

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 221–226

*Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 221–226

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-221-226>, EDN: ZGRFMN

Научная статья

УДК 004.356.2

## ПОЛУЧЕНИЕ НЕСУЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦЕРИЯ, ДОПИРОВАННОГО САМАРИЕМ, МЕТОДОМ ГИБРИДНОЙ СТРУЙНОЙ ПЕЧАТИ

И. А. Мальбахова, А. С. Багисhev, А. М. Воробьев, Т. А. Борисенко, А. С. Улихин, А. И. Титков<sup>✉</sup>

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН*

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

**Мальбахова Инна Александровна**, младший научный сотрудник, [malbakhova.inna@yandex.ru](mailto:malbakhova.inna@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-4193-3571>

**Багисhev Артем Сергеевич**, младший научный сотрудник, [bagishev.ar@yandex.ru](mailto:bagishev.ar@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-2634-3653>

**Воробьев Александр Михайлович**, младший научный сотрудник, [vorallexmih@mail.ru](mailto:vorallexmih@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4896-3821>

**Борисенко Татьяна Андреевна**, младший научный сотрудник, [tanya.borisenko.97@mail.ru](mailto:tanya.borisenko.97@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0003-0341-8755>

**Улихин Артем Сергеевич**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, [ulikhin@solid.nsc.ru](mailto:ulikhin@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0002-6795-0006>

**Титков Александр Игоревич**, кандидат химических наук, заместитель директора по научной работе, [a.titkov@solid.nsc.ru](mailto:a.titkov@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0003-0835-9985>

**Аннотация.** Несущие электролиты для твердооксидных топливных элементов были изготовлены с использованием струйной 3D-печати и послойной лазерной обработки печатных композиций на основе оксида церия, допированного самарием  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.95}$  с последующим термическим спеканием. Образцы были охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и импедансной спектроскопии. Проведены измерения микротвердости по Виккерсу и статические испытания на трехточечный изгиб. Разработанный подход позволяет прецизионно регулировать толщину и микроструктуру слоев, значительно облегчить масштабирование производства твердооксидных топливных элементов и сократить потери дорогостоящих керамических материалов.

**Ключевые слова:** аддитивные технологии, твердооксидные топливные элементы, 3D-печать, электролит

**Благодарности.** Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 122032900069-8) и при финансовой поддержке гранта Фонда НТИ – развитие центра НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики».

**Для цитирования:** Мальбахова И. А., Багисhev А. С., Воробьев А. М., Борисенко Т. А., Улихин А. С., Титков А. И. Получение несущих электролитов на основе оксида церия, допированного самарием, методом гибридной струйной печати // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 221–226. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-221-226>, EDN: ZGRFMN

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

Article

## Fabrication of supporting electrolytes based on samarium doped cerium oxide by hybrid inkjet printing

I. A. Malbakhova, A. S. Bagishev, A. M. Vorobyev, T. A. Borisenko, A. S. Ulihin, A. I. Titkov<sup>✉</sup>

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch*

*of the Russian Academy of Sciences*

*18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia*

**Inna A. Malbakhova**, [malbakhova.inna@yandex.ru](mailto:malbakhova.inna@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-4193-3571>

**Artem S. Bagishev**, [bagishev.ar@yandex.ru](mailto:bagishev.ar@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-2634-3653>

**Alexander M. Vorobyev**, [vorallexmih@mail.ru](mailto:vorallexmih@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4896-3821>

**Tatyana A. Borisenko**, tanya.borisenko.97@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0341-8755>

**Artem S. Ulihin**, ulikhin@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6795-0006>

**Alexander I. Titkov**, a.titkov@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0835-9985>

**Abstract.** In this work, the supporting electrolytes for solid oxide fuel cells based on samarium doped cerium oxide  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.95}$  were fabricated using 3D inkjet printing and layer-by-layer laser treatment followed by thermal sintering. The samples were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis and impedance spectroscopy. The Vickers hardness test and three-point bending flexural test were carried out. The developed approach allows for precise control of the layer thickness and microstructure, significantly facilitating the scaling of solid oxide fuel cells production, and reducing the loss of expensive ceramic materials.

**Keywords:** additive manufacturing, solid oxide fuel cells, 3D printing, electrolyte

**Acknowledgments.** The research was funded within the state assignment to ISSCM SB RAS (Project No. 122032900069-8) and by the NTI Foundation – the development of the NTI Center “Hydrogen as the basis of a low-carbon economy”.

**For citation:** Malbakhova I. A., Bagishev A. S., Vorobyev A. M., Borisenko T. A., Ulihin A. S., Titkov A. I. Fabrication of supporting electrolytes based on samarium doped cerium oxide by hybrid inkjet printing. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 221–226 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-221-226>, EDN: ZGRFMN

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

## ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются перспективными электрохимическими устройствами, способными преобразовывать химическую энергию топлива, включая водород, непосредственно в электричество и тепло [1]. Аддитивные технологии (АТ) все чаще применяются при изготовлении твердооксидных топливных элементов [2]. Использование АТ дает возможность существенно снизить себестоимость конечного продукта, а также изготавливать элементы со сложной геометрией изделий [3].

На сегодняшний день самыми популярными методами аддитивного производства являются стереолитография и цифровая обработка светом. Однако данные методы сложно реализовать на практике из-за низкой скорости печати, трудностей в обращении с жидкой смолой из-за ее чувствительности к воздействию обширного диапазона УФ-излучения и относительно высокой стоимости печати [4]. Цель настоящей работы состояла в разработке нового уникального подхода к изготовлению несущего электролита, сочетающего в себе струйную печать с последующей послойной селективной лазерной обработкой [5].

Высокая степень автоматизации процессов струйной печати и лазерной постобработки позволяют с высокой точностью воспроизводить сложную микроструктуру твердооксидных топливных элементов. Впервые изучено влияние послойной лазерной обработки в процессе 3D-печати на электрохимические свойства, микроструктуру и прочностные характеристики несущих электролитов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения оксидного электролитного материала порошок оксида церия, допированного самарием ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.95}$ ), измельчали в лабораторной погружной шаровой мельнице (VMA-Getzmann, Германия) с использованием шаров из оксида циркония YSZ8 ( $d_{\text{шаров}} = 1.2$  мм) в течение 1 ч при соотношении  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.95}$  : этиловый спирт : шары 1 : 1.5 : 2. Органическое связующее готовили согласно методике, описанной в работе [5]. Непосредственно электролитную пасту готовили в планетарной шаровой мельнице. Гомогенизация проходила 5 раз в течение десяти минут с 10-минутными интервалами с получением гомогенного

продукта. Соотношение органическое связующее : порошок составляло 1 : 1.5.

Эксперименты по 3D-печати печати планарного несущего электролита ТОТЭ проводили с использованием пневматического микродозировочного клапана Liquidyn P-Jet (Nordson Corporation, Германия – США), оснащенного соплом диаметром 0.25 мм. Послойное формование образца методом гибридной струйной печати происходило следующим образом. При помощи дозирующего клапана осуществляли цикл печати монослоя объекта на полимерную подложку. После высыхания с использованием 3D-принтера монослой обрабатывали волоконным лазером, работающим на длине волны 1.064 мкм в импульсно-периодическом режиме. Полученные в ходе печати образцы спекали в высокотемпературной печи в течение 1 ч при 1400 °С.

Морфологию образцов анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi 3400N (Hitachi, Токио, Япония). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker, Карлсруэ, Германия). Анализ микротвердости по Виккерсу проводился с помощью твердомера DuraScan (EMCO-TEST, Австрия). Измерение прочности на изгиб электролитов ТОТЭ проводили с помощью механической испытательной системы INSTRON 5944 (Instron Engineering

Corporation, США). Удельную проводимость планарных электролитов ТОТЭ измеряли методом импедансной спектроскопии с помощью прецизионного измерителя HP 4284 A (Hewlett-Packard, США). Диапазон измеряемых температур при проведении импедансной спектроскопии составлял 100–600 °С, диапазон измеряемых частот менялся от 30 Гц до 1 МГц.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения шлифов поперечных сечений электролита на основе оксида церия, допированного самарием (SDC), после печати и послойного спекания образцов при различных значениях экспозиции лазера. Видно, что в отсутствие послойной лазерной обработки полученный электролит представляет собой монолитную малопористую структуру. Также видно, что лазерная обработка приводит к образованию пор в образцах, а с увеличением экспозиции лазера межслоевая пористость увеличивается в результате частичного удаления органического связующего в процессе лазерной обработки. Тестирование образцов на проницаемость показало, что наличие микропор не оказывает влияние на газоплотность электролитов SDC, изготовленных 3D-печатью. Поскольку одним из важных требований к электролитам твердооксидных топливных элементов яв-

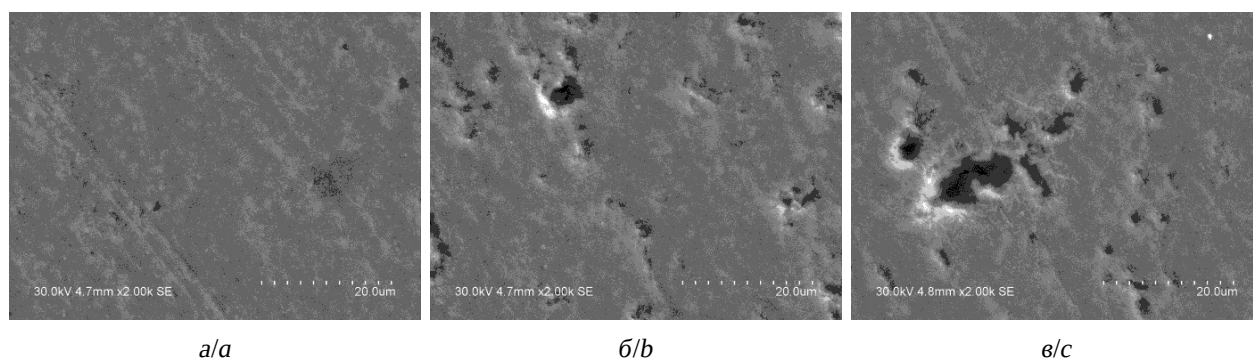


Рис. 1. Микроснимки шлифов электролитов SDC в зависимости от мощности лазера: без лазерной постобработки (а), при мощности лазера 0.11 (б) и 0.70 (в) Вт

Fig. 1. The SEM images of cross sections of the SDC electrolytes depending on the laser power: without laser post treatment (a), with the laser power of 0.11 (b) and 0.7 (c) W

ляется их газоплотная структура, обеспечивающая селективную проницаемость ионов кислорода со стороны катода, можно заключить, что формирование электролита SDC методом струйной 3D-печати необходимо проводить без лазерной обработки напечатанных слоев в отличие от композитных анодов, где требуется высокая пористость [6].

Методом РФА исследовано влияние лазерной обработки на структуру полученных образцов. На рис. 2 представлены рентгенограммы электролитов на основе SDC в зависимости от экспозиции лазера. Видно, что с увеличением экспозиции лазера интенсивности всех дифракционных пиков увеличиваются, а единственной фазой в каждом из образцов электролита является  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ , согласно данным картотеки ICDD PDF № 000-75-0158.

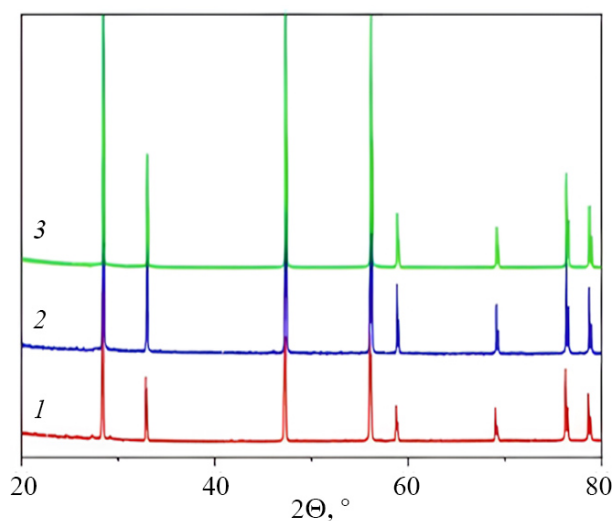


Рис. 2. Рентгенограммы электролитов SDC в зависимости от мощности лазера: без лазерной постобработки (1), при мощности лазера 0.11 (2) и 0.70 (3) Вт  
Fig. 2. The X-ray patterns of the SDC electrolytes depending on the laser power. Without laser post treatment (1) and with the laser power of 0.11 (2) and 0.70 (3) W

Исследована прочность электролитов, приготовленных при экспозициях лазера, на изгиб. Полученные значения приведены в таблице. Как видно из таблицы, электролиты, изготовленные без лазерной постобработки, наименее чувствительны к дефор-

мациям изгиба. Данные результаты хорошо согласуются с результатами сканирующей электронной микроскопии (см. рис. 1, б, в). Так, большое количество полостей, образующихся в результате лазерной постобработки, снижает прочность готового изделия.

Напряжение изгиба при разрушении и деформация при изгибе для электролитов, изготовленных гибридной струйной 3D-печатью, при разной мощности лазера

Bending stress at fracture and bending strain for the electrolytes fabricated by hybrid inkjet 3D printing at different laser power

| Мощность лазера, Вт | Напряжение изгиба при разрушении, МПа | Деформация при изгибе, % |
|---------------------|---------------------------------------|--------------------------|
| 0.70                | 40.21                                 | 0.09                     |
| 0.11                | 50.32                                 | 0.12                     |
| 0                   | 61.93                                 | 0.19                     |

Методом Виккерса исследована микротвёрдость электролитов SDC, изготовленных при различной мощности лазера. Показано, что твердость образца, полученного без лазерной обработки, составила 677 HV0.1, а после обработки образцов лазером мощностью 0.11 и 0.70 Вт она составила 637 и 577 HV0.1 соответственно. Таким образом, увеличение экспозиции лазера приводит к уменьшению твердости напечатанных электролитов, что согласуется с данными испытаний на прочностные свойства образцов методом трехточечного изгиба. Кроме того, стоит отметить, что у образцов электролитов не обнаружена анизотропия твердости, т. е. значения ее одинаковы как в продольном, так и в поперечном сечениях. В результате проведенных исследований для электрохимического тестирования методом импедансной спектроскопии был выбран образец, полученный 3D-печатью без лазерной постобработки.

Зависимость удельной величины действительной части проводимости  $\sigma'$  SDC электролита от температуры, построенная в аррениусовых координатах, показывает (рис. 3), что для исследуемых об-

разцов характерно наличие вклада в общее сопротивление двух различных составляющих: вклад объемного сопротивления электролита, связанный с общей поляризацией электролита, и границ зёрен, связанный с микроструктурой электролита. Рассчитанные при 500°C значения объемной и общей проводимости, равные  $3.4 \cdot 10^{-3}$  и  $5.2 \cdot 10^{-4}$  См/см соответственно, что сравнимо с литературными данными для электролитов, изготовленных другими метода-

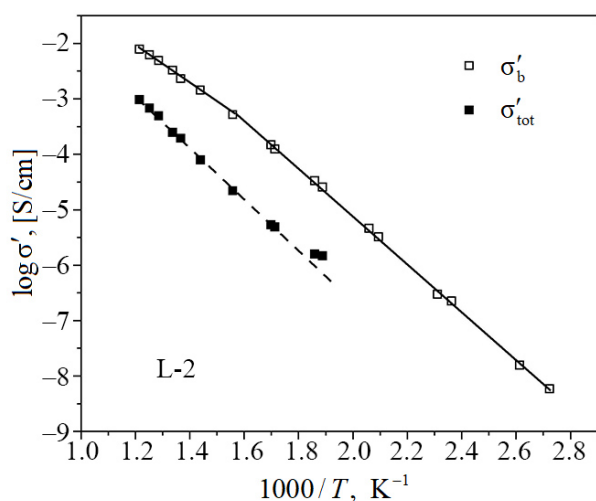


Рис. 3. Аррениусовские зависимости для электролита SDC, полученного гибридной струйной 3D-печатью без лазерной постобработки: □ – объемная проводимость  $\sigma'_b$ , ■ – общая проводимость  $\sigma'_{tot}$

Fig. 3. Arrhenius plot of the conductivities as a function of temperature for the SDC electrolyte fabricated by hybrid inkjet 3D printing without laser post treatment: □ is the volume conductivity  $\sigma'_b$ , ■ is the total conductivity  $\sigma'_{tot}$

ми [7], свидетельствуют о том, что полученные методом струйной гибридной 3D-печати электролиты могут быть использованы для изготовления несущих электролитов для среднетемпературных ТОТЭ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом гибридной струйной 3D-печати получены электролиты на основе SDC. Показано, что, так как плотность и малая пористость электролита являются ключевыми морфологическими характеристиками, формирование электролита должно проходить без использования лазерной постобработки. Выведена зависимость, согласно которой напряжение деформации при изгибе линейно падает с увеличением мощности лазерной постобработки для электролитов SDC. Наибольшей прочностью обладают электролиты, изготовленные без лазерной постобработки, напряжение деформации при изгибе для данного электролита равно 61.93 МПа. Анализ аррениусовской зависимости для электролита SDC показал, что вклад в его сопротивление оказывают две составляющие: объемные свойства материала, связанные с общей поляризацией электролита, и границы зёрен, связанные с микроструктурой электролита. Рассчитанное значение общей проводимости для электролита SDC, полученного без лазерной постобработки, составляет  $5.2 \cdot 10^{-4}$  при 500°C.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Filippov S. P., Yaroslavtsev A. B. Hydrogen energy: Development prospects and materials. *Russ. Chem. Rev.*, 2021, vol. 90, pp. 627–643. <https://doi.org/10.1070/RCR5014>
2. Minary-Jolandan M. Formidable Challenges in Additive Manufacturing of Solid Oxide Electrolyzers (SOECs) and Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) for Electrolytic Hydrogen Economy toward Global Decarbonization. *Ceramics*, 2022, vol. 5, pp. 761–779. <https://doi.org/10.3390/ceramics5040055>
3. Han G. D., Bae K., Kang E. H., Choi H. J., Shim J. H. Inkjet printing for manufacturing solid oxide fuel cells. *ACS Energy Lett.*, 2020, vol. 5, iss. 5, pp. 1586–1592. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c00721>
4. Li W., Wang M., Ma H., Chapa-Villarreal F. A., Lobo A. O., Zhang Y. S. Stereolithography apparatus and digital light processing-based 3D bioprinting for tissue fabrication. *iScience*, 2023, vol. 26, iss. 2, article no. 106039. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2023.106039>
5. Malbakhova I., Bagishev A., Vorobyev A., Borisenko T., Logutenko O., Lapushkina E., Titkov A. An Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Half-Cell Fabricated by Hybrid 3D Inkjet Printing and Laser Treatment. *Ceramics*, 2023,

vol. 6, iss. 3, pp. 1384–1396. <https://doi.org/10.3390/ceramics6030085>

6. Malbakhova I. A., Bagishev A. S., Vorobyev A. M., Borisenko T. A., Titkov A. I. The Effect of the Pore Former Nature on the Microstructure of Solid-Oxide-Fuel-Cell NiO- and 10YSZ-Based Anodes Formed by Hybrid 3D-Printing. *Russ.*

*J. Electrochem.*, 2024, vol. 60, iss. 3, pp. 191–199. <https://doi.org/10.1134/s102319352403008x>

7. Ruifeng G., Zongqiang M. Sintering of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ . *Journal of Rare Earths*, 2007, vol. 25, iss. 3, pp. 364–367. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60437-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60437-2)

Поступила в редакцию 16.10.2024; одобрена после рецензирования 24.11.2024; принята к публикации 24.11.2024  
The article was submitted 16.10.2024; approved after reviewing 24.11.2024; accepted for publication 24.11.2024