

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 206–210

Electrochemical Energetics, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 206–210

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-206-210>, EDN: SMBZCP

Научная статья

УДК 621.352.6

ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ТРУБЧАТОЙ ОСНОВЫ ТОТЭ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОЧНОГО СЛОЯ ЭЛЕКТРОЛИТА SSZ

Д. В. Опарина¹, З. Н. Ичетовкин^{1,2}, С. А. Чикишев¹, В. А. Ичетовкина¹, О. С. Бервицкая¹,
А. Ю. Строева¹, А. В. Кузьмин^{1,2}✉

¹Вятский государственный университет

Россия, 610000, г. Киров, ул. Московская, д. 36

²Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18

Опарина Дарья Васильевна, магистрант, инженер-лаборант, oparinad98@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0009-1853-4434>

Ичетовкин Захар Николаевич, ¹инженер-лаборант, ²аспирант, zakhar1030@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-0370-4528>

Чикишев Степан Андреевич, магистрант, инженер-лаборант, chikishev.stepa@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0005-8902-597X>

Ичетовкина Виктория Андреевна, магистрант, инженер-лаборант, victoria.ichetovkina@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0004-2501-5628>

Бервицкая Ольга Сергеевна, старший преподаватель, bervickaja@rambler.ru, <https://orcid.org/0009-0009-8621-9591>

Строева Анна Юрьевна, ведущий научный сотрудник, stroevaanna@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6772-3321>

Кузьмин Антон Валериевич, кандидат химических наук, доцент, ¹заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических производств, ²старший научный сотрудник, a.v.kuzmin@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0700-662X>

Аннотация. Разработана методика подготовки прекурсоров для получения анодных несущих трубчатых основ из композита NiO/YSZ. Подобрано оптимальное количество порообразователя для создания развитой пористости несущего анода. Показана взаимосвязь между способами получения анодных и электролитных функциональных слоёв ТОТЭ.

Ключевые слова: ТОТЭ, микроструктура, электролит, несущий анод, пористость, шликерное литьё

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Для цитирования: Опарина Д. В., Ичетовкин З. Н., Чикишев С. А., Ичетовкина В. А., Бервицкая О. С., Строева А. Ю., Кузьмин А. В. Влияние микроструктуры трубчатой основы ТОТЭ на формирование пленочного слоя электролита SSZ // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 206–210. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-206-210>, EDN: SMBZCP

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

The influence of the microstructure of the SOFC tubular basis on the formation of the film layer of the SSZ electrolyte

D. V. Oparina¹, Z. N. Ichetovkin^{1,2}, S. A. Chikishev¹, V. A. Ichetovkina¹, O. S. Bervitskaya¹,
A. Yu. Stroeveva¹, A. V. Kuzmin^{1,2}✉

¹Vyatka State University

36 Moskovskaya St., Kirov 610000, Russia

²Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch

of the Russian Academy of Sciences

18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia

Darya V. Oparina, oparinad98@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0009-1853-4434>
Zakhar N. Ichetovkin, zakhar1030@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-0370-4528>
Stepan A. Chikishev, chikishev.stepa@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0005-8902-597X>
Victoria A. Ichetovkina, victoria.ichetovkina@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0004-2501-5628>
Olga S. Bervitskaya, bervickaja@rambler.ru, <https://orcid.org/0009-0009-8621-9591>
Anna Yu. Stroeva, stroevaanna@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6772-3321>
Anton V. Kuzmin, a.v.kuzmin@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0700-662X>

Abstract. The methodology for preparing precursors for the fabrication of the anode-supported tubular substrates from NiO/YSZ composite was developed. The optimal amount of the pore-forming agent to get the well-developed porosity in the supporting anode was determined. The relationship between the fabrication methods of the anodic and electrolytic functional layers in SOFCs was demonstrated.

Keywords: SOFC, microstructure, electrolyte, anode support, porosity, slip casting

Acknowledgments. This work was financially supported by the Strategic academic leadership programme “Priority-2030”.

For citation: Oparina D. V., Ichetovkin Z. N., Chikishev S. A., Ichetovkina V. A., Bervitskaya O. S., Stroeva A. Yu., Kuzmin A. V. The influence of the microstructure of the SOFC tubular basis on the formation of the film layer of the SSZ electrolyte. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 206–210 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-206-210>, EDN: SMBZCP

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время при создании твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) наблюдается тенденции к уменьшению омического сопротивления за счёт снижения толщины слоя электролита. Такой переход предполагает формирование анод-поддерживающей конструкции и тонкопленочного электролита. Получение плотной пленки электролита на несущем аноде является сложной задачей ввиду того, что электролит спекается совместно с анодными слоями – коллекторным (АКС) и функциональным (АФС), при этом процесс термообработки необходимо провести так, чтобы каждый из слоёв имел микроструктуру, соответствующую его задачам [1]. Так, анодный коллекторный слой должен иметь высокую электронную проводимость, механическую прочность и обладать развитой открытой пористостью (40–50%) [2].

Управлять процессом спекания для получения заданной микроструктуры можно, применяя различные этапы термо- и механообработки исходных материалов [3]. Целью работы является исследование влияния подготовки прекурсоров и подбор оптимального количества порообразователя для формирования газопроницаемой микроструктуры

трубчатого несущего анода и газоплотного слоя пленочного электролита на основе стабилизированного оксида циркония.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Трубчатые основы получали методом горячего шликерного литья (ГШЛ) на установке ЭКОН-УГШЛ (НПП АО «ЭКОН», Обнинск, Россия), для чего использовали композит из NiO и $Zr_{0.818}Y_{0.181}O_{1.91}$ YSZ (ООО «НеоХим», Россия) в соотношении 60:40 мас.%, полученный путём совместного помола в среде изопропанола в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 100 (Retsch, Германия), режим 400 об/мин 40 минут. В качестве термопластичного связующего (ТПС) использовали смесь парафина, воска и олеиновой кислоты в массовом соотношении 82:15:3. Литье трубчатых основ из шликера производили с использованием литьевой пресс-формы с внутренним диаметром 6 мм под давлением 0.6 МПа. Предварительно шликерная масса проходила этап вакуумирования и подогрева. Для удаления термопластичной связки отливки помещали вертикально в засыпку из Al_2O_3 «х. ч.» и проводили поэтапный обжиг при температуре 1100°C. Пористость анодов меняли путем изменения содержания порооб-

разователя в шликерной массе. Отжиг порошков проводили в муфельной печи SNOL (АВ «МЕГА», Литва). Микроструктуру образцов изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-6510 LV (JEOL, Япония). Распределение размера частиц проводили на анализаторе частиц Ласка-ТД (ООО «Биомедицинские системы», Россия). Относительную плотность полученных несущих анодов определяли как отношение геометрической плотности трубки к рентгенографической плотности, которую вычисляли с учетом массового содержания компонентов в композите. Функциональный анодный слой изготавливали из смеси NiO (ООО «АО Реахим», Россия) и $Zr_{0.889}Sc_{0.2}Y_{0.02}O_{2.108}$ (ООО «НеоХим», Россия) в соотношении 56/44 мас.% методом окунания из суспензии на основе поливинилбутираля. Финальную совместную термообработку слоёв проводили 2 ч при температуре 1450°C. Измерения газопрооницаемости проводили на экспериментальной установке, принцип работы которой основан на определении скорости натекания воздуха через образец под действием разности давлений во времени. Предел прочности несущих анодов измеряли методом трехточечного изгиба на приборе Shimadzu AG-X 5kN Autograph (Shimadzu, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования была синтезирована серия композитов, отличающихся их предварительной обработкой: для композита № 1 использовали NiO ($D_{cp} = 3.4$ мкм, $\rho_{насп} = 1.7$ г/см³) и YSZ ($D_{cp} = 2.7$ мкм, $\rho_{насп} = 0.2$ г/см³) из необработанных коммерческих прекурсоров. Композит № 2 изготавливали из отожжённых при 800°C прекур-

соров NiO ($D_{cp} = 5$ мкм, $\rho_{насп} = 2.3$ г/см³) и YSZ ($D_{cp} = 2.8$ мкм, $\rho_{насп} = 0.3$ г/см³). В составе композита № 3 для YSZ был проведён сухой помол с целью укрупнения частиц ($D_{cp} = 3.1$ мкм, $\rho_{насп} = 1.4$ г/см³). При приготовлении шликера для композитов № 1 и 2, потребовалось большее количество связующего (20–30%), чем для получения одинаковой вязкости с шликером из композита № 3 (18%), что связано с разной удельной поверхностью частиц компонентов смеси. Бóльшее количество ТПС в композитах № 1 и 2 негативно сказалось на качестве трубок после обжига – такие заготовки отличались хрупкостью. Показано, что наилучшим соотношением содержания композита к ТПС обладает композит № 3, который использовали для оценки влияния количества порообразователей.

Для выбора оптимальной пористости было проведено сравнение физико-механических характеристик несущих анодов с содержанием порообразователя 15 и 20%. Сравнительные характеристики представлены в таблице.

Из данных, приведенных в таблице, видно, что увеличение количества порообразователя согласуется с результатами измерения пористости, способствует значительному увеличению коэффициента газопрооницаемости, а также приводит к снижению усадки. Уменьшение усадки можно объяснить тем, что при более высокой пористости меньший объём материала участвует в процессе спекания [3].

Предварительный расчёт показал, что содержания порообразователя меньше 15% мас. недостаточно для формирования развитой системы каналов в пористом аноде, однако опыт показал, что и содержание

Характеристики трубчатых основ ТОТЭ в зависимости от количества порообразователя
Characteristics of the SOFC tubular bases depending on the amount of the pore-forming agent

Количество порообразователя, %	Усадка после 1450°C, %	Газопрооницаемость, $m^2 \cdot 10^{-15}$ (R_{ed})	Пористость, % (R_{ed})	Предел прочности, МПа
15	22.5 ± 0.5	5.5 ± 0.1	52 ± 1	109 ± 5
20	20.0 ± 0.5	21.1 ± 0.4	60 ± 1	43 ± 5

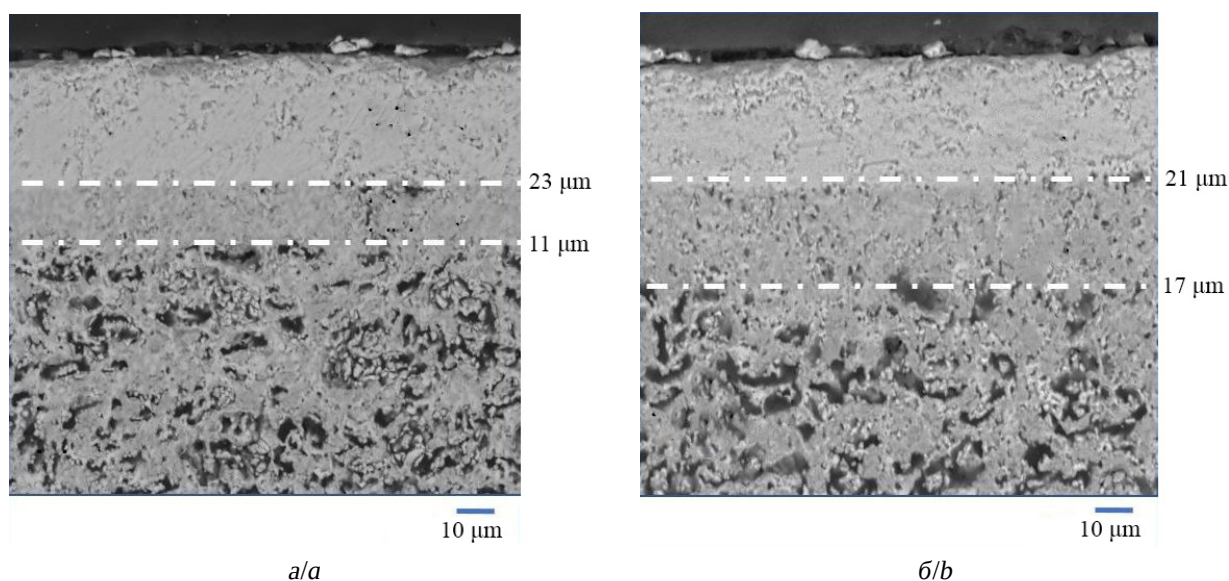


Рис. 1. РЭМ изображение поперечного сечения полуэлемента, состоящего из электролита SSZ (верхний слой), функционального анодного слоя и анодной трубчатой подложки: а – с 15% порообразователя; б – с 20% порообразователя

Fig. 1. SSEM image of the cross-section area of a half-cell consisting of SSZ electrolyte (top layer), functional anode layer and anode tubular substrate with 15% pore-forming agent (a) and 20% pore-forming agent (b)

порообразователя в 20% приводит к серьёзному снижению механической прочности анодов, что затрудняет оптимизацию процесса [4]. Содержание порообразователя в 15% мас. отвечает достаточному уровню механической прочности заготовок и в то же время обеспечивает приемлемый уровень их газопроницаемости для подвода газа в зону реакции.

После совместного спекания слоёв полуэлемента ТОТЭ была проанализирована его микроструктура с помощью метода растворяющей электронной микроскопии (рисунок). На изображении видно, что слои имеют достаточную взаимную адгезию и не имеют серьёзных дефектов. Пористость несущего анода существенно влияет на микроструктуру АФС и электролита: увеличение пористости анода привело к значительному увеличению толщины АФС и доли закрытых пор в слое электролита – с 3 до 10%. Последнее связано с тем, что более пористый анод хуже спекается, не позволяя спечься слою электролита.

Исходя из результатов проведенных экспериментов, мы считаем, что 15% по-

рообразователя позволяют соблюсти баланс между желаемыми характеристиками несущих анодов и их физико-механическими свойствами.

ВЫВОДЫ

В работе исследована связь между микроструктурой анодных слоёв и микроструктурой слоя электролита на примере трубчатого полуэлемента ТОТЭ. Оптимальным является композит, полученный с использованием прекурсоров следующей обработки: NiO и YSZ, отожжённые при 800°C, и YSZ с проведённым сухим помолом. Также выявлено, что 15% порообразователя является оптимальным содержанием для формирования несущих анодов. Увеличение количества порообразователя способствует образованию развитой микроструктуры трубчатой основы, в том числе на поверхности, что приводит к увеличению толщины АФС при нанесении. Уменьшение усадки несущего анода с ростом его пористости увеличивает количество дефектов в слое электролита, что может негативно сказаться на про-

изводительность ячейки. Увеличение количества порообразователя способствует образованию более развитой микроструктуры трубчатой основы, в том числе на поверхности, что приводит к увеличению толщины АФС при нанесении. Уменьшение усадки несущего анода с ростом его пористости увеличивает количество дефектов в слое электролита, что может негативно сказаться

на производительности будущей ячейки. Формирование электролитного слоя с меньшим количеством дефектов на подложке с 20% порообразователя невозможно без изменения методики предподготовки порошка SSZ и его нанесения. Также выявлено, что 15% порообразователя является оптимальным содержанием для формирования несущих анодов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dziurdzia B., Magonski Z., Jankowski H. Commercialisation of Solid Oxide Fuel Cells – opportunities and forecasts // *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*. 2015. Vol. 104. Article number 012020. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/104/1/012020>
2. Агарков Д. А. Изучение взаимосвязи микроструктуры и процессов переноса заряда в композиционных электродах ТОТЭ планарной геометрии : дис. ... канд. физ.-мат. наук. Черноголовка, 2016. 171 с.

3. Osinkin D. A., Antonova E. P., Lesnichyova A. S., Tropin E. S., Chernov M. E., Chernov E. I., Farlenkov A. S., Khodimchuk A. V., Eremin V. A., Kovrova A. I., Kuzmin A. V., Ananyev M. V. Application of promising electrode materials in contact with a thin-layer ZrO₂-based supporting electrolyte for solid oxide fuel cells // *Energies*. 2020. Vol. 13, iss. 5. Article number 1190. <https://doi.org/10.3390/en13051190>
4. Добровольский А. Г. Шликерное литье. М. : Metallurgia, 1977. 240 с.

REFERENCES

1. Dziurdzia B., Magonski Z., Jankowski H. Commercialisation of Solid Oxide Fuel Cells – opportunities and forecasts. *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*, 2015, vol. 104, article no. 012020. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/104/1/012020>
2. Agarkov D. A. *Izuchenie vzaimosvyazi mikrostruktury i protsessov perenosa zaryada v kompozitsionnykh elektrodakh TOTE planarnoi geometrii. Dis. ... kand. fiz.-mat. nauk* [Studying the relationship between microstructure and charge transfer processes in composite SOFC electrodes of planar geometry: Diss.

- Cand. Sci. (Phis. Match)]. Chernogolovka, 2016. 171 p.
3. Osinkin D. A., Antonova E. P., Lesnichyova A. S., Tropin E. S., Chernov M. E., Chernov E. I., Farlenkov A. S., Khodimchuk A. V., Eremin V. A., Kovrova A. I., Kuzmin A. V., Ananyev M. V. Application of promising electrode materials in contact with a thin-layer ZrO₂-based supporting electrolyte for solid oxide fuel cells. *Energies*, 2020, vol. 13, iss. 5, article no. 1190. <https://doi.org/10.3390/en13051190>
4. Dobrovolsky A. G. *Shlikernoie lit'e* [Shlikernoie casting]. Moscow, Metallurgiya, 1977. 240 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 15.10.2024; одобрена после рецензирования 13.11.2024; принята к публикации 13.11.2024
The article was submitted 15.10.2024; approved after reviewing 13.11.2024; accepted for publication 13.11.2024