакууме для металл-поддерживаемых твердооксидных топливных элементов.

2. Предложен способ изготовления тонкопленочных мембран из 8YSZ и GDC электролитов на газоплотных NiO/8YSZ и 8YSZ слоях, соответственно, методом аэрозольного осаждения в вакууме для анод-поддерживаемых твердооксидных топливных элементов.

3. Спроектирована и создана высокопроизводительная установка аэрозольного осаждения в вакууме с характеристикой насоса 600 л/с при 100 Па, системой подготовки газа-носителя на базе криогенного сосуда, камерой осаждения и системой линейного перемещения, позволяющими осаждать слои на подложках размером до 200×200 мм.

4. Результаты исследования микроструктуры и электрохимических характеристик твердооксидных топливных элементов с изготовленными методом аэрозольного осаждения в вакууме функциональным Ni/GDC анодом и электролитными мембранами на основе 8YSZ и GDC в зависимости от параметров осаждения и обжига.

Новизна работы заключается в следующем:

Впервые методом аэрозольного осаждения в вакууме были изготовлены функциональные анодные слои Ni/GDC и Ni/10Sc1YSZ толщиной 20 – 50 мкм на пористых металлических подложках для металл-поддерживаемых ТОТЭ.

Методом аэрозольного осаждения в вакууме была изготовлена электролитная мембрана 8YSZ толщиной 5 мкм на никель/керамической подложке для анод-поддерживаемых ТОТЭ.

Методом аэрозольного осаждения в вакууме была изготовлена двухслойная электролитная мембрана 8YSZ + GDC на никель/керамической подложке для анод-поддерживаемых ТОТЭ с толщинами слоев 2 мкм и 1 мкм, соответственно.

Исследована микроструктура анодных слоев Ni/GDC, Ni/10Sc1YSZ и электролитного слоя 8YSZ, изготовленных методом аэрозольного осаждения в вакууме, в зависимости от температуры обжига и параметров осаждения.

Исследованы электрохимические характеристики металл-поддерживаемых ТОТЭ с функциональным анодом Ni/GDC, осажденным на пористую металлическую подложку методом аэрозольного осаждения в вакууме.

Исследованы электрохимические характеристики анод-поддерживаемых ТОТЭ с однослойным 8YSZ и двухслойным электролитом 8YSZ+GDC, осажденными на анодную подложку методом аэрозольного осаждения в вакууме.

Изготовлена сборка металл-поддерживаемых ТОТЭ с единственным обжигом всех керамических и металлокерамических слоев при температуре 950 °С, проведенным в процессе запуска сборки в работу. Проведены электрохимические испытания изготовленной сборки, а также испытания по термическому циклированию.

Практическая ценность работы заключается в следующем:

Разработана методика изготовления тонкопленочных электролитных мембран 8YSZ (1 – 15 мкм) и GDC (0,1 – 1 мкм) из сухого порошка для анод-поддерживаемых ТОТЭ.

Разработана методика изготовления функционального анодного слоя Ni/GDC с субмикронной структурой для металл-поддерживаемых ТОТЭ из сухого порошка, предоставляющая возможность изготовления батарей ТОТЭ без промежуточных обжигов.

Спроектирована и создана высокопроизводительная установка аэрозольного осаждения в вакууме с характеристикой насоса 600 л/с при 100 Па, системой подготовки газа-носителя на базе криогенного сосуда, камерой осаждения и системой линейного перемещения, позволяющими осаждать слои на подложках размером до 200×200 мм.

Личный вклад автора

Представленные результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Автор принимал участие в постановке задач, реализации экспериментов, обработке и анализе полученных данных, написании статей, оформлении заявки на патент на изобретение. В частности, автор лично изготовил все пленочные слои, полученные методом аэрозольного осаждения в вакууме. Автор принимал основное участие в проектировании и сборке установки АД, позволяющей осаждать слои на подложки размером до 200×200 мм. Автор лично занимался исследованием микроструктуры и электрохимических характеристик слоев, изготовленных методом АД. Автор лично представлял результаты на российских и международных конференциях.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на следующих российских и международных конференциях: Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2020, 2021, 2022, 2023); 15-ая научно-практическая конференция «Молодежные научно-инновационные проекты Московской области» (Фрязино, 2020); The 17th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XVII) (Digital meeting, 2021); 6th Asian SOFC Symposium and Exhibition (Republic of Korea, 2021).

Публикации

У диссертанта опубликовано 3 работы по теме диссертации:

1. Aerosol deposition of thin-film solid electrolyte membranes for anode-supported solid oxide fuel cells /I.S. Erilin, D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov [et al.] // Materials Letters. – 2020. – Vol. 266. – P. 127439.

2. Aerosol Deposition of Thin-Film Single- and Bi-layered Solid Electrolytes for Intermediate Temperature Planar Solid Oxide Fuel Cells /I.S. Erilin, I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov [et al.] // ECS Transactions. – 2021. – Vol. 103. – P. 1695–1703.

3. Aerosol deposition of anode functional layer for metal-supported solid oxide fuel cells /I.S. Erilin, I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov [et al.] // Materials Letters. – 2022. – Vol. 306. – P. 130924.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 99 наименований, изложена на 158 страницах, содержит 86 рисунков и 9 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **ВВЕДЕНИИ** обсуждается актуальность темы исследований, формулируется основная цель, приводится ряд решенных задач, новизна, значимость результатов и личный вклад автора в работу, перечисляются основные положения, выносимые на защиту.

ПЕРВАЯ ГЛАВА представляет собой обзор литературы по теме диссертации. В параграфе 1.1 обсуждаются различные виды генераторов электрической энергии. Параграф 1.2 посвящен принципу работы ТОТЭ. В параграфе 1.3 приводятся основные типы ТОТЭ, обсуждаются их особенности, преимущества и недостатки. В параграфе 1.4 описываются известные методы изготовления функциональных слоев ТОТЭ, их преимущества и недостатки. Параграф 1.5 посвящен методу аэрозольного осаждения в вакууме (Aerosol deposition method, AD), описывается принцип работы метода, его принципиальные отличия от метода газодинамического напыления (Cold Spray), приводятся примеры из литературы использования метода AD в приложениях к ТОТЭ.

ВТОРАЯ ГЛАВА посвящена материалам, методикам изготовления и исследования образцов. В параграфе 2.1 описываются материалы, использованные для изготовления функциональных слоев ТОТЭ, их физические свойства. В параграфе 2.2 описываются методики изготовления образцов, в том числе методики изготовления анод-поддерживаемых ТОТЭ и металл-поддерживаемых ТОТЭ. В частности, для анод-поддерживаемых ТОТЭ приводится описание изготовления электролитной мембраны методом AD. Для металл-поддерживаемых ТОТЭ приводится описание изготовления пористых металлических подложек, описание изготовления анодного слоя методом AD. Также приводится описание маршрута изготовления сборки металл-поддерживаемых ТОТЭ.

Параграф 2.3 посвящен методикам исследования микроструктуры и электрохимических характеристик образцов.

В **ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ** приведены результаты по анод-поддерживаемым ТОТЭ с электролитной мембраной, изготовленной методом AD.

В параграфе 3.1 описывается исследование зависимости микроструктуры электролитной мембраны анод-поддерживаемых ТОТЭ, осажденной методом AD, от структуры и морфологии порошка, параметров осаждения и высокотемпературной

обработки. В работе была показана реализуемость изготовления однослойной 8YSZ и двухслойной 8YSZ+GDC тонкопленочной электролитной мембраны методом AD для анод-поддерживаемых ТОТЭ.

В процессе исследований формирование тонкопленочной электролитной мембраны 8YSZ на анодной подложке NiO/YSZ с последующим обжигом до газоплотного состояния наблюдалось только из частиц размером менее 100 нм, объединенных в агломераты низкой плотности размером несколько микрон (удельная поверхность $12 \pm 2 \text{ м}^2/\text{г}$). В работе была экспериментально показана взаимосвязь микроструктуры электролитной мембраны после высокотемпературной обработки и равномерности плотности после осаждения методом AD: для достижения газоплотной структуры мембран после высокотемпературной обработки требуется дробление агломератов используемого порошка до составляющих их частиц.

В работе было экспериментально показано, что температуры спекания 8YSZ и GDC электролитных мембран, изготовленных методом AD, до газоплотного состояния не выше, чем 1200 – 1300 °С. Относительно низкие температуры спекания мембран до газоплотного состояния после осаждения методом AD связаны с их высокой плотностью, обеспечивающей активную диффузию, и субмикронным размером частиц, являющимся термодинамическим стимулом.

В параграфе 3.2 представлены результаты микроструктурных и электрохимических исследований единичных анод-поддерживаемых ТОТЭ диаметром 21 мм двух типов: с однослойной 8YSZ мембраной, осажденной методом AD и спеченной при температуре 1300 °С, $(\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20})_{0.95}\text{MnO}_{3-x}$ (LSM)/10Sc1CeSZ катодом (Тип1), и с двухслойной 8YSZ+GDC мембраной, осажденной методом AD и спеченной при температурах 1300 °С и 1200 °С, соответственно, $(\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20})_{0.95}\text{CoO}_{3-x}$ (LSC) катодом (Тип2).

На рисунке 1 представлены СЭМ-изображения изготовленного анод-поддерживаемого ТОТЭ Тип1. Из рисунка видно, что структура электролита является локально газоплотной, кроме того, наблюдается заметная адгезия к электродам.

На рисунке 2а представлены ВАХ ТОТЭ Тип1 и Тип2. Из рисунка следует, что исследованные ТОТЭ демонстрируют напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) выше 1 В, что указывает на соответствие глобальной газоплотности электролитных мембран требуемым показателям, а также отсутствие значительных электронных течей.

Максимальная удельная мощность составила более $0,75 \text{ Вт/см}^2$ и $0,65 \text{ Вт/см}^2$ при 800°C и 750°C , соответственно. На рисунке 2б представлены годографы импеданса образцов анод-поддерживаемых ТОТЭ Тип1 и Тип2. Из годографов видно, что омическое сопротивление не является основным вкладом в полное сопротивление ТОТЭ, данный факт свидетельствует о высоком качестве изготовленных электролитных мембран.

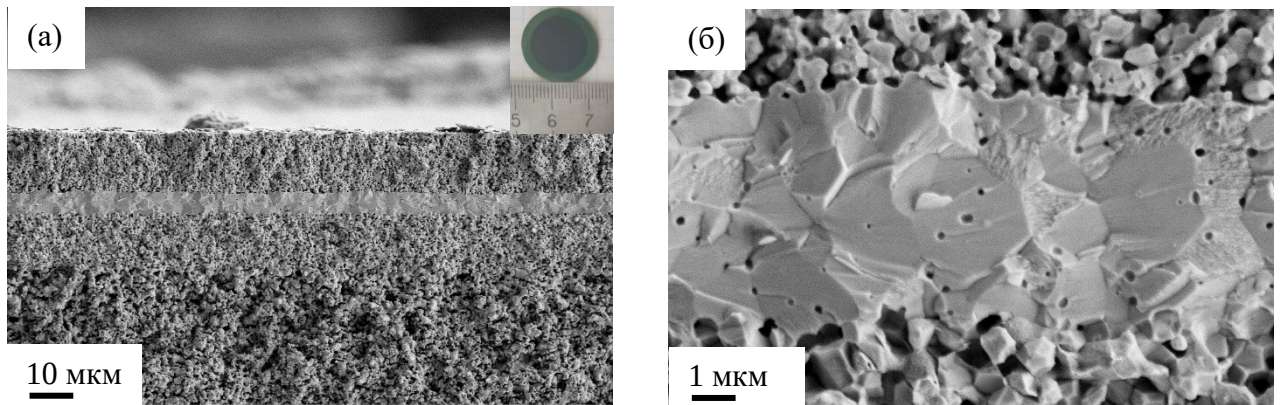


Рисунок 1 – СЭМ-изображения поперечного сечения образца ТОТЭ с 8YSZ мембранной, осажденной методом АД и спеченной при температуре 1300°C (а), увеличенное изображение сечения электролитной мембраны (б).

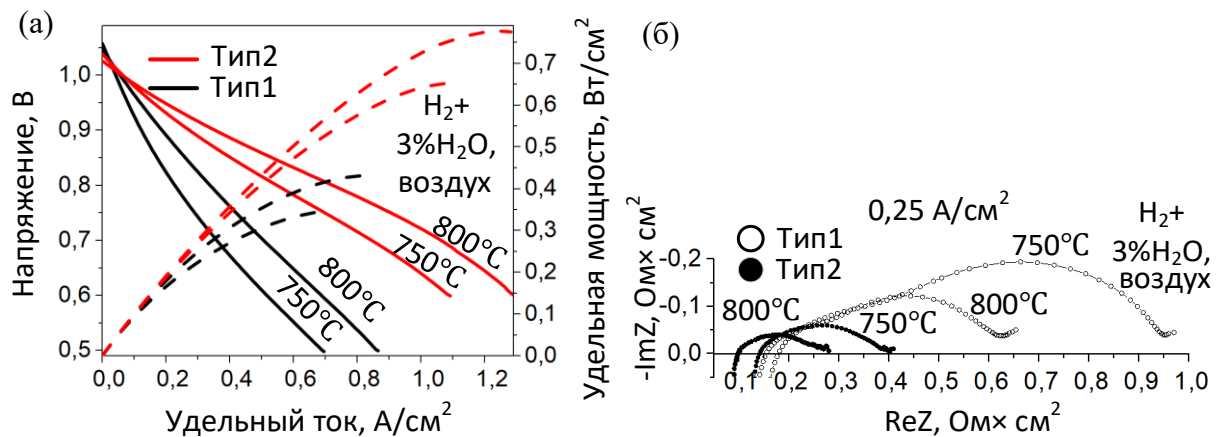


Рисунок 2 – ВАР (а) и годографы импеданса (б) для ТОТЭ с однослойным 8YSZ электролитом и LSM/10Sc1CeSZ катодом (Тип 1) и двухслойным электролитом 8YSZ+GDC и LSC катодом (Тип 2).

В параграфе 3.3 представлены результаты микроструктурных и электрохимических исследований анод-поддерживаемых ТОТЭ размером $50 \times 50 \text{ мм}$ с электролитной мембраной, изготовленной методом АД. Измерение электрохимических

характеристик изготовленного образца ТОТЭ размером 50×50 мм показало, что НРЦ на температурах до 650 °С находится на значениях ниже 1 В, что свидетельствует о наличии газовых или электронных течей через электролитную мембрану. Данный факт объясняется проблемой неравномерности осаждения со временем, связанной с используемой системой генерации аэрозоля.

В параграфе 3.4 представлены выводы по данной главе.

В **ЧЕТВЕРТОЙ ГЛАВЕ** приведены результаты по металл-поддерживаемым ТОТЭ с функциональным анодом, изготовленным методом АД.

В параграфе 4.1 описывается исследование зависимости микроструктуры функционального анода металл-поддерживаемых ТОТЭ, осажденного методом АД, от структуры и морфологии порошка, параметров осаждения и высокотемпературной обработки. В работе была показана реализуемость изготовления функциональных анодов Ni/10Sc1YSZ и Ni/GDC на пористой металлической подложке для металл-поддерживаемых ТОТЭ методом АД. Результаты EDX осажденного Ni/GDC функционального анода при использовании композитного порошка Ni/GDC состава (50/50 масс.%) показали содержание Ni в изготовленном аноде около 43%, что находится в пригодном диапазоне для функционального анода ТОТЭ [8].

В процессе исследований была определена подходящая структура и морфология порошка Ni/керамического анода – частицы размером менее 100 нм, связанные в произвольные агломераты низкой плотности силами Ван-дер-Ваальса.

В работе было экспериментально показано, что для консолидации осажденного методом АД Ni/GDC анода необходима высокотемпературная обработка при температуре около 950 – 1000 °С в вакуумной или нейтральной атмосфере (рисунок 3).

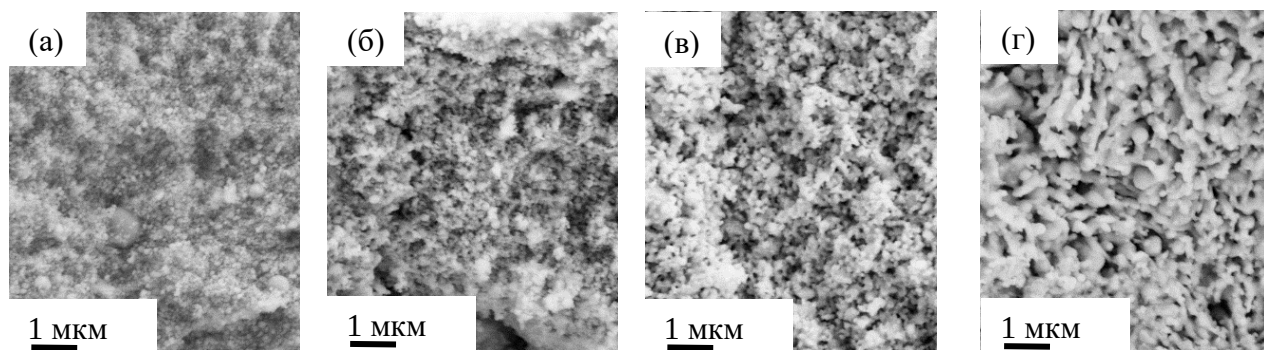


Рисунок 3 – СЭМ-изображения сечения Ni/GDC анода после осаждения (а) и после обжига в вакууме при температуре 900 °С (б), 1000 °С (в), 1100 °С (г).

Относительно низкие температуры консолидации связаны с исходной высокой плотностью осажденного анода и субмикронным размером частиц.

Во параграфе 4.2 представлены результаты исследований микроструктуры электролитной мембраны GDC, изготовленной методом магнетронного напыления в Институте Сильноточной Электроники СО РАН на аноде Ni/GDC, изготовленным методом AD.

На рисунке 4 представлено изображение сечения GDC электролита, осажденного магнетронным напылением на не спеченный Ni/GDC анод, изготовленный методом AD. Из рисунка следует, что структура электролита является газоплотной после осаждения, при этом наблюдается заметная адгезия к аноду. В процессе исследований осаждение GDC электролита было успешным как на спеченном, так и на не спеченном аноде Ni/GDC. Возможность осаждения электролита методом магнетронного напыления на не спеченном аноде связана с его исходно высокой плотностью после осаждения методом AD.



Рисунок 4 – СЭМ-изображение поперечного сечения образца с осажденным методом AD слоем Ni/GDC без предварительного обжига вакууме и напыленным магнетроном электролитом GDC.

В параграфе 4.3 приводятся результаты микроструктурных и электрохимических исследований металл-поддерживаемых ТОТЭ диаметром 23 мм с анодным Ni/GDC слоем, сформированным AD-методом и спеченным при температуре 1000 °С в условиях

вакуума, тонкопленочным GDC-электролитом, осажденным методом магнетронного напыления и LSC катодом, нанесенным методом трафаретной печати и спеченным в процессе запуска ТОТЭ в работу. На рисунке 5 представлено СЭМ-изображение сечения и фотография металл-поддерживаемого ТОТЭ диаметром 23 мм.

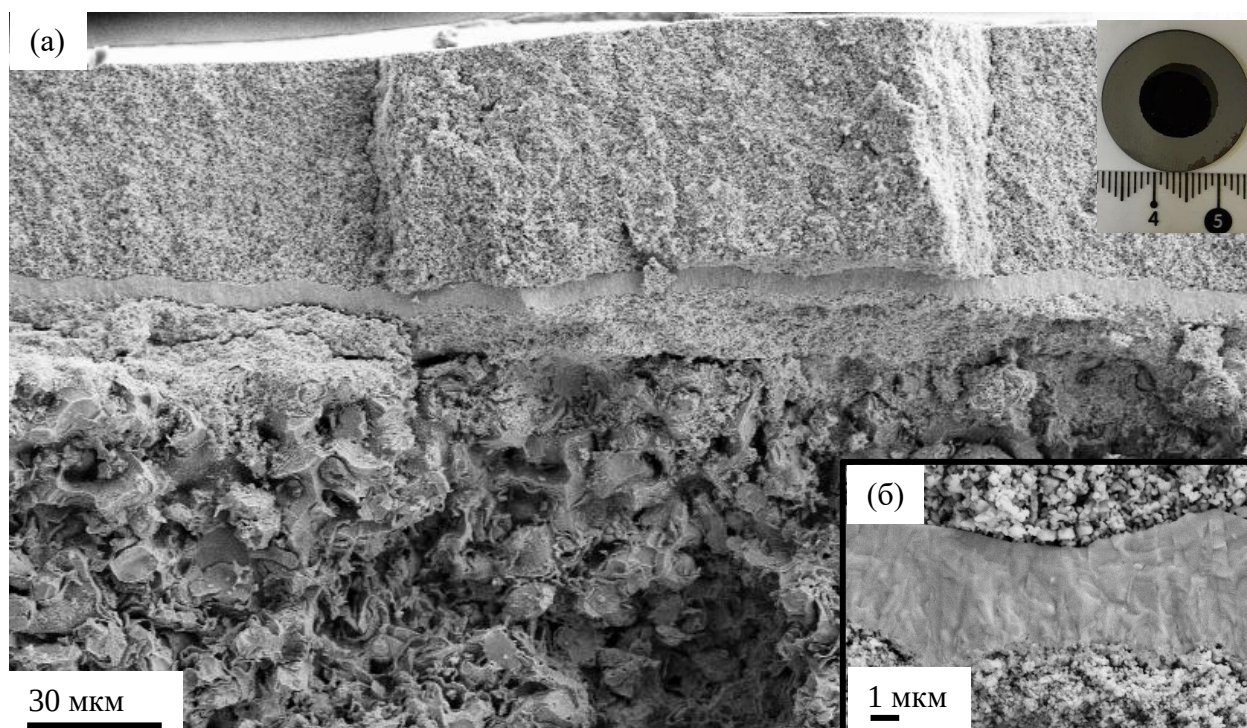


Рисунок 5 – СЭМ-изображение сечения металл-поддерживаемого ТОТЭ после испытаний в меньшем увеличении (а) и при увеличении электролита (б).

На рисунке 6а представлена ВАХ исследованного металл-поддерживаемого ТОТЭ. ВАХ имеют вид, близкий к линейному, а плотность снимаемой мощности достигает значения $0,3 \text{ Вт/см}^2$ при температуре 750°C . Обращают на себя внимание низкие значения НРЦ, не превышающие $0,6 \text{ В}$ во всем интервале исследуемых температур. Кроме того, зависимость НРЦ от температуры (изменение на менее чем $0,025 \text{ В}$ при изменении температуры на 250°C) значительно слабее ожидаемой. Были проведены испытания электрохимических характеристик образца, в которых в процедуру испытаний были добавлены нагрев и выдержка в течение часа в условиях разделенных газовых пространств при температуре 1000°C . Как видно из рисунка 6б, добавление стабилизирующего обжига позволило поднять значение НРЦ более чем на 200 мВ , что может указывать на исходно нестехиометричную структуру электролита. Полученное значение НРЦ находится в согласии с литературными данными [9].

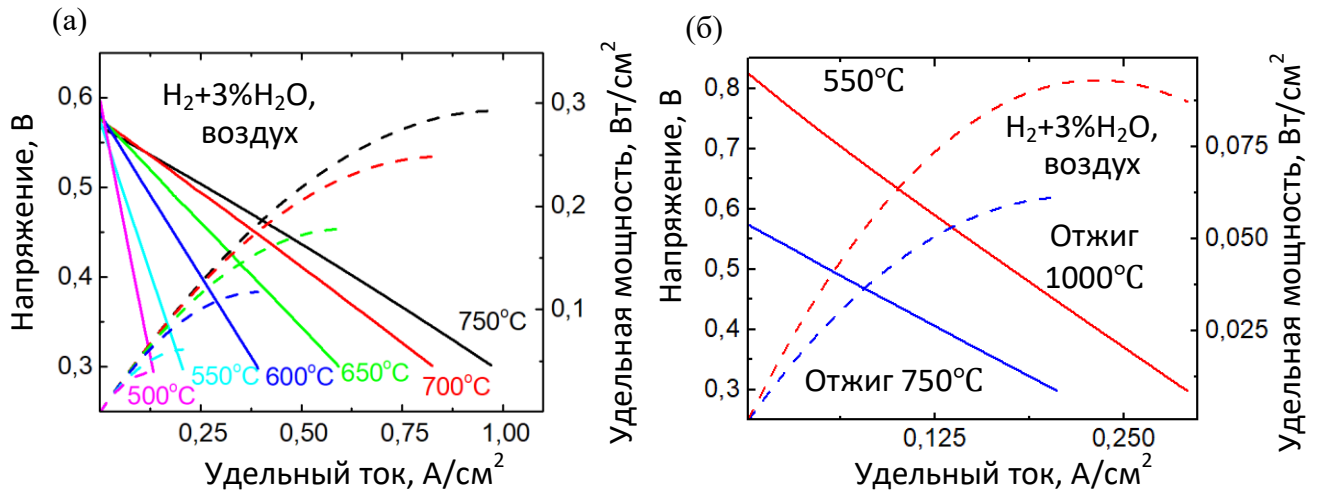


Рисунок 6 – ВАХ металл-поддерживаемого ТОТЭ, измеренные при температурах 500 – 750 °С (а), ВАХ металл-поддерживаемого ТОТЭ с предварительным нагревом в измерительной ячейке до температуры 750 °С (синие кривые) и 1000 °С (красные кривые), измеренные при температуре 550 °С (б).

На рисунке 7 представлены годографы импеданса для образца, изображенного на рисунке 5, а также график проводимости, извлеченный из спектра импеданса и построенный в координатах Аррениуса. Анализ формы годографов импеданса показывает, что во всем исследуемом температурном диапазоне доля омических потерь составляет не менее половины внутреннего сопротивления ТОТЭ, что не характерно для образцов с тонкопленочным электролитом. При этом температурная зависимость омических потерь, измеренная с шагом по температуре 10 градусов, линейаризуется в координатах Аррениуса с энергией активации около 0,5 эВ (рисунок 7б). Из литературы известно, что энергия активации ионного транспорта в GDC пленках находится в диапазоне 0,66 – 1,04 эВ. [10 – 11], что может указывать на проблемы, связанные с электронной проводимостью анода.

С другой стороны, энергия активации для оксида хрома с различным содержанием никеля в атмосфере водорода лежит в диапазоне 0,7 – 1 эВ [12]. Данная энергия активации также близка к значениям, полученным для исследованных образцов, что может указывать на проблемы, связанные с образованием оксидных пленок на поверхности металлических подложек.

Одним из путей решения проблемы высоких сопротивлений будет покрытие подложки слоем никеля, например, с помощью метода электроосаждения [13].

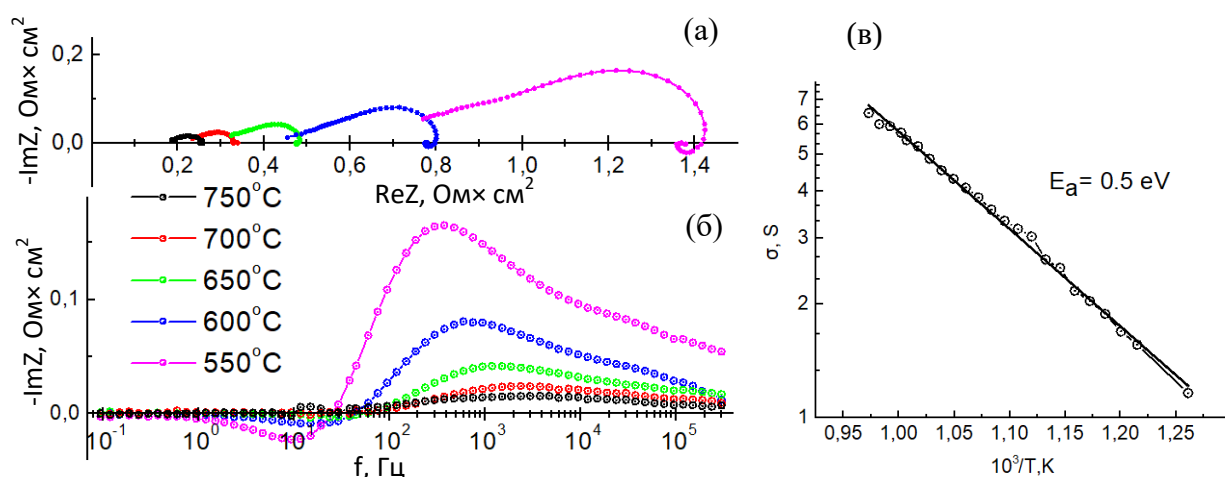


Рисунок 7 – Годографы (а), частотные зависимости мнимой части (б) импедансных спектров металл-поддерживаемого ТОТЭ, измеренные при температурах 550 – 750 °С, температурная зависимость обратных омических потерь исследуемого ТОТЭ (в).

В параграфе 4.4 приводятся результаты электрохимических исследований сборки металл-поддерживаемых ТОТЭ из двух мембранно-электродных блоков размером 20×20 мм. Пористые металлические подложки перед осаждением анода были покрыты Ni методом электроосаждения. Важным является то, что все функциональные элементы: анод, электролит, катод спекались единственный раз в процессе запуска сборки в работу при температуре 950 °С.

На рисунке 8 представлены ВАХ, годограф импеданса и частотные зависимости мнимой части импеданса исследованной сборки ТОТЭ. Из рисунка 8а видно, что удельная снимаемая мощность проходит через максимум при рабочей температуре 600 °С и достигает 200 мВт/см². Как следует из годографа импеданса (рисунок 8б) омическое сопротивление во всем исследованном температурном диапазоне ниже, чем для единичного образца диаметром 23 мм.

Для проверки стабильности электрохимических характеристик изготовленной сборки металл-поддерживаемых ТОТЭ проводились циклирования по температуре с охлаждением до комнатной и нагревом с различной скоростью (30 – 500 °С/час) до 550 °С – 10 циклов. НРЦ изготовленной сборки сохраняет свое значение даже при скорости нагрева 500 °С/час, что свидетельствует о высокой стабильности изготовленной структуры «пористый металл | анод | электролит».

В параграфе 4.5 приводятся выводы по данной главе.

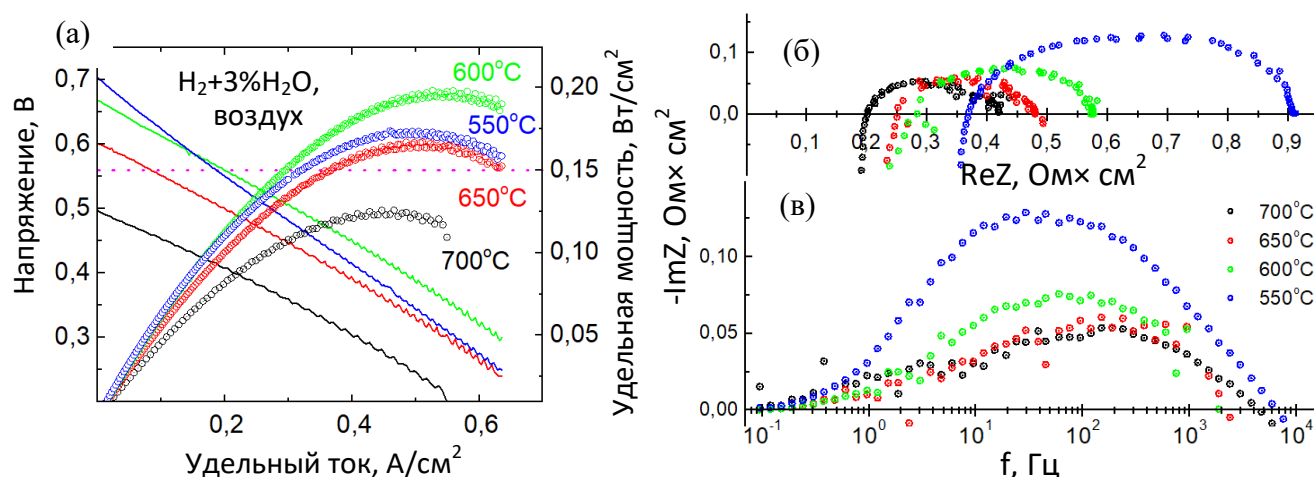


Рисунок 8 – ВАХ (а), годографы импеданса (б) и частотная зависимость мнимой части импеданса (в) сборки металл-поддерживаемых ТОТЭ.

В ЗАКЛЮЧЕНИИ сформулированы основные выводы по работе:

Диссертационная работа посвящена исследованию возможности применения метода аэрозольного осаждения в вакууме (АД) для изготовления функциональных слоев твердооксидных топливных элементов (никель/керамического анода для металл-поддерживаемых ТОТЭ и двуслойного 8YSZ+GDC электролита – для анод-поддерживаемых ТОТЭ) и исследованию электрохимических характеристик изготовленных с использованием АД метода образцов ТОТЭ.

В процессе выполнения работы были получены следующие результаты:

1. В ИФТТ РАН спроектирована и создана установка АД с характеристикой насоса 600 л/с при 100 Па, системой подготовки газа-носителя на базе криогенного сосуда, камерой осаждения и системой линейного перемещения, позволяющими осаждать слои на подложках размером до 200×200 мм.

2. Экспериментально показана возможность изготовления слоя 8YSZ электролитной мембраны толщиной 1 – 15 мкм на газоплотном коммерчески доступном никель/керамическом аноде методом АД, а также барьерного слоя GDC толщиной 0,1 – 1 мкм на 8YSZ мембране методом АД. Определена подходящая структура порошка 8YSZ для осаждения на никель/керамические газоплотные подложки: агломераты низкой плотности размером несколько микрометров, состоящие из частиц размером менее 100 нм (удельная поверхность 12 ± 2 м²/г) и подходящая структура порошка GDC для осаждения на 8YSZ мембране: агломераты размером несколько микрометров (удельная

поверхность $6,1 \text{ м}^2/\text{г}$). Исследована зависимость микроструктуры 8YSZ мембраны, осажденной методом AD, в зависимости от температуры обжига. Экспериментально определено, что оптимальная температура формирования глобально газоплотной 8YSZ мембраны лежит не выше 1300°C , а температура достижения локально-газоплотной структуры GDC электролита, осажденного методом AD, не выше 1200°C . Получены экспериментальные данные, указывающие на то, что одной из основных причин растрескивания при температурном обжиге пленок, изготовленных методом AD, является неравномерность плотности осажденного слоя. Получены экспериментальные данные, указывающие на то, что для формирования бездефектного тонкопленочного ($1 - 10 \text{ мкм}$) электролита на подложках площадью $50 \times 50 \text{ мм}$ и более требуется система стабильной генерации аэрозоля во времени.

3. Изготовлены образцы анод-поддерживаемых ТОТЭ диаметром 21 мм с однослойной 8YSZ (толщина 5 мкм) и двухслойной 8YSZ (толщина 2 мкм)+GDC (толщина 1 мкм) электролитными мембранами, изготовленными методом AD и спеченными при температурах 1300°C для 8YSZ и 1200°C для GDC. Измерения ВАХ образцов ТОТЭ при использовании увлажненного водорода (около $3\% \text{ H}_2\text{O}$) в качестве топлива и воздуха ($21\% \text{ O}_2$, $79\% \text{ N}_2$) в качестве окислителя показали НРЦ выше 1 В , что свидетельствует о соответствии глобальной газоплотности требуемым показателям и незначительной электронной проводимости у изготовленных мембран электролита. Для образцов ТОТЭ с 8YSZ мембраной и LSM/10Sc1CeSZ катодом максимальная удельная мощность составила $0,5 - 0,15 \text{ Вт/см}^2$, омические потери $0,15 - 0,28 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ в диапазоне температур от 850 до 650°C . Для образцов ТОТЭ с двухслойной 8YSZ+GDC мембраной и LSC катодом максимальная удельная мощность составила $0,75 - 0,65 \text{ Вт/см}^2$, омические потери $0,14 - 0,095 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ в диапазоне температур от 750 до 800°C . Омические потери не являются основным вкладом в сопротивление ТОТЭ, что свидетельствует о высоком качестве изготовленных мембран.

4. Экспериментально показана возможность изготовления функциональных анодов Ni/GDC и Ni/10Sc1YSZ толщиной $20 - 55 \text{ мкм}$ на пористых металлических подложках (размер пор подложек до 50 мкм) методом AD. Определена подходящая структура порошка никель/керамического композита для осаждения в виде функционального анода на пористую металлическую подложку: частицы размером менее 100 нм , связанные силами Ван-дер-Ваальса в агломераты низкой плотности, удельная

поверхность Ni $8,1 \pm 0,5$ м²/г, удельная поверхность GDC 12,07 м²/г. Исследована зависимость микроструктуры функционального анода, изготовленного методом AD, от температуры обжига в вакууме и нейтральной атмосфере. Подходящая температура обжига анода, изготовленного из порошка Ni/GDC (50/50 масс.%), находится в диапазоне 950 – 1000 °С.

5. Изготовлены металл-поддерживаемые ТОТЭ диаметром 23 мм с анодом Ni/GDC (50/50 масс.%) (толщина 25 – 30 мкм), осажденным методом AD, электролитом GDC (толщина 3,5 – 4,5 мкм), осажденным методом магнетронного напыления и катодом LSC (толщина 40 – 50 мкм), изготовленным методом трафаретной печати. Исследованы электрохимические характеристики созданных образцов. Максимальная удельная мощность ТОТЭ составила 0,3 – 0,05 Вт/см² в диапазоне температур 750 – 550 °С при использовании увлажненного водорода в качестве топлива и воздуха в качестве окислителя. НРЦ ТОТЭ после стабилизации GDC электролита путем обжига в атмосфере воздуха составило 0,82 В при 550 °С.

6. Изготовлена сборка металл-поддерживаемых ТОТЭ из двух МЭБ размером 20×20 мм с металлической подложкой, изготовленной методом формования в керамической форме, анодом Ni/GDC, изготовленным методом AD, электролитом GDC, осажденным методом магнетронного напыления, и катодом LSC, изготовленным методом трафаретной печати. Все функциональные элементы ТОТЭ сборки: анод, электролит, катод проходили единственный высокотемпературный обжиг при 950 °С в разделенных газовых каналах, при запуске ТОТЭ в работу. ВАХ сборки металл-поддерживаемых ТОТЭ продемонстрировали максимальную удельную мощность, равную 0,2 Вт/см² и 0,15 Вт/см² при 600 °С и 550 °С, соответственно. НРЦ находилось в диапазоне 0,5 – 0,7 В при температурах 700 – 550 °С при использовании увлажненного водорода в качестве топлива и воздуха в качестве окислителя. Термические циклирования сборки (10 раз) от комнатной температуры до 550 °С со скоростью до 500 °С/час подтвердили стабильность интерфейса функциональный анод|электролит.

Результаты исследований, выполненных в диссертационной работе, изложены в трех публикациях, индексируемых в системах Web of Science, Scopus. Кроме того, в процессе работы были получены два патента на полезную модель: 1. № 212548, «Устройство для неразрушающих испытаний электрохимических характеристик планарных твердооксидных топливных элементов», И.Н Бурмистров, И.С. Ерилин,

Е.А. Агаркова, С.И. Бредихин, Д.В. Яловенко, 2. № 212913, «Блок твердооксидных топливных элементов планарной геометрии с центрально-осевым участком склейки», И.Н. Бурмистров, И.С. Ерилин, М.Н. Левин, С.И. Бредихин. А также подана заявка на патент на изобретение «Способ изготовления тонких пленок сложных оксидных систем из сухого нанокристаллического порошка для электрохимических устройств», регистрационный № 2023105383, И.С. Ерилин, И.Н. Бурмистров, С.И. Бредихин.

Список цитируемой литературы

1. A cogeneration system based on solid oxide and proton exchange membrane fuel cells with hybrid storage for off-grid applications /F. Baldi, L. Wang, M. Pérez-Fortes, F. Maréchal // *Frontiers in Energy Research*. — 2019. — Vol. 6. — P. 139. — DOI: [10.3389/fenrg.2018.00139](https://doi.org/10.3389/fenrg.2018.00139).
2. Wachsman, E.D. Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells /E. D. Wachsman, K. T. Lee // *Science*. — 2011. — Vol. 334, № 6058. — P. 935-939. — DOI: [10.1126/science.1204090](https://doi.org/10.1126/science.1204090).
3. Krishnan, V.V. Recent developments in metal-supported solid oxide fuel cells /V.V. Krishnan // *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ*. — 2017. — Vol. 6, № 5. — P. e246. — DOI: [10.1002/wene.246](https://doi.org/10.1002/wene.246).
4. Production of metal-supported solid oxide fuel cells by co-sintering route /P. Satardekar, D. Montinaro, M. Z. Naik, V. M. Sglavo // *Materials Today: Proceedings*. — 2022. — Vol. 63. — P. 76-84. — DOI: [10.1016/j.matpr.2022.02.327](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.327).
5. Thermal plasma spraying for SOFCs: Applications, potential advantages, and challenges /R. Hui, Z. Wang, O. Kesler [et al] // *Journal of power sources*. — 2007. — Vol. 170, № 2. — P. 308-323. — DOI: [10.1016/j.jpowsour.2007.03.075](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.03.075).
6. A review of thin film electrolytes fabricated by physical vapor deposition for solid oxide fuel cells /F. Liang, J. Yang, Y. Zhao [et al] // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2022. — Vol. 47, № 87. — P. 36926-36952. — DOI: [10.1016/j.ijhydene.2022.08.237](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.237).
7. An overview of the aerosol deposition method: Process fundamentals and new trends in materials applications /D. Hanft, J. Exner, M. Schubert [et al] // *J. Ceram. Sci.* — 2015. — Vol. 6, № 3. — P. 147-182. — DOI: [10.4416/JCST2015-00018](https://doi.org/10.4416/JCST2015-00018).
8. Microstructural and electrochemical study of charge transport and reaction mechanisms in Ni/YSZ anode /I. Bredikhin, V. Sinitsyn, A. Aronin [et al] // *ECS Transactions*. — 2007. — Vol. 7, № 1. — P. 1533. — DOI: [10.1149/1.2729259](https://doi.org/10.1149/1.2729259).
9. Duncan, K.L. Dependence of open-circuit potential and power density on electrolyte thickness in solid oxide fuel cells with mixed conducting electrolytes /K. L. Duncan, K. T. Lee, E. D. Wachsman // *Journal of Power Sources*. — 2011. — Vol. 196, № 5. — P. 2445-2451. — DOI: [10.1016/j.jpowsour.2010.10.034](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.10.034).
10. Lanthanum-doped ceria interlayer between electrolyte and cathode for solid oxide fuel cells /H. Sumi, S. Takahashi, Y. Yamaguchi, H. Shimada // *Journal of Asian Ceramic*

- Societies. — 2021. — Vol. 9, № 2. — P. 609-616. — DOI: [10.1080/21870764.2021.1905254](https://doi.org/10.1080/21870764.2021.1905254).
11. Various synthesis methods of aliovalent-doped ceria and their electrical properties for intermediate temperature solid oxide electrolytes /G. Kim, N. Lee, K. B. Kim [et all] // International Journal of Hydrogen Energy. — 2013. — Vol. 38, № 3. — P. 1571-1587. — DOI: [10.1016/j.ijhydene.2012.11.044](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.044).
 12. Ohmic resistance of nickel infiltrated chromium oxide scales in solid oxide fuel cell metallic interconnects /M. Linder, T. Hocker, L. Holzer [et all] // Solid State Ionics. — 2015. — Vol. 283. — P. 38-51. — DOI: [10.1016/j.ssi.2015.11.003](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.11.003).
 13. Demeneva, N. "Improvement of Oxidation Resistance of Crofer 22APU With Modified Surface for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects /N. Demeneva, S. Bredikhin // ECS Transactions. — 2013. — Vol. 57., № 1 — P. 2195. — DOI: 10.1149/05701.2195ecst.