

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 214–219

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 214–219

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-214-219>, EDN: WGVUVL

Научная статья

УДК 544.013

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ КОБАЛЬТА НА УСТОЙЧИВОСТЬ НИКЕЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННОЙ ВЛАЖНОСТИ

А. В. Иванов^{1,2}✉, С. А. Чикишев¹, М. С. Бобро¹, В. А. Воротников¹, А. М. Дувакин¹, 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

Иванов Алексей Витальевич, ¹аспирант, ²младший научный сотрудник, alehaww@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7666-831X>

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

Бобро Марк Сергеевич, инженер, usr22323@vyatsu.ru, <https://orcid.org/0009-0008-2430-2528>

Воротников Владимир Андреевич, младший научный сотрудник, vorotnikov130@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0247-6198>

Дувакин Анатолий Михайлович, инженер-лаборант, tolik.duvakin@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0000-3697-6169>

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. В настоящей работе исследовано влияние влажности на деградацию микроструктуры никелевых металлокерамических композиционных материалов с содержанием кобальта 0, 10, 20, 40, 60% масс. в металлической фазе. Увеличение концентрации кобальта благоприятно сказывается на стабильности микроструктуры и электропроводности во времени, что говорит о перспективности подхода к модификации анодов твердооксидных топливных элементов на основе легирования их кобальтом.

Ключевые слова: твердооксидный топливный элемент, аноды, ресурсные испытания, электропроводность

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 21-79-30051-П (<https://rscf.ru/project/21-79-30051/>).

Для цитирования: Иванов А. В., Чикишев С. А., Бобро М. С., Воротников В. А., Дувакин А. М., Кузьмин А. В. Исследование влияния содержания кобальта на устойчивость никелевых композиционных анодных материалов для твердооксидных топливных элементов в условиях повышенной влажности // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 214–219. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-214-219>, EDN: WGVUVL

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

Article

Study of the effect of cobalt content on the stability of nickel composite anode materials for solid oxide fuel cells in high humidity

A. V. Ivanov^{1,2}, S. A. Chikishev¹, M. S. Bobro¹, V. A. Vorotnikov¹, A. M. Duvakin¹, 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

Alexey V. Ivanov, alehaww@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7666-831X>
Stepan A. Chikishev, chikishev.stepa@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0005-8902-597X>
Mark S. Bobro, bobro.mark@rambler.ru, <https://orcid.org/0009-0008-2430-2528>
Vladimir A. Vorotnikov, vorotnikov130@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0247-6198>
Anatoly M. Duvakin, tolik.duvakin@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0000-3697-6169>
Anton V. Kuzmin, a.v.kuzmin@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0700-662X>

Abstract. In this work, the effect of humidity on the microstructural degradation of nickel-based metal-ceramic composite materials containing 0, 10, 20, 40, and 60 wt.% of cobalt in the metallic phase was investigated. The increase in cobalt concentration was found to have a beneficial effect on the stability of the microstructure and the long-term electrical conductivity, indicating the perspective of cobalt alloying as an approach to improve the performance and durability of SOFC anodes.

Keywords: solid oxide fuel cells, anodes, long-term testing, conductivity

Acknowledgments. The research was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation, project No. 21-79-30051-P (<https://rscf.ru/project/21-79-30051>).

For citation: Ivanov A. V., Chikishev S. A., Bobro M. S., Vorotnikov V. A., Duvakin A. M., Kuzmin A. V. Study of the effect of cobalt content on the stability of nickel composite anode materials for solid oxide fuel cells in high humidity. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 214–219 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-214-219>, EDN: WGVUVL

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) представляют собой высокотемпературные электрохимические устройства, напрямую преобразующие химическую энергию топлива в электрическую [1]. Длительная и стабильная работа ТОТЭ ограничивается деградационными процессами, приводящими к снижению выходной мощности [2]. Для анод-несущих элементов трубчатой конструкции большой вклад в снижение мощности оказывают анодные деградационные процессы [3]. К основным механизмам деградации анодов относятся укрупнение и спекание частиц никеля при высоких температурах, образование оксидных слоев на его поверхности в условиях повышенной влажности [4, 5]. С увеличением снимаемой нагрузки элемента повышается влажность и скорость деградационных процессов [6]. Возможным путём улучшения стабильности анодов является легирование никеля другими катионами, способными стабилизировать его дисперсное состояние и подавлять образование оксидных фаз. В данной работе исследовано влияние легирования кобальтом (10–60 мол.%) на скорость деградации электрического сопротив-

ления композитных анодов Ni–Co/YSZ при высокой влажности водородной атмосферы.

МЕТОДЫ

Для ресурсных испытаний были изготовлены ряд образцов анодов в форме параллелепипеда состава $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}/(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$, где $x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.6$. Для синтеза композитных порошков были изготовлены сложные оксиды $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$. Для этого исходные порошки Co_3O_4 и NiO были смешаны в стехиометрических соотношениях путём помола в планетарной шаровой мельнице PM100 (Retsch, Германия) при скорости 400 об/мин в течение часа в среде этилового спирта. Полученную суспензию сушили и полученный порошок отжигали в муфельной печи в течение 2 часов при 1200°C . Далее порошки перетирали в ручной агатовой ступке, смешивали с порошком $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$ путём совместного помола в планетарной мельнице в течение часа при скорости 400 об/мин в среде этилового спирта. После сушки порошков из них были спрессованы прямоугольные образцы и спечены в течение двух часов при 1350°C . Далее образцы прокаливали в атмосфере водорода в трубчатой печи при температуре 900°C . На восстановлен-

ные образцы наносили платиновые зонды и устанавливали в измерительную четырехзондовую ячейку. Электросопротивление образцов измеряли с помощью омметра RM3545 (Hioki, Япония) в атмосфере водорода ($50:50 p(\text{H}_2):p(\text{H}_2\text{O})$) на протяжении более 550 часов и температуре 850°C . Уровень влажности контролировали при помощи барботёра и подогреваемого газового контура.

Образцы до и после испытаний фиксировали в пластиковой форме, после чего заливали эпоксидной смолой Д-20. Полученные отливки извлекали из формы после затвердевания и шлифовали согласно методике, описанной в [7]. Микроструктуру и элементный состав образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) при помощи электронного микроскопа JSM-6510 LV (JEOL, Япония) с приставкой для элементного анализа OXFORD.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Испытания проводили на пористых образцах, такой подход позволил нам сфокусироваться на основных факторах деградации – температуре и влажности, исключая влияние плотности тока, электрохимических реакций. Перед началом испытаний образцы восстанавливали при 900°C в атмосфере водорода с последующим охлаждением до 850°C , после чего фиксировали исходные значения электрического сопротивления. На рис. 1 представлены результаты длительных испытаний образцов анодов состава $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{YSZ}$, где $x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.6$ при температуре 850°C и газовой смеси с соотношением $50:50 p(\text{H}_2):p(\text{H}_2\text{O})$.

Для всех образцов наблюдали увеличение удельного сопротивления в ходе ресурсных испытаний (см. рис. 1). Характер зависимости имеет двухступенчатый вид: первый участок (0–150 ч) характеризуется резким ростом сопротивления, вносящим около 70% общего изменения, второй участок (далее до 550 ч) – более пологий с большими

колебаниями, с низкой скоростью деградации.

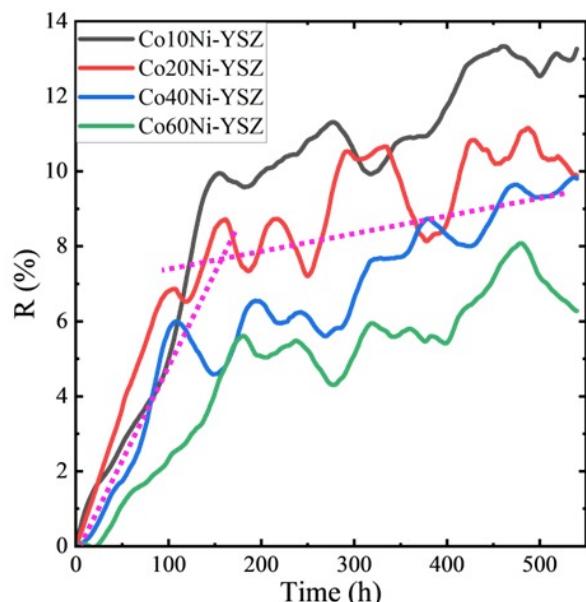


Рис. 1. Изменение сопротивления исследуемых образцов (в %) при 850°C в атмосфере $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} 1:1$ на протяжении 550 часов. Фиолетовые пунктирные линии показывают два участка с разной скоростью деградации (цвет онлайн)

Fig. 1. Change in the resistance of samples (%) at 850°C in $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} 1:1$ atmosphere for 550 hours. The purple dotted lines show two areas with different degradation rates (color online)

Такое поведение участка резкого роста сопротивления характерно для никель-керамических анодов, и связывают его с активным ростом частиц никеля, вызванным структурной перестройкой и перераспределением металлической фазы Ni-Co [8]. Последующая стадия отражает достижение равновесного состояния пористой структуры. Для второго участка мы наблюдали периодические длительные колебания сопротивления, период которых длится десятки часов и изменение составляет порядка 1–3% на фоне общего тренда деградации. Мы не наблюдаем синхронных изменений сопротивления образцов во времени, вследствие чего маловероятна их обусловленность температурными флуктуациями или изменением состава газа, так как образцы находятся в ячейке очень близко друг к другу и к термопаре. Подобное поведе-

ние не может быть вызвано погрешностью, максимальная погрешность измерения для данных образцов не превышала 5 мкОм или 0.05% относительно сопротивления образца. Подобное поведение может быть естественным для никель-керметов и вероятной причиной такого поведения является комплекс факторов: колебания общего уровня переколяции вследствие диффузии и спекания частиц никеля, локальное изменение степени переколяции – связности между кластерами металлической матрицы вблизи измерительных зондов, локальные процессы окисления/восстановления [8, 9]. В связи с наличием относительно сильных колебаний, мы можем предположить, что скорость деградации слабо зависит от концентрации кобальта, но для более точного ответа нужно провести измерения на протяжении более 2000 часов.

На рис. 2 представлены микрофотографии шлифов анодов с различным содержанием кобальта (10, 20, 40 и 60 мол.%)

в окисленном и восстановленном состояниях до ресурсных испытаний, а также после них, вместе с картами распределения никеля.

Микроструктура образцов до испытаний имеет характерный для композитов Ni–YSZ вид, состоящий из взаимопроникающих фаз металла и керамики, с хорошей связностью металлической сети и равномерным распределением никеля по объёму. Пористость образцов незначительно различается, распределение пор равномерное, а размеры частиц металлической фазы близкие для всех составов. После длительной работы в условиях высокой влажности и температуры микроструктура претерпела изменения. В каждом составе (10, 20, 40, 60 мол.% Co) наблюдается укрупнение металлических частиц и кластеризация, и рост количества изолированных областей. С ростом концентрации кобальта мы наблюдаем снижение размера никелевых кластеров и чуть большую скважность связей по ме-

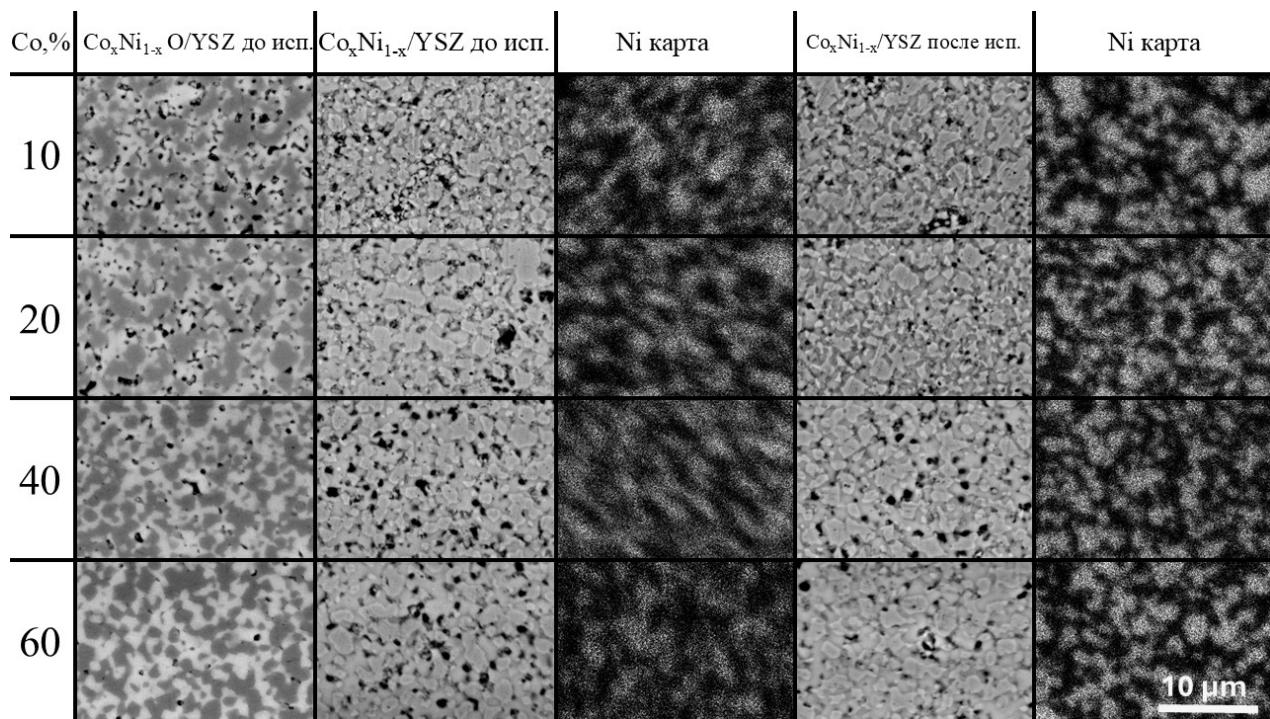


Рис. 2. Микрофотографии шлифов образцов в окисленном и восстановленном состояниях до ресурсных испытаний и в восстановленном состоянии после испытаний, а также соответствующие карты распределения никеля

Fig. 2. Micrographs of the polished samples in the oxidized and reduced states before the tests and in the reduced state after the tests, as well as the corresponding distribution maps of nickel

таллической фазе, что и является причиной меньшей деградации сопротивления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведённого исследования изучено влияние легирования кобальтом на деградацию электрических свойств и микроструктуры композитных анодов системы Ni–Co/YSZ при воздействии высокотемпературной влажной атмосферы водорода. Испытания показали, что увеличение содержания кобальта в исследуемых образцах оказывает положительное влияние на термическую и структурную стабильность анода.

Анализ микроструктуры до и после испытаний подтвердил, что начальная структура всех образцов была однородной и стабильной, а длительное воздействие влаж-

ного водорода привёл к укрупнению частиц Ni–Co и частичному снижению плотности контактов между ними. При этом образцы с высоким содержанием кобальта характеризуются меньшей степенью агломерации и кластеризации и более равномерным распределением металлической фазы после испытаний, что согласуется с данными по электрическому сопротивлению.

Полученные результаты подтверждают перспективность частичного замещения никеля кобальтом для повышения долговременной стабильности анодов твердооксидных топливных элементов, работающих в условиях высокой влажности. Для более точного количественного описания механизмов деградации и уточнения кинетики структурных изменений целесообразно проведение более длительных испытаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов-Шиц А. К., Мурин И. В. Ионика твердого тела : в 2 т. Т. 2. СПб. : Изд-во С.-Петерб. гос. ун-та, 2000. 998 с.
2. Blum L., Packbirer U., Vinke C., de Haart L. G. J. Long-term testing of SOFC stacks at Forschungszentrum Jülich // Fuel Cells. 2013. Vol. 13, № 4. P. 646–653. <https://doi.org/10.1002/fuce.201200151>
3. Osinkin D. A. Degradation of Ni-Zr_{0.9}Sc_{0.1}O_{1.95} anode in H₂ + H₂O at low temperature: Influence of nickel surface charge // International Journal of Hydrogen Energy. 2018. Vol. 43, № 2. P. 943–950. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.071>
4. Khan M. S., Lee S. B., Song R. H., Lee J. W., Lim T. H., Park S. J. Fundamental mechanisms involved in the degradation of nickel–yttria stabilized zirconia (Ni–YSZ) anode during solid oxide fuel cells operation: A review // Ceramics International. 2016. Vol. 42, № 1. P. 35–48. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.006>
5. Primdahl S., Mogensen M. Durability and thermal cycling of Ni/YSZ cermet anodes for solid oxide fuel cells // Journal of Applied Electrochemistry.
6. Chen M., Liu Y. L., Bentzen J. J., Zhang W., Sun X., Hauch A., Tao Y., Bowen J. R., Hendriksen P. V. Microstructural degradation of Ni/YSZ electrodes in solid oxide electrolysis cells under high current // Journal of The Electrochemical Society. 2013. Vol. 160, № 8. P. F883–F891. <https://doi.org/10.1149/2.098308jes>
7. Резников А. Н. Абразивная и алмазная обработка материалов. М. : Машиностроение. 1977. 391 с.
8. Holzer L., Iwanschitz B., Hocker T., Münch B., Prestat M., Wiedenmann D., Vogt U., Holtappels P., Sfeir J., Mai A., Graule T. Microstructure degradation of cermet anodes for solid oxide fuel cells: Quantification of nickel grain growth in dry and in humid atmospheres // Journal of Power Sources. 2011. Vol. 196, № 3. P. 1279–1294. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.017>
9. Kawasaki T., Matsuda J., Tachikawa Y., Lyth S. M., Shiratori Y., Taniguchi S., Sasaki K. Oxidation-induced degradation and performance fluctuation of solid oxide fuel cell Ni anodes under simulated high fuel utilization conditions // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. Vol. 44, № 18. P. 9386–9399. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.136>

REFERENCES

1. Ivanov-Shits A. K., Murin I. V. *Ionika tverdogo tela: v 2 t. T. 2* [Solid state ionics: in 2 vols. Vol. 2]. Saint Petersburg, St. Petersburg State Univ. Publ., 2000, 998 p.
2. Blum L., Packbirer U., Vinke C., de Haart L. G. J. Long-term testing of SOFC stacks at Forschungszentrum Jülich. *Fuel Cells*, 2013, vol. 13, no. 4, pp. 646–653. <https://doi.org/10.1002/fuce.201200151>
3. Osinkin D. A. Degradation of Ni-Zr_{0.9}Sc_{0.1}O_{1.95} anode in H₂ + H₂O at low temperature: Influence of nickel surface charge. *International Journal of Hydrogen Energy*.

Energy, 2018, vol. 43, no. 2, pp. 943–950. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.071>

4. Khan M. S., Lee S. B., Song R. H., Lee J. W., Lim T. H., Park S. J. Fundamental mechanisms involved in the degradation of nickel–yttria stabilized zirconia (Ni–YSZ) anode during solid oxide fuel cells operation: A review. *Ceramics International*, 2016, vol. 42, no. 1, pp. 35–48. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.006>

5. Primdahl S., Mogensen M. Durability and thermal cycling of Ni/YSZ cermet anodes for solid oxide fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2000, vol. 30, no. 2, pp. 247–257. <https://doi.org/10.1023/A:1003991529552>

6. Chen M., Liu Y. L., Bentzen J. J., Zhang W., Sun X., Hauch A., Tao Y., Bowen J. R., Hendriksen P. V. Microstructural degradation of Ni/YSZ electrodes in solid oxide electrolysis cells under high current. *Journal of The Electrochemical Society*, 2013, vol. 160, no. 8, pp. F883–F891. <https://doi.org/10.1149/2.098308jes>

7. Reznikov A. N. *Abrazivnaya i almaznaya obrabotka materialov* [Abrasive and diamond processing of materials]. Moscow, Mashinostroenie, 1977. 391 p.

8. Holzer L., Iwanschitz B., Hocker T., Münch B., Prestat M., Wiedenmann D., Vogt U., Holtappels P., Sfeir J., Mai A., Graule T. Microstructure degradation of cermet anodes for solid oxide fuel cells: Quantification of nickel grain growth in dry and in humid atmospheres. *Journal of Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 3, pp. 1279–1294. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.017>

9. Kawasaki T., Matsuda J., Tachikawa Y., Lyth S. M., Shiratori Y., Taniguchi S., Sasaki K. Oxidation-induced degradation and performance fluctuation of solid oxide fuel cell Ni anodes under simulated high fuel utilization conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, no. 18, pp. 9386–9399. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.136>

Поступила в редакцию 15.10.2025; одобрена после рецензирования 28.10.2025;

принята к публикации 17.11.2025; опубликована 25.12.2025

The article was submitted 15.10.2025; approved after reviewing 28.10.2025;

accepted for publication 17.11.2025; published 25.12.2025