

УДК 621.352

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ДОПИРОВАННОГО 8 МОЛ. % ОКСИДА ИТТРИЯ (8YSZ), И NiO ДЛЯ АНОД-ПОДДЕРЖИВАЕМЫХ ТОТЭ<sup>1</sup>

© 2024 г. Е. А. Агаркова<sup>a, \*</sup>, И. Н. Бурмистров<sup>a</sup>, Д. В. Яловенко<sup>a</sup>,

О. Ю. Задорожная<sup>b</sup>, Ю. К. Непочатов<sup>b</sup>, С. В. Работкин<sup>c</sup>,

А. А. Соловьев<sup>c</sup>, С. И. Бредихин<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, 142432, Россия

<sup>b</sup>АО “НЭВЗ-Керамикс”, Новосибирск, 630048, Россия

<sup>c</sup>Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН, Томск, 634055, Россия

\*e-mail: [stepanova.ea@issp.ac.ru](mailto:stepanova.ea@issp.ac.ru)

Поступила в редакцию 21.10.2022 г.

После доработки 26.07.2023 г.

Принята к публикации 03.10.2023 г.

В настоящей работе выполнена направленная оптимизация технологии изготовления двухслойных поддерживающих анодных подложек для планарных твердооксидных топливных элементов с использованием прекурсоров. Двухслойные поддерживающие анодные подложки для планарных ТОТЭ второго поколения были изготовлены методом литья на движущуюся ленту с последующим ламинированием. С целью приготовления композитного материала для токосъемного слоя, содержащего 60 об. % NiO, и функционального слоя, содержащего 40 об. % NiO (выбраны значения, близкие к первому и второму перколяционным порогам), использовали семиводный сульфат никеля NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. Композитную смесь 8YSZ/NiSO<sub>4</sub> прокаливали при температуре 1000°C. Использование указанного прекурсора привело к получению прочной анодной подложки, сохраняющей механическую стабильность при окислительно-восстановительных циклированиях. Мелкая дисперсность NiO в тонком функциональном слое привела к высокой плотности трехфазных границ, что положительно повлияло на электрохимическую активность анода. На основе поддерживающих анодных подложек были изготовлены модельные образцы твердооксидных топливных элементов, которые были исследованы с помощью стандартных электрохимических методик. Удельная мощность при рабочей температуре 750°C составила 1 Вт/см<sup>2</sup>.

**Ключевые слова:** твердооксидные топливные элементы, ТОТЭ, анодная подложка, поддерживающий анод, механическая стабильность, микроструктура

**DOI:** 10.31857/S0424857024030017, **EDN:** RBYQMQ

<sup>1</sup> Публикуется по материалам IX Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черноголовка, 2022.

# APPLICATION OF YTTRIA STABILIZED ZIRCONIA (8YSZ), AND NiO PRECURSORS FOR FABRICATION OF COMPOSITE MATERIALS FOR ANODE-SUPPORTED SOFCs

© 2024 E. A. Agarkova<sup>a, \*</sup>, I. N. Burmistrov<sup>a</sup>, D. V. Yalovenko<sup>a</sup>, O. Yu. Zadorozhnaya<sup>b</sup>,

Yu. K. Nepochatov<sup>b</sup>, S. V. Rabotkin<sup>c</sup>, A. A. Solovyev<sup>c</sup>, S. I. Bredikhin<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Osipyan Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432, Russia*

<sup>b</sup>*NEVZ-CERAMICS, JSC, Novosibirsk, 630048, Russia*

<sup>c</sup>*Institute of high current electronics Siberian Branch, Russian Academy of Science, Tomsk, 634055, Russia*

\**e-mail: stepanova.ea@issp.ac.ru*

Received on October 21, 2022

Revised on July 26, 2023

Accepted on October 3, 2023

In this paper, optimization of the manufacturing technology of bilayer supporting anode substrates for planar solid oxide fuel cells using precursors is carried out. The bilayer supporting anode substrates for the second generation planar SOFCs were fabricated by tape casting technique. In order to prepare a composite material for a current-collecting layer containing 60 vol. % NiO and a functional layer containing 40 vol. % NiO (proportions were chosen due to percolation theory), nickel sulfate heptahydrate  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  was used. The composite mixture of 8YSZ/ $\text{NiSO}_4$  was calcined at a temperature of 1000°C. Application of NiO precursor led to the obtaining of a strong anode substrate that retains mechanical stability during redox cycling. The fine dispersion of NiO in a thin functional layer led to a high density of three-phase boundaries, which positively affected the electrochemical activity of the anode. Model samples of solid oxide fuel cells were made on the base of the manufactured anode substrates, its electrochemical behavior was investigated using standard electrochemical techniques. The power density at an operating temperature of 750°C was 1 Wt/cm<sup>2</sup>.

**Keywords:** solid oxide fuel cells, SOFC, anode support, mechanical strength, microstructure

## ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) анод-поддерживаемой конструкции имеют неоспоримое преимущество по сравнению с ТОТЭ электролит-поддерживаемой конструкции. Данное преимущество связано с существенно меньшей толщиной пленки электролита – на уровне 5–10 мкм, что существенно снижает омические потери (для ТОТЭ первого поколения потери на анионный транспорт в мембране твердого электролита составляют около половины полного внутреннего сопротивления топливного элемента) и позволяет получать существенно более высокие мощностные характеристики даже при пониженных рабочих температурах [1–4].

Одна из существенных трудностей, возникающих при функционировании ТОТЭ анод-поддерживаемой конструкции, – возможность потери механической стабильности элемента в процессе работы [5]. Этот процесс связан с возможной механической и микроструктурной деградацией анода элемента при

окислительно-восстановительных циклированиях. Пагубные структурные изменения в аноде ТОТЭ возникают из-за существенного объемного эффекта на уровне 42 объемных процентов, сопровождающего процессы окисления металлического Ni до NiO и следующего за ним процесса восстановления [6].

Исследователями и разработчиками предпринимаются различные попытки по обеспечению механической стабильности анод-поддерживаемых ТОТЭ за счет оптимизации микроструктуры анодной подложки. Основная идея большинства подходов – создать механически прочный каркас, сформированный зернами твердого электролита [7–9]. При применении такого подхода мелкодисперсный NiO, выполняющий в данном случае электрохимические, а не механические функции, должен быть равномерно распределен по всему объему электрода.

В литературе встречаются различные способы технической реализации данного подхода. Например, в работе [7] сначала формируют многослойную керамическую структуру, в центре которой находится газоплотный электролит

на основе галлата-манганита лантана-стронция (LSGM), а по краям от него – пористые слои LSGM-электролита. Композитный электрод изготавливается путем импрегнации пористого слоя LSGM водным раствором нитрата никеля с последующим прокаливанием при температуре 700°C. Такой подход имеет несколько преимуществ. Во-первых, он позволяет сформировать каркас структуры при высокой температуре, а во-вторых, он позволяет получить зерна оксида никеля сколь угодно мелкой дисперсности за счет отсутствия необходимости в проведении высокотемпературного отжига после прокалики (поскольку высокотемпературный отжиг приводит к существенному росту размера зерен).

В работе [8] исследователи провели модификацию поверхности сферических частиц  $Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{2-\delta}$  (8YSZ). В качестве прекурсоров использовались оксид, нитрат и гидроксокарбонат никеля. С их помощью была изготовлена стабильная суспензия на основе NiO и 8YSZ. Для получения порошка правильной морфологии композит прокаливался в два этапа: сначала при температуре 800°C, после этого следовал помол для предотвращения быстрого разрастания зерен NiO, а затем следовал второй высокотемпературный отжиг при температуре 1200°C. Кермет, спеченный при температуре 1400°C, имел жесткий каркас, составленный зернами 8YSZ.

В данной работе предложено использование семиводного серноокислого никеля в качестве прекурсора для изготовления композитного материала. После прокалики получали однородную смесь, содержащую крупные зерна 8YSZ и мелкодисперсный оксид никеля. Соответственно, при отжиге керамики, изготовленной из такого композитного материала, отсутствует опасность в чрезмерном увеличении размера зерна NiO. Такой подход позволяет использовать другие соли Ni, в том числе нитраты. Также данный подход позволяет использовать стандартный метод изготовления анодной подложки – метод литья на движущуюся ленту, без применения дополнительных методик (таких, как импрегнация).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Двухслойная анодная подложка была изготовлена методом литья на движущуюся ленту с последующим ламинированием. Композитный материал был изготовлен на основе порошков 8YSZ производства компании SOFCMAN (Китай)

и семиводного сульфата никеля  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  (АО “Уралэлектромедь”, Россия). В функциональном анодном слое содержалось 60 об. % 8YSZ, а в токосъемном слое – 40 об. %. Указанные соотношения компонентов в композите были выбраны как значения, близкие к первому и второму перколяционным порогам, сопровождаемым резким изменением амбиполярной проводимости композиционного материала [10]. Смесь порошков перемалывалась в дистиллированной воде на валковой мельнице с использованием мелящих тел из частично стабилизированного диоксида циркония диаметром 10 мм. После гомогенизации смеси проводилась ее прокалика при температуре 1000°C. Процесс приготовления суспензии, а также процедура литья подробно описаны в [11]. Для обеспечения пористости подложки в суспензию для токосъемного слоя был дополнительно введен порообразователь – рисовый крахмал (BOTGAO, Вьетнам) с характерным размером частиц 2–5 мкм.

Для изготовления двухслойного электролита с составом 8YSZ/10GDC (10GDC = 90 мол. %  $CeO_2$  + 10 мол. %  $Gd_2O_3$ ) использовался метод реактивного магнетронного напыления. Нанесение проводилось с использованием металлических мишеней с составом Zr-Y (85:15 ат. %) и Ce-Gd (90:10 ат. %) производства компании “Гирмет” (Россия). Осаждение проводили в атмосфере смеси  $Ag/O_2$  при рабочем давлении 0,2 Па. Скорость осаждения пленок 8YSZ и GDC составляла 0,72 и 2 лм/ч соответственно. Подробно процедура нанесения описана в [11].

Двухслойный катод (функциональный и токосъемный подслои) состава LSCF/10GDC – LSCF ( $LSCF = (La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ ) был изготовлен на базе коммерчески доступной катодной пасты данного состава производства компании KCeraCell (Республика Корея) методом трафаретной печати с применением принтера Ekra E2 (Asys Group, Германия) с последующим спеканием при 1200°C в высокотемпературной печи NaberTherm 40/16 (Германия).

Микроструктурные исследования подложки и функциональных слоев топливных элементов были проведены с помощью сканирующего электронного микроскопа Supra 50VP с системой микроанализа INCA Energy+ (CarlZeiss, Великобритания).

Механические свойства анодных подложек оценивались с помощью трехточечного метода

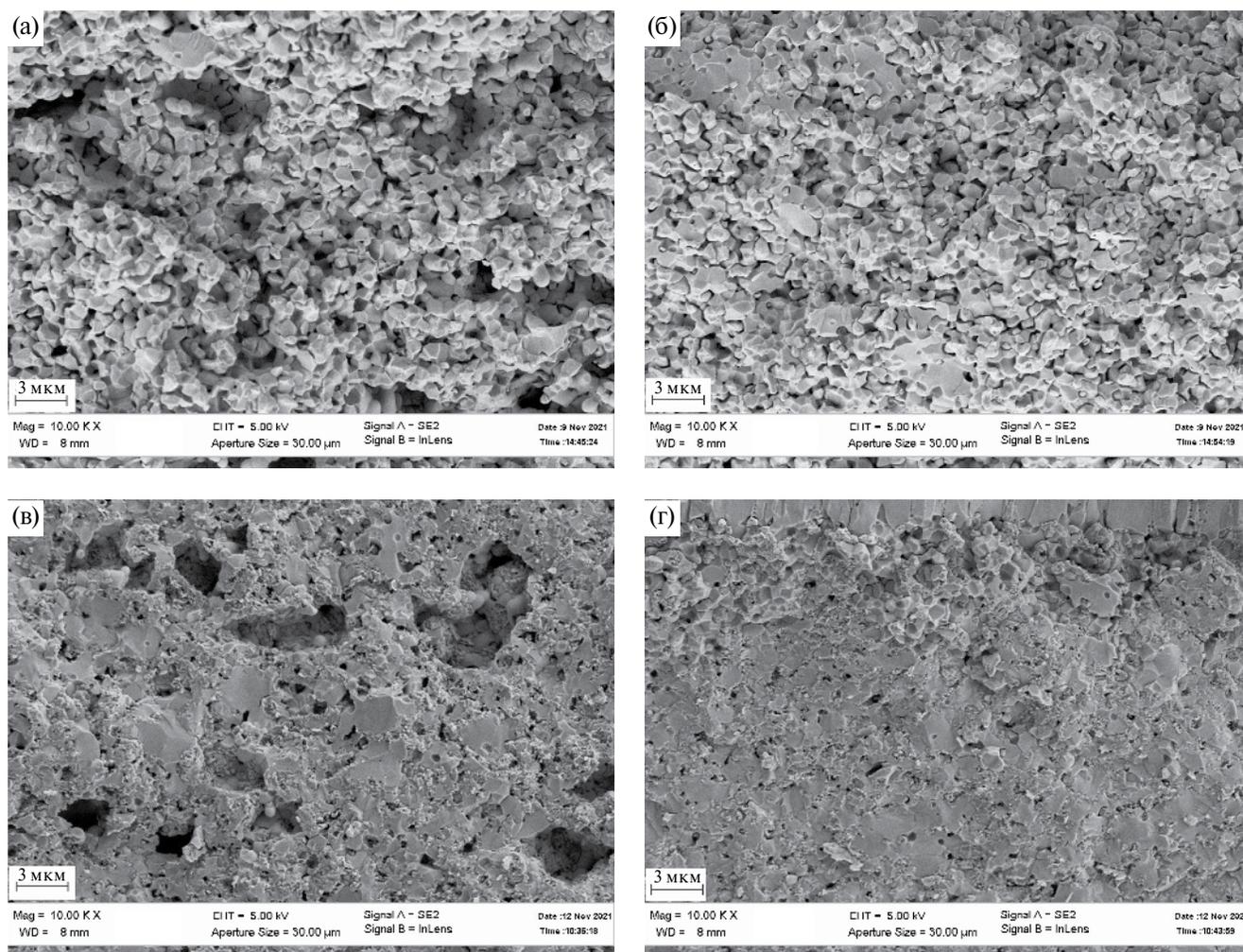


Рис. 1. Поперечное сечение (а, б) токосъемного и (в, г) функционального слоя анодной подложки (а, в) до и (б, г) после восстановления.

на изгиб на установке УТС111.2-50 (Россия). Скорость движения пуансона – 0.5 мм/мин. Для механических исследований использовалась вставка из монокристаллического сапфира, подробно описанная в [12], размер образцов составлял  $24 \times 9$  мм. Для оценки механической прочности подложек в процессе работы ТОТЭ подложки были восстановлены в смеси  $\text{Ag}/\text{H}_2$  при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение часа с последующим остыванием в атмосфере водорода.

Электрохимические характеристики ТОТЭ были изучены с помощью автоматизированного газо-температурного стенда, включающего высокотемпературную печь, измерительную вставку, газовую систему на базе контроллеров потока газа Bronkhorst (Нидерланды), а также потенциостат/гальваностат Reference 3000 (Gamry Instruments, США).

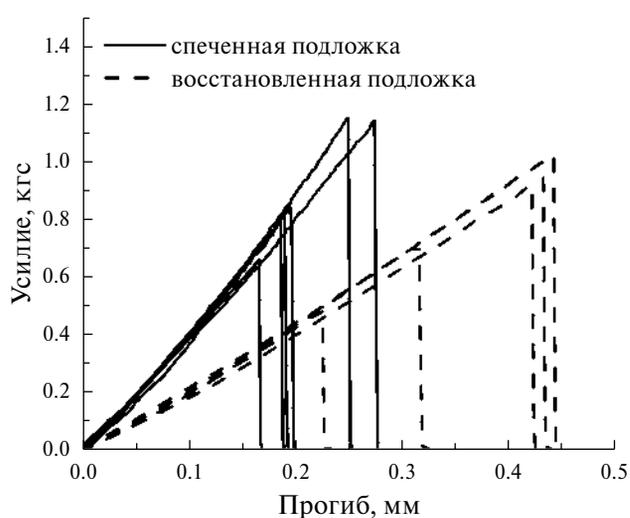


Рис. 2. Нагрузочные кривые анодных подложек до и после восстановления.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изображения поперечного сечения спеченной анодной подложки, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, представлены на рис. 1. На верхних изображениях (а, б) показано поперечное сечение токосъемного слоя, а на нижних (в, г) – функционального. Левые изображения (а, в) демонстрируют микроструктуру подложки после изготовления – до восстановления, а правые (б, г) – после проведения процедуры восстановления. В окисленном состоянии (рис. 1а) отчетливо видны зерна 8YSZ, размер которых не превышает 3 мкм. В восстановленном состоянии (рис. 1б, 1г) отчетливее проявляются зерна Ni – их размер не превышает 1 мкм. В структуре токосъемного слоя присутствует открытая пористость, образованная введением рисового крахмала. Толщина анодной подложки после спекания составила 420 мкм. Толщина токосъемного слоя, являющегося механически опорным слоем в структуре ТОГЭ, составила 400 мкм. Функциональный слой имеет толщину около 20 мкм, отсутствие необходимости изготовления данного слоя с большей толщиной определяется тем, что активная реакционная толщина анода составляет около 10 мкм [10].

Нагрузочные кривые пластин, измеренные до и после восстановления, представлены на рис. 2. Видно, что увеличение пористости пластин, которое наблюдается при их восстановлении (рис. 1б, 1г), не приводит к потере

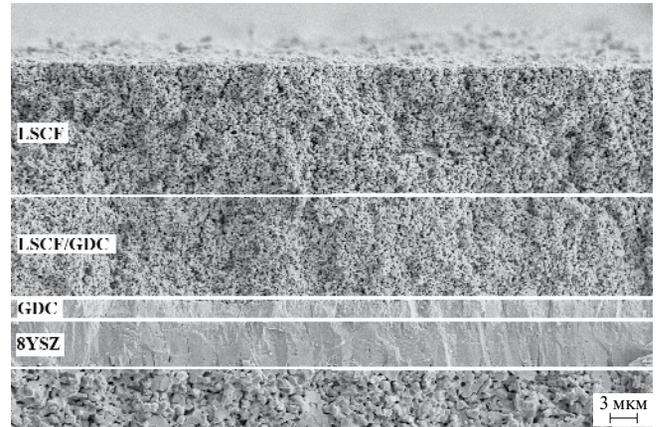


Рис. 3. Поперечное сечение 8YSZ/GDC-электролита и LSCF/GDC-LSCF-катода на поверхности анодной подложки.

механической стабильности пластин, наоборот – увеличивается их гибкость. Дополнительная пористость, образованная крахмалом, приводит к увеличению предельной нагрузки, при которой происходит разрушение анодных подложек, на 10–15% [13]. Предельное усилие, необходимое для разрушения подложки после ее восстановления, составляет около 1 кгс, а соответствующий прогиб – около 0.45 мм.

Поперечное сечение двухслойного 8YSZ/10GDC электролита и двухслойного LSCF/10GDC-LSCF катода представлено на рис. 3. Толщина слоя 8YSZ составляет около 5.4 мкм, а слоя 10GDC – около 2.4 мкм.

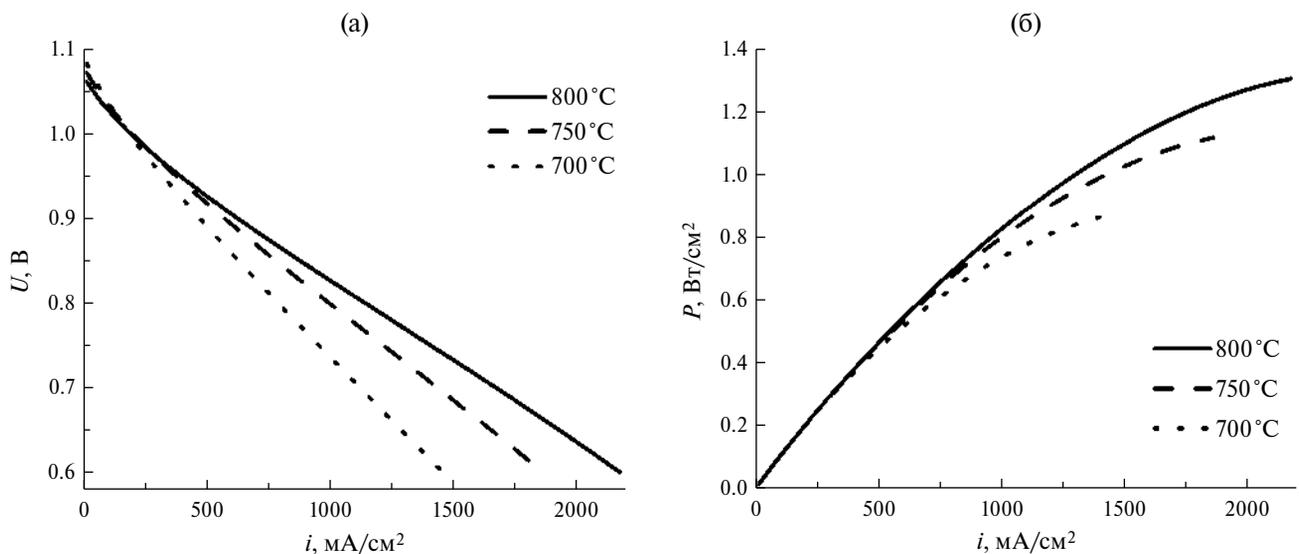


Рис. 4. Вольт-амперные (а) и мощностные (б) характеристики ТОГЭ, полученные при 700, 750 и 800°C.

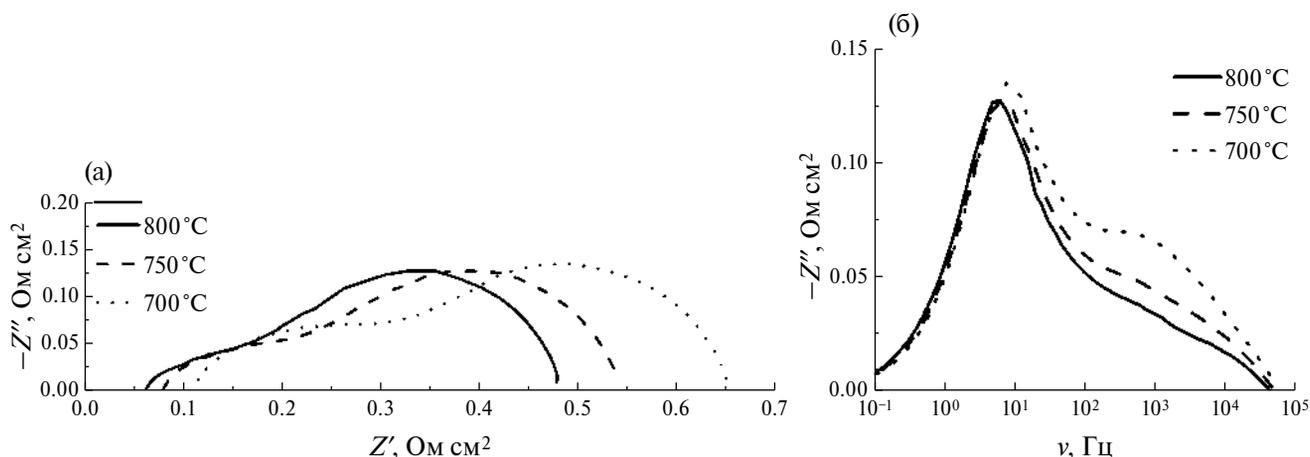


Рис. 5. Годографы импедансных спектров ТОТЭ (а) и их частотная зависимость (б), полученные при 700, 750 и 800°C.

Толщина функционального (LSCF/10GDC) и токосъемного (LSCF) подслоев катода составляет около 10 и 12 мкм соответственно. На изображении видна хорошая равномерность толщины всех функциональных слоев, а также хорошо сформированные внутренние интерфейсы ТОТЭ.

Исследование электрохимических характеристик проводилось на образцах диаметром 21 мм при рабочих температурах 700, 750 и 800°C при потоках воздуха (окислитель) и водорода (топливо) 200 мл/мин. Рабочая площадь электродов элемента составила 2 см<sup>2</sup>. Измеренное напряжение открытой цепи – более 1.05 В (рис. 4а), что свидетельствует о высоком качестве герметизации элемента в процессе измерений, а также отсутствии газовых и токовых утечек. В рабочей точке при напряжении 0.7 В удельная мощность составила 0.78, 1 и 1.17 Вт/см<sup>2</sup> для рабочих температур 700, 750 и 800°C соответственно.

Из годографов импедансных спектров (рис. 5а) видно, что с понижением температуры растет сопротивление элемента – увеличивается омическое сопротивление элемента, а также растет вклад высоко- и среднечастотных процессов. Более наглядно это видно на зависимости мнимой части сопротивления от частоты (рис. 5б). Незначительный рост омического сопротивления (высокочастотная отсечка) с 44 до 94 мОм см<sup>2</sup> связан с термоактивационным характером зависимости сопротивления твердого электролита от температуры. Стоит отметить, что сопротивление двухслойного 8YSZ/GDC электролита общей толщиной 7.8 мкм при температурах 800 и 700°C должно составлять 20 и 53 мОм см<sup>2</sup> соответственно. Из этого следует, что омические

потери, детектируемые во время эксперимента, содержат в себе не только сопротивление электролита, но и дополнительное сопротивление контактных областей, относительный вклад которого с понижением температуры падает из-за роста сопротивления электролита.

Увеличение сопротивления в среднечастотной области импеданса (рис. 5б) характеризует ухудшение электрохимической активности электродов ТОТЭ с понижением температуры.

Доля потерь, связанных с протеканием электрохимических реакций, во всем температурном интервале не превышает 30%. Изготовление композитного материала для функционального слоя анода ТОТЭ из 8YSZ и соли никеля привело к высокой плотности трехфазных границ за счет мелкой дисперсности оксида никеля. В свою очередь, именно это помешало появлению крупной пористости в функциональном слое, что, вероятно, повлияло на значительные диффузионные потери (рис. 5).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что использование соли никеля для приготовления композитного материала на основе 8YSZ/NiO благоприятным образом сказывается на качестве двухслойных анодных подложек планарных ТОТЭ. Благодаря такому подходу в токосъемном анодном слое формируется несущий каркас из крупных зерен анионного проводника. При этом мелкодисперсные зерна оксида никеля, обеспечивающие электронную проводимость, равномерно распределены по структуре кермета и из-за своего небольшого размера

их объемные изменения при окислительно-восстановительных циклированиях не приводят к механическому разрушению структуры.

С другой стороны, в функциональном слое такое же соотношение размера зерен фаз электронного и анионного проводников приводит к высокой плотности трехфазных границ, что благоприятно влияет на электрохимическую активность анода при работе ТОТЭ.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yamaji, K., Kishimoto, H., Xiong, Yu., Horita, T., Sakai, N., and Yokokawa, H., Performance of anode-supported SOFCs fabricated with EPD techniques, *Solid State Ionics*, 2004, vol. 175, no. 1–4, p. 165.
2. Song, J.-H., Park, S.-I., Lee, J.-H., and Kim, H.-S., Fabrication characteristics of an anode-supported thin-film electrolyte fabricated by the tape casting method for IT-SOFC, *J. Mater. Proc. Technol.*, 2008, vol. 198, no. 1–3, p. 414.
3. Matsuda, M., Hosomi, T., Murata, K., Fukui, T., and Miyake, M., Fabrication of bilayered YSZ/SDC electrolyte film by electrophoretic deposition for reduced-temperature operating anode-supported SOFC, *J. Power Sources*, 2007, vol. 165, no. 1, p. 102.
4. Chen, K., Chen, X., Lu, Z., Ai, N., Huang, X., and Su, W., Performance of an anode-supported SOFC with anode functional layers, *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, no. 27, p. 7825.
5. Wood, A., Pastula, M., Waldbilling, D., and Ivey, D.G., Initial testing of solutions to redox problems with anode-supported SOFC, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, no. 10, p. A1929.
6. Jeangros, Q., Hansen, T.W., Wagner, J.B., Damsgaard, C.D., Dunin-Borowski, R.E., Hebert, C., Van herle, J., and Hessler-Wyser, A., Reduction of nickel oxide particles by hydrogen studied in an environmental TEM, *Energy Materials & Thermoelectric*, 2013, vol. 48, no. 7, p. 2893.
7. Liu, X., Meng, X., Han, D., Wu, H., Zeng, F., and Zhan, Z., Impregnated nickel anodes for reduced-temperature solid oxide fuel cells based on thin electrolytes of doped LaGaO<sub>3</sub>, *J. Power Sources*, 2013, vol. 222, p. 92.
8. Han, K.R., Jeong, Y., Lee, H., and Kim, C.-S., Fabrication of NiO/YSZ anode material for SOFC via mixed NiO precursors, *Mater. Letters*, 2007, vol. 61, iss. 4–5, p. 1242.
9. Sato, K., Naito, M., and Abe, H., Electrochemical and mechanical properties of solid oxide fuel cell Ni/YSZ anode fabricated from NiO/YSZ composite powder, *J. Ceram. Soc.*, 2011, vol. 119, iss. 11, p. 876.
10. Bredikhin, I., Sinitsyn, V., Aronin, A., Kuritsyna, I., and Bredikhin, S., Microstructural and Electrochemical Study of Charge Transport and Reaction Mechanisms in Ni/YSZ Anode, *ECS Transactions*, 2007, vol. 7, iss. 1, p. 1541.
11. Agarkova, E.A., Burmistrov, I.N., Agarkov, D.A., Zadorozhnaya, O.Yu., Shipilova, A.V., Solovyev, A.A., Nepochatov, Yu.K., and Bredikhin, S.I., Bilayered anode supports for planar solid oxide fuel cells: Fabrication and electrochemical performance, *Mater. Letters*, 2021, vol. 283, p. 128752.
12. Агаркова, Е.А., Агарков, Д.А., Бурмистров, И.Н., Задорожная, О.Ю., Яловенко, Д.В., Непочатов, Ю.К., Бредихин, С.И. Трехслойные мембраны для планарных твердооксидных топливных элементов электролит-поддерживающей конструкции: характеристики и применение. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 141. [Agarkova, E.A., Agarkov, D.A., Burmistrov, I.N., Zadorozhnaya, O.Yu., Yalovenko, D.V., Nepochatov, Yu.K., and Bredikhin, S.I., Three-layered membranes for planar solid oxide fuel cells of the electrolyte-supported design: characteristics and applications, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 132.]
13. Bredikhin, I., Sinitsyn, V., Aronin, A., Kuritsyna, I., and Bredikhin, S., Microstructural and electrochemical study of charge transport and reaction mechanism in Ni/YSZ anode, *ECS Transactions*, 2007, vol. 7, no. 1, p. 1541.