

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна
Российской академии наук

На правах рукописи

Ерилин Иван Сергеевич

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

Специальность 1.3.8

«Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, доцент

Бредихин Сергей Иванович

Черноголовка – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
1 Обзор литературы	14
1.1 Генераторы электрической энергии	14
1.2 Принцип работы ТОТЭ.....	17
1.3 Типы ТОТЭ	19
1.4 Методы изготовления функциональных слоев ТОТЭ	22
1.4.1 Методы нанесения из суспензии	22
1.4.2 Методы термического напыления.....	23
1.4.3 Методы осаждения из газовой фазы	24
1.4.4 Метод газодинамического напыления (Cold spray) для формирования функциональных слоев ТОТЭ	25
1.5 Метод аэрозольного осаждения в вакууме (Aerosol deposition, AD) для формирования функциональных слоев ТОТЭ	26
2 Материалы, методики изготовления и исследования образцов.....	34
2.1 Материалы.....	34
2.1.1 Мембрана электролита	34
2.1.2 Анодный электрод	40
2.1.3 Катодный электрод	41
2.1.4 Несущая металлическая подложка.....	42
2.2 Методики изготовления образцов	44
2.2.1 Изготовление анод-поддерживаемых ТОТЭ.....	44
2.2.2 Изготовление металл-поддерживаемых ТОТЭ.....	48
2.3 Методики исследования образцов.....	64
2.3.1 Сканирующая электронная микроскопия.....	64

2.3.2 Оптическая микроскопия	64
2.3.3 Электрохимические измерения	65
3 Анод-поддерживаемые ТОТЭ с электролитной мембраной, изготовленной методом аэрозольного осаждения в вакууме (AD).....	68
3.1 Исследование зависимости микроstructures электролитной мембраны от параметров осаждения и обжига	68
3.1.1 Влияние морфологии осаждаемых порошков.....	68
3.1.2 Влияние угла осаждения	71
3.1.3 Влияние температуры консолидации	75
3.1.4 Осаждение барьерного GDC-слоя.....	77
3.1.5 Осаждение электролитных слоев на образцы большой площади (щелевое сопло).....	78
3.1.6 К проблеме осаждения мембраны ТОТЭ AD методом с использованием порошков с высокой твердостью частиц.....	84
3.2 Исследование микроstructures и электрохимических характеристик анод-поддерживаемых ТОТЭ диаметром 21 мм.....	87
3.3 Исследование микроstructures и электрохимических характеристик анод-поддерживаемых ТОТЭ размером 50×50 мм.....	93
3.4 Выводы по данной главе	95
4 Металл-поддерживаемые ТОТЭ с анодом, изготовленным методом аэрозольного осаждения в вакууме (AD).....	100
4.1 Исследование зависимости микроstructures функционального анода от параметров осаждения и обжига	100
4.1.1 Влияние морфологии и состава осаждаемых композитов.....	101
4.1.2 Влияние режима высокотемпературной обработки на морфологию осаждаемых анодных слоев	105
4.2 Исследование микроstructures электролитной мембраны, изготовленной методом магнетронного напыления	116

4.2.1 Структура мембраны электролита металл-поддерживаемого ТОТЭ, изготовленной методом магнетронного напыления	117
4.2.2 Влияние режима высокотемпературной обработки на структуру и морфологию мембраны электролита металл-поддерживаемого ТОТЭ, изготовленной методом магнетронного напыления	118
4.3 Исследование микроструктуры и электрохимических характеристик металл-поддерживаемых ТОТЭ диаметром 23 мм.....	121
4.4 Исследование электрохимических характеристик сборки металл-поддерживаемых ТОТЭ.....	129
4.5 Выводы по данной главе	136
Заключение.....	141
Список сокращений и условных обозначений.....	145
Список литературы.....	146

Введение

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 микрометров 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°C [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 – 9].

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 [10 – 13].

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) [14]. 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 AD; 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.

1 Обзор литературы

1.1 Генераторы электрической энергии

Все генераторы электрической энергии можно разделить по виду первичного источника энергии: углеводородное топливо, атомная энергия, солнечная энергия, геотермальная энергия и др. Условно все типы генераторов за исключением генераторов на базе углеводородных топлив можно объединить в группу альтернативной энергетики. Нет сомнения, что альтернативная энергетика играет важную роль в системе глобального энергоснабжения. Однако, вероятно, не стоит ожидать и полного отказа от использования углеводородного топлива в ближайшее время.

подавляющая часть генераторов электрической энергии на базе углеводородных топлив работает на принципе тепловой машины, где тепловая энергия от сжигания топлива переходит в механическую энергию, а затем – в электрическую. Практика показывает, что генераторы на базе тепловых машин приблизились к своим практически достижимым показателям КПД по электрической энергии в 40 – 50 % [15], где электрический КПД рассчитывается по формуле 1. Кроме того, данные значения КПД могут быть достигнуты только для генераторов большой мощности (не менее нескольких сотен кВт). Для генераторов малой мощности (несколько десятков кВт и менее) значения максимальных КПД значительно ниже и составляют не более 25 % – 30 %.

$$КПД(электр.) = \frac{P}{H \cdot B} \quad (1)$$

где P – электрическая мощность, вырабатываемая генератором, Вт, B – расход топлива, кг/с, H – низшая теплота сгорания топлива, Дж/кг

Топливные элементы являются устройствами, генерирующими электрическую энергию через электрохимическую реакцию между топливом и окислителем. Наиболее перспективным видом топливных элементов является твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ), так как данный вид ТОТЭ наиболее подходит для работы на углеводородном топливе и не требует использования драгоценных металлов в качестве катализаторов [16]. Уже сейчас электрический КПД генераторов на базе ТОТЭ достигает 60 % [1], кроме того, данный КПД слабо зависит от мощности энергоустановки.

На рисунке 1.1 представлена зависимости КПД топливного элемента, работающего на водороде и кислороде от максимальной температуры работы, по сравнению с КПД цикла Карно (температура окружающей атмосферы принята 273,15 К) при условии абсолютной обратимости реакций [16]. Из рисунка видно, что при температуре около 700 °С и ниже электрический КПД тепловой машины принципиально не может быть выше КПД топливного элемента.

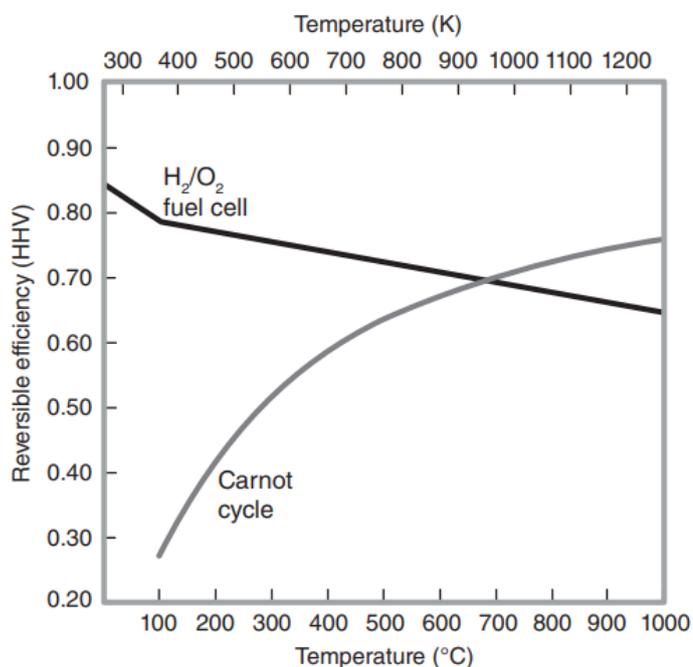


Рисунок 1.1 – Зависимость КПД идеального топливного элемента и цикла Карно от максимальной температуры работы [16].

Следует отметить, что фактическая обратимость реакций, происходящих в топливном элементе, значительно выше, чем в тепловых машинах, так как энергия топлива в топливном элементе лишь частично преобразуется в низкоэнергетическую тепловую энергию, в отличие от тепловой машины [17], так что реальный топливный элемент значительно ближе к своему идеалу нежели тепловая машина. Также следует отметить, что теоретический КПД топливного элемента, работающего, например, на метане или синтез-газе будет существенно выше, чем при работе на водороде в связи с большими значениями отношения энергии Гиббса к энтальпии ($\Delta G / \Delta H$) реакции окисления метана и синтез-газа по сравнению с реакцией окисления водорода [18].

К сожалению, не смотря на высокий КПД ТОТЭ, данный тип генератора на данный момент не получил широкого распространения. Малое использование ТОТЭ во многом связано с их высокой стоимостью, а также быстрой деградацией. Два магистральных направления решения этих проблем – поиск новых материалов и поиск новых технологий изготовления ТОТЭ.

1.2 Принцип работы ТОТЭ

Любой ТОТЭ состоит из 3 функциональных слоев: анод, катод, электролит. Анод – пористый электрод, на котором происходит реакция окисления топлива. Анод, обычно, представляет собой композит, состоящий из никеля и материала электролита, обладает проводимостью как по электронам, так и по ионам кислорода. Катод – пористый электрод, на котором происходит реакция восстановления кислорода. Катод представляет собой композит или однофазный смешанный проводник, обладающий проводимостью как по электронам, так и по ионам кислорода. Электролит – газоплотная керамическая мембрана, проводящая ионы кислорода, но не проводящая электроны.

На рисунке 1.2 представлена принципиальная схема работы ТОТЭ. В процессе работы ТОТЭ на анод подается топливо (водород, углеводороды, синтез-газ), на катод подается окислитель (воздух). На катоде происходит каталитическое разложение и восстановление молекулярного кислорода до ионов кислорода. Ионы кислорода перемещаются по кислородным вакансиям кристаллической решетки электролита на анод под действием силы, возникающей за счет градиента концентрации кислорода от катода к аноду. За счет генерации электронов на аноде и потребления на катоде возникает разность потенциалов. При подключении анода к катоду через внешнюю нагрузку будет протекать электрический ток [19].

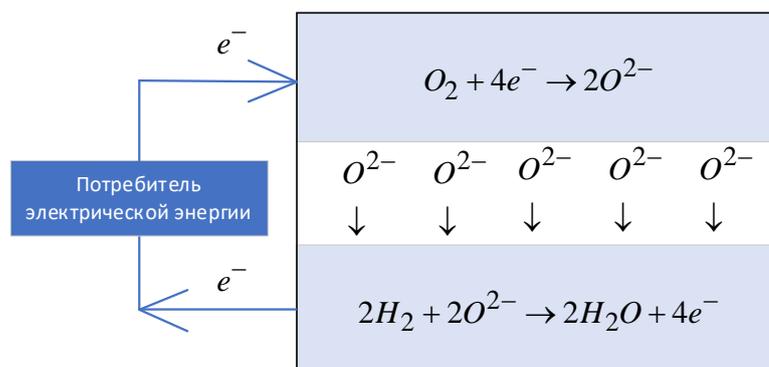


Рисунок 1.2 – Принцип работы ТОТЭ.

Можно назвать следующие основные требования, предъявляемые к каждому из функциональных слоев ТОТЭ.

1. Электролит. Материал электролита должен обладать высокой проводимостью по ионам кислорода и как можно более низкой проводимостью по электронам. Структура электролита должна быть газоплотной.

2. Анод. Материал анода должен обладать высокой электронной и ионной проводимостью, а также высокой каталитической активностью по отношению к окислению водорода и оксида углерода. Структура анода должна обладать развитой пористостью и развитой трехфазной границей электронный проводник| ионный проводник| газ.

3. Катод. Материал катода должен обладать высокой электронной и ионной проводимостью, а также высокой каталитической активностью по отношению к восстановлению кислорода. Структура катода должна обладать развитой пористостью и развитой трехфазной границей электронный проводник| ионный проводник| газ.

Все слои ТОТЭ должны быть стабильными и не взаимодействовать друг с другом, кроме того, коэффициенты термического расширения (КТР) слоев должны быть как можно более близкими.

1.3 Типы ТОТЭ

Все ТОТЭ можно разделить на несколько типов.

По геометрии ТОТЭ разделяются на трубчатые и планарные. Наиболее распространенным типом ТОТЭ являются планарные в связи с их более простым изготовлением, простой организацией токосъема и коммутацией в батарее. Тем не менее трубчатые ТОТЭ также обладают рядом преимуществ, а именно: высокая стабильность при термическом и восстановительно-окислительном циклировании, простая газовая герметизация [20].

В зависимости от типа несущего механическую нагрузку элемента ТОТЭ, который будет являться наиболее толстым, ТОТЭ подразделяются на электролит-поддерживаемые, анод-поддерживаемые, катод-поддерживаемые и ТОТЭ с внешней поддержкой.

Электролит-поддерживаемые ТОТЭ являются наиболее простым в изготовлении видом ТОТЭ. В данном типе ТОТЭ механическую нагрузку несет слой электролита толщиной 150 – 250 мкм. Большая толщина электролита обеспечивает надежную газовую герметизацию и практически полное отсутствие электронной проводимости, но приводит к большим омическим потерям. Стандартная рабочая температура данного типа ТОТЭ находится в диапазоне 800 – 900 °С. Высокие температуры с одной стороны способствуют большим скоростям химических реакций, но с другой стороны приводят к быстрой деградации ТОТЭ, высокой стоимости материалов батарей, а также высокой стоимости и сложности схем энергоустановок.

В анод-поддерживаемых ТОТЭ, несущим механическую нагрузку элементом является анод, его толщина составляет около 400 – 500 мкм. Благодаря переносу механических функций с электролита, его толщина может быть значительно уменьшена до значений около 1 – 10 мкм, что приводит к существенному снижению его омического сопротивления. Стандартные рабочие температуры анод-поддерживаемых ТОТЭ составляют 700 – 800 °С.

Катод-поддерживаемые ТОТЭ обладают теми же преимуществами, что и анод-поддерживаемые, но стоимость материалов катода в несколько раз превышает стоимость анодных материалов, по этой причине данный вид ТОТЭ, вероятно, является менее перспективным [21]. Кроме того, при использовании катода в качестве подложки, возникает существенная проблема, связанная с подстраиванием температур спекания других слоев под допустимый диапазон обжига катода.

ТОТЭ с внешней поддержкой характеризуются тем, что все их функциональные слои являются тонкими (<50 мкм), что предоставляет возможность для получения рекордных электрохимических характеристик. Внешняя поддержка может быть как непроводящей керамикой, так и проводящим металлом. Использование непроводящей керамики в качестве внешней поддержки накладывает значительные трудности по организации токосъема, в то же время данный тип поддержки позволяет проводить высокотемпературные обжиги в воздушной атмосфере в отличие от металлической поддержки. Металл-поддерживаемые ТОТЭ, по мнению автора, являются наиболее перспективным типом ТОТЭ. Помимо упомянутых преимуществ металл-поддерживаемые ТОТЭ характеризуются высокой теплопроводностью и пластичностью, позволяющей значительно сократить времена, требуемые на разогрев и охлаждение ТОТЭ (с нескольких часов до нескольких минут), а также увеличить стабильность при термоциклировании. Кроме того, использование в качестве слоя, несущего механические нагрузки, металла позволяет упростить конструкцию батареи за счет отказа от герметизирующих прокладок на основе стекол в пользу сварки подложки с конструктивными элементами блока ТОТЭ. Несмотря на описанные преимущества, существуют значительные сложности в изготовлении металл-поддерживаемых ТОТЭ. Легкая окисляемость металлической подложки делает крайне нерекомендуемым обжиги в воздушной атмосфере при температуре выше 300 °С в связи с высокой вероятностью возникновения оксидных пленок. В свою очередь температурные ограничения по воздушному обжигу делают сложным

использование методов на основе органических суспензий, использование которых в случае металл-поддерживаемых ТОТЭ требует многостадийных и долгих обжигов как в воздушной, так и в восстановительной атмосферах [4].

1.4 Методы изготовления функциональных слоев ТОТЭ

1.4.1 Методы нанесения из суспензии

Общая принципиальная схема применения данных методов заключается в нанесении суспензии, состоящей из порошка и органических связующих, пластификаторов и растворителей на подложку, сушке и высокотемпературном обжиге на воздухе для удаления органики и формирования спеченной структуры. Данный класс методов включает следующие подходы: Трафаретная печать (Screen printing) [22], Аэрозольная печать из суспензии (Spraying, inkjet printing) [23], Электрофоретическое осаждение (Electrophoresis deposition) [24, 25], Роликовое покрытие (Roller coating) [26], Покрытие поливом (Curtain coating) [27], Покрытие соскальзыванием (Slip casting) [28], Нанесение погружением (Dip coating) [29], Нанесение центрифугированием (Spin coating) [30].

Стандартная толщина слоев, формируемых методами нанесения из суспензии, находится в диапазоне 5 – 100 мкм. Для формирования тонких пленок <5 мкм требуется использование частиц порошка субмикронных и нанометровых размерам. Однако, формирование однородных суспензий из частиц размером менее микрометра является сложной задачей в связи с сильной тенденцией частиц данного размера к агломерированию.

Вследствие наличия пустот, образующихся после удаления жидкой фазы, слои, сформированные данными методами, требуют высоких температур для спекания, особенно при необходимости получения газоплотных пленок. Так, например, для формирования газоплотной пленки 8YSZ, нанесенной методом трафаретной печати, требуются температуры обжига свыше 1400 °С.

Основным преимуществом данных методов является низкая стоимость и простота масштабирования.

Использование методов нанесения из суспензии для металл-поддерживаемых ТОТЭ ограничено в связи с требованием включения в технологический процесс обжигов в воздушной атмосфере при температурах не ниже 300° С [4], что может привести к образованию оксидных пленок на поверхности металла. Кроме того, процедура обжига в случае металл-поддерживаемых ТОТЭ при использовании органических растворителей становится долгой и многостадийной [4].

1.4.2 Методы термического напыления

Принцип работы методов термического напыления заключается в плавлении порошка наносимого материала и напылении расплава в атмосфере инертного газа при атмосферном или пониженном давлении на подложку. Данный класс методов включает в себя следующие подходы: Атмосферное плазменное напыление (Atmospheric plasma spraying) [5], Вакуумное плазменное напыление (Vacuum plasma spraying) [6], Плазменное напыление низкого давления (Low-pressure plasma spraying) [7], Плазменное напыление суспензий (Suspension plasma spraying) [6, 8], Высокоскоростное газокислородное напыление (High velocity oxy-fuel spraying) [9]. Отличительной особенностью данного типа методов является возможность формирования слоев без необходимости в последующем высокотемпературном обжиге (>1000 °С). Благодаря неиспользованию органических компонентов при термическом напылении, данные методы активно используются при изготовлении металл-поддерживаемых ТОТЭ. Кроме того, данные методы принципиально позволяют формировать все функциональные слои ТОТЭ за одну технологическую операцию, так как сформированные слои не требуют сушки или промежуточных обжигов.

В наиболее распространенных видах термического напыления: атмосферном плазменном напылении, вакуумном плазменном напылении, плазменном напылении низкого давления, толщина формируемых слоев обычно

превышает 20 мкм. Данная толщина в случае электролитной мембраны приводит к значительным омическим потерям.

При формировании электродов термическим напылением часто возникает проблема низкой пористости и слабо развитой трехфазной границы [27]. Кроме того, при осаждении композитных электродов возникает проблема различных температур плавления порошков, составляющих композит, что приводит к сложностям в оптимизации структуры электродов.

Все методы термического напыления на данный момент находятся на лабораторном уровне развития относительно создания ТОТЭ.

1.4.3 Методы осаждения из газовой фазы

Данный тип методов характеризуется формированием покрытий путем конденсации атомов и молекул (или кластеров атомов и молекул) на подложке. Атомы и молекулы формируемого материала переходят в газовую фазу путем испарения (Evaporations) или распыления (Sputtering) твердого материала. Данный класс методов включает в себя: физическое газофазное осаждение (Physical vapor deposition) [10], химическое газофазное осаждение (Chemical vapor deposition) [11]. Физическое газофазное осаждение в зависимости от того, как производится перевод материала в газовую фазу подразделяется на: осаждение термическим испарением (Evaporation methods) [12], осаждение распылением (Sputtering) [13].

Данные методы характеризуются возможностью изготовления функциональных слоев ТОТЭ без необходимости в последующих высокотемпературных обжигах (>1000 °C). Тем не менее, методы данного класса часто характеризуются либо высокой стоимостью (химическое газофазное осаждение), либо особыми требованиями к осаждаемым материалам (импульсное лазерное осаждение, подвид осаждения термическим испарением), либо сложностью выдерживания требуемой стехиометрии и низкой производительностью по осаждению оксидов (магнетронное напыление, подвид

осаждения распылением). Кроме того, многие из методов данного класса имеют высокие требования по вакууму, что приводит к сложности построения поточного производства и больших экономических вложений в оборудование.

1.4.4 Метод газодинамического напыления (Cold spray) для формирования функциональных слоев ТОТЭ

Следует также упомянуть метод осаждения известный как газодинамическое напыление (Cold spray). Основы метода были заложены в СССР в Институте теоретической и прикладной механики СО РАН [31]. Принцип работы метода заключается в формировании покрытий путем ускорения частиц металла в газе-носителе с температурой 200–800 °С и давлением до 40 бар [32] и соударением их с подложкой. Метод был разработан для формирования металлических покрытий. Вариант данного метода с низкими давлениями газаносителя (до 10 бар) (Low pressure cold spray) был использован для осаждения металлокерамических слоев. Тем не менее максимальная объемная доля керамики в осажденных композитах обычно не превышала 20–25 %, в редких случаях достигала 50 %, и ее распределение в результирующей пленке неравномерно (размер однофазных областей порядка микрометров) [33, 34]. Кроме того, для достижения 50 % доли керамики в осажденном слое, доля керамики в исходном порошке находилась на уровне 96 % [34], что указывает на низкую эффективность такого осаждения. Осаждение исключительно керамических слоев данным методом было в подавляющем большинстве случаев безуспешным, а в тех редких случаях, когда керамический слой удавалось сформировать, его структура была значительно неравномерной и дефектной [33]. В частности, автору диссертационной работы не известны случаи осаждения 8YSZ, GDC или Ni(NiO)/8YSZ, Ni(NiO)/GDC, как впрочем и других типов анодов и электролитных мембран ТОТЭ.

1.5 Метод аэрозольного осаждения в вакууме (Aerosol deposition, AD) для формирования функциональных слоев ТОТЭ

В 1980-х годах были достигнуты первые успехи по осаждению керамических материалов путем удара порошка о подложку [35]. Метод носил название Gas deposition method и предназначался для осаждения частиц материалов размером $<0,1$ мкм. В конце 1990-х годов Акедо со своей группой продолжили развивать метод ударного осаждения керамики [36 – 38]. В начале 2000-х метод обрел свою современную концептуальную схему [39], авторы назвали метод Aerosol deposition (AD).

На рисунке 1.3 представлена схема установки метода AD, а также общий принцип осаждения пленок с помощью данного метода.

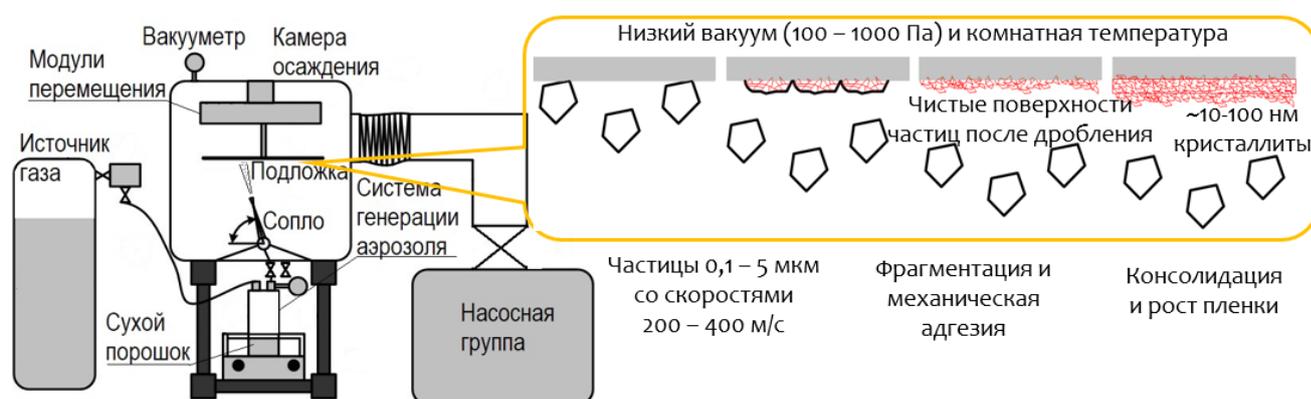


Рисунок 1.3 – Схема установки метода AD и принципа формирования пленок.

Принцип работы данного метода следующий. В систему генерации аэрозоля, в данном случае в стальной цилиндрический сосуд, помещается сухой порошок планируемого к осаждению в виде пленки материала. В системе генерации аэрозоля данный порошок смешивается с газом-носителем, обычно азотом или воздухом, затем полученная аэрозольная смесь подается на сопло. Из

сопла аэрозольная смесь со скоростями 200 – 400 м/с распыляется на подложку. В результате взаимодействия частиц порошка с подложкой и ранее осажденной пленкой, происходит фрагментация частиц до размеров около 10 – 100 нм и компактизация последующими частицами. Путем перемещения подложки относительно сопла с помощью модулей перемещения формируется пленка на всей площади подложки. Метод позволяет осаждать керамические, металлические и композитные пленки в широком диапазоне толщин (100 нм – 100 мкм). Итоговая плотность осажденной пленки может достигать значений 95 % от теоретической плотности. Кроме того, метод характеризуется высокой производительностью по осаждению керамических и композитных пленок (до 10 мм³/мин) [14].

Очевидны сходства данного метода с ранее описанным методом газодинамического напыления, основными отличиями являются осаждение в условиях вакуума, а также отсутствие внешнего подвода тепла. Таким образом, можно предположить, что возможность ударного осаждения керамических слоев в методе АД возникает благодаря более низким давлениям газа-носителя по сравнению с газодинамическим напылением. В методе АД, как и в методе газодинамического напыления, существует две принципиально разные зоны взаимодействия газа-носителя с частицами порошка. В первой зоне происходит нормальное относительно подложки ускорение частиц порошка потоком газа с силой, определяемой формулой 2, данный участок длится до тех пор, пока нормальная к подложке скорость газа превышает скорость частиц порошка.

$$m \frac{dw_p}{dt} = \frac{1}{2} \rho_g (w_g - w_p)^2 C_D A \quad (2)$$

где m – масса частицы, t – время, ρ_g – плотность газа-носителя, м³/с, w_g – скорость газа, м/с, w_p – скорость частиц порошка, м/с, C_D – аэродинамический коэффициент, A – характерная площадь частицы, м².

Как только скорость частиц порошка начинает превышать скорость окружающего газа, начинается вторая зона, которая характеризуется замедлением

частиц порошка. Сила, действующая на частицы порошка во второй зоне, также описывается формулой 2.

Если предположить, что на тормозящем участке нормальная к подложке скорость газа $w_{g\perp} = 0$, а также принять, что существует некоторая граничная скорость частицы $w_{p,к}$ при которой ее уже невозможно осадить на подложку в виде пленки, решением дифференциального уравнения можно получить перемещение частицы в нормальном к подложке направлении $l_{p,торм}$ до достижения ей скорости $w_{p,к}$ (формула 3).

$$l_{p,торм} = 2 \frac{m}{\rho_g} \frac{1}{A \cdot C_D} \left[\ln \left(\frac{w_{p,н}}{w_{p,к}} \right) \right] \quad (3)$$

где $w_{p,н}$ - нормальная скорость частицы на входе в тормозящий участок, $w_{p,к}$ - нормальная скорость частицы, при которой уже невозможно осаждение в виде пленки, m - масса частицы.

Если данный путь будет больше толщины тормозящей зоны, то осаждение будет невозможным.

Можно предположить, что существует диапазон масс частиц, которые при данной плотности газа-носителя подстраивают свою скорость под скорость газа носителя за времена, много меньшие характерных времен системы, то есть траектория частиц близка к линиям тока газа-носителя. Из формулы 2 видно, что сила, действующая на частицы тем больше, чем больше плотность газа, таким образом средняя масса (и размер) «следующих» за газом частиц будет тем больше, чем больше плотность газа. При увеличении скоростей частиц на конце первой зоны, будет увеличиваться и скорость газа, а значит и плотность газа на второй, тормозящей зоне. При этом для перемещения частицы до достижения неприемлемой скорости $w_{p,к}$, как видно из формулы 3, скорость частицы при входе в тормозящую зону стоит в логарифме, а плотность газа в тормозящей зоне

в линейной зависимости. Таким образом, может возникнуть ситуация, когда при невозможности уменьшить плотность газа ниже определенного значения, будет невозможно доставить частицы определенной массы до подложки с требуемыми скоростями. В случае, если керамические частицы для формирования пленки должны быть не больше определенного размера, так как, например, большие частицы приводят к эрозии подложки или ранее осажденной пленки, осаждение пленки может быть возможно только при давлениях газа ниже атмосферного. Другими словами, физически значима не только разность давлений до сопла и после сопла, но и абсолютные давления. Данные рассуждения подтверждаются результатами моделирования, представленными в [40, 41].

Сама по себе идея изготовления пленочных слоев из материалов ТОТЭ методом АД не является новой. Краткие сведения о найденных исследованиях представлены в таблице 1.1, их более подробное описание приведено далее.

Таблица 1.1 – Исследования по осаждению материалов ТОТЭ методом АД.

Осаждаемый материал	Подложка	Особенности	Ссылка
8YSZ	NiO/YSZ	НПЦ ТОТЭ 0,3 В при 750 °С после обжига при 1200 °С из-за образования дефектов	[42]
8YSZ	Al ₂ O ₃ , Au	Улучшение проводимости в несколько раз после обжига при 900 °С	[43]
8YSZ	Cu, сталь	Отсутствует уменьшение размера кристаллита	[44]
8YSZ, 12YSZ, 16YSZ	Al, сталь	Встроенная система пиролиза порошка, пленки толщиной более 300 мкм	[45]
YSZ, LSCF	Ni/GDC, YSZ	Значения НПЦ ТОТЭ 1,08 В и удельной мощности 0,71 Вт/см ² без обжига	[46]
GDC–Gd ₂ O ₃	YSZ	Осаждение на площадь 40×25 см	[47]
LSGM	NiO/YSZ	Растрескивание пленки после обжига, объясненное разностью КТР пленки и подложки	[48]

Продолжение таблицы 1.1.

Осаждаемый материал	Подложка	Особенности	Ссылка
BaZrO ₃ , BaSnO ₃ , BaCeO ₃	Al ₂ O ₃	Улучшение проводимости в несколько раз после обжига при 1000 °С	[49]
SDC	NiO/SDC	Толщина пленки 1 мкм, НРЦ ТОТЭ при 500 °С 0,8 В после обжига при 1000 °С	[50]
20 %GDC	8YSZ	Улучшение проводимости GDC при обжиге при 1000 °С	[51]
LSM/8YSZ	8YSZ	Удельная мощность 0,38 Вт/см ² при 800 °С без обжига катода	[52]
LSM/8YSZ	8YSZ	Удельная мощность 0,14 Вт/см ² при 600 °С	[53]

Известна публикация, в которой описывается изготовление электролитной пленки 8YSZ на пористой подложке NiO/YSZ методом AD [42]. В данной работе авторы описывают успешное формирование пленки 8YSZ толщиной около 8 мкм. Однако после обжига на воздухе при 1200 °С наблюдалось значительное порообразование, что привело к значениям НРЦ ТОТЭ менее 0,3 В при 750 °С. При этом ТОТЭ с электролитом без обжига демонстрировал значения НРЦ 1,1 В при 750 °С. Авторы статьи не приводят объяснений данного феномена.

J. Exner и др. проводили исследования проводимости слоев 8YSZ, осажденных методом AD [43]. Было определено, что при обжиге осажденных 8YSZ слоев при температуре свыше 900 °С, их проводимость улучшается в несколько раз, что является ожидаемым результатом в связи с нанокристаллической структурой осажденных методом AD пленок, а значит высокой вероятностью рассеивания носителей заряда на межзерновых границах.

Mishra и др. исследовали влияние параметров осаждения 8YSZ на газоплотные подложки из меди и нержавеющей стали [44]. Примечательно, что авторы не обнаружили уменьшение размера кристаллита 8YSZ после осаждения по сравнению с исходным порошком, так как существует мнение, что уменьшение размера кристаллита является обязательным явлением при AD осаждении [39].

Song и др. изучали AD осаждение 8YSZ, 12YSZ, 16YSZ порошка, сформированного *in-situ* с помощью ультразвукового спрей-пиролиза, встроенного в схему AD установки [45]. Все результаты: толщина пленки, теплопроводность, зависимость размера кристаллита от температуры обжига, зависимость структуры пленки от параметров осаждения, приводятся для 12YSZ. В частности, авторам удалось изготовить слой 12YSZ толщиной более 300 мкм.

Choi и др. проводили исследования изготовления металл-поддерживаемых ТОТЭ с YSZ электролитом, осажденным методом AD на Ni/GDC анод, с последующим осаждением LSCF ((La_{0.60}Sr_{0.40})_{0.95}Co_{0.20}Fe_{0.80}O_{3-x}) катода на YSZ электролит [46]. Авторы заявили впечатляющие значения изготовленных ТОТЭ без обжига YSZ и LSCF слоев: НРЦ 1,08 В, удельной мощности 0,71 Вт/см², а также полного сопротивления 0,3–0,4 Ом×см² при 750 °С. К сожалению, исследователи не приводят четкого изображения сечения структуры YSZ слоя, микроструктуры исходного порошка YSZ, также не приводятся данные о молярной доле оксида иттрия в YSZ порошке. Кроме того, в исследовании отсутствуют данные ВАХ и годографа импеданса при температурах отличных от 750 °С.

Choi и др исследовали осаждение композита GDC–Gd₂O₃ на сапфировые и 8YSZ подложки методом AD, а также использование GDC–Gd₂O₃, изготовленного методом AD, в качестве барьерного слоя ТОТЭ между электролитом и катодом [47].

Wang и др. проводили исследования осаждения La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃ (LSGM) электролита методом vacuum cold spray (другое название метода AD) [48] Исследователи столкнулись со значительной проблемой образования трещин и полостей в осажденных LSGM пленках во время проведения температурного обжига. Исследователи связали данную проблему с несовпадением КТР осажденной пленки и подложки. Решили проблему дефектообразования при обжиге авторы путем повторного напыления и обжига LSGM электролита на прежде осажденную дефектную пленку LSGM.

Ехнер и др. исследовали формирование BaZrO_3 , BaSnO_3 , BaCeO_3 протонопроводящих электролитов методом АД для целей ТОТЭ [49]. Авторы успешно изготовили BaZrO_3 , BaSnO_3 , BaCeO_3 пленки толщиной около 10 мкм на подложках из пористого Al_2O_3 . Исследователи продемонстрировали снижение размера кристаллита АД пленок по сравнению с исходным порошком, а также улучшение проводимости осажденных пленок в несколько раз после температурной обработки при 1000 °С.

Wang и др. проводили исследования осаждения $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) электролита на анодную подложку NiO/SDC для анод-поддерживаемых ТОТЭ [50]. Исследователи успешно изготовили анод-поддерживаемый ТОТЭ с Ni/SDC анодом, SDC электролитом, осажденным методом АД и LSCF катодом. Толщина электролита составила около 1 мкм. После обжига при 1000 С в течение 2 часов НРЦ при 700 °С было равно 0,6 В, а при 500 °С достигло значений 0,8 В. Низкие значения НРЦ во многом объясняются наличием электронной проводимости электролитов на основе оксидов церия в восстановительной атмосфере.

Seong и др. исследовали осаждение $\text{Gd}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,95}$ (20 %GDC) на 8YSZ мембрану в качестве барьерного слоя анод-поддерживаемых ТОТЭ [51]. Исследователи обнаружили заметное улучшение проводимости при обжиге 20 %GDC слоя при температуре 1000 °С, что, вероятно, связано с улучшением адгезии и связанности частиц 20 %GDC слоя.

Проводились исследования также и по осаждению катода для металл-поддерживаемых ТОТЭ. Ваек и др [52]. формировали композитный катод LSM ($(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_{3-x}$)/8YSZ для металл-поддерживаемых ТОТЭ. Осаждение катода проводилось на 8YSZ электролитную мембрану. Авторам удалось сформировать LSM/8YSZ композитный катод толщиной около 20 мкм с развитой субмикронной пористостью на газоплотной 8YSZ мембране после спекания при температуре 800 °С. Максимальная удельная мощность ТОТЭ составила 0,38 Вт/см² при 800 °С, полное удельное сопротивление составило 1,5 Ом×см².

После 30 часов работы удельное сопротивление выросло до значений около $2,2 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ без заметных изменений в значениях омической отсечки.

Choi и др. и исследовали осаждение композитного катода LSM/8YSZ на 8YSZ электролитную мембрану для анод-поддерживаемых ТОТЭ [53]. Максимальная температура обжига катода составляла $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Исследователям удалось сформировать LSM/8YSZ катод с субмикронным размером пор толщиной около 30 мкм . При $600 \text{ }^\circ\text{C}$ максимальная удельная мощность составила $0,14 \text{ Вт/см}^2$.

Таким образом, исследования функциональных слоев ТОТЭ, изготовленных методом AD, ограничивались несколькими работами по осаждению электролита и катода. Исследований характеристик функционального анода, осажденного методом AD, не было обнаружено. Кроме того, работы, касающиеся осаждения электролитов 8YSZ и GDC, являются единичными и не предоставляют сведений о требованиях к исходному порошку, данных об изменении микроструктуры пленок в зависимости от температуры обжига, а также данных об исследовании электрохимических характеристик ТОТЭ на базе осажденных методом AD электролитов в широком температурном диапазоне.

2 Материалы, методики ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ образцов

2.1 Материалы

2.1.1 Мембрана электролита

Материал электролитной мембраны ТОТЭ должен обладать высокой ионной проводимостью и как можно более низкой электронной проводимостью. В данной работе для формирования электролитной мембраны методом АД в качестве материалов электролита были выбраны одни из наиболее традиционных материалов: 8YSZ и GDC. 8YSZ получил широкое распространение в качестве материала электролита ТОТЭ за счет сочетания относительно высокой анионной проводимости при практически полном отсутствии электронной проводимости и химической стабильности как в окислительной, так и восстановительной атмосферах [16]. GDC, в свою очередь, обладает бóльшими показателями как ионной, так и электронной проводимости, чем 8YSZ (рисунок 2.1) [16, 54]. Наличие заметной электронной проводимости, зависящей от концентрации в структуре GDC кислородных вакансий, ограничивает использование GDC в качестве электролита, однако, благодаря своей инертности относительно материалов катодов на основе кобальтитов, GDC получил широкое распространение в качестве барьерного слоя между кобальтитными катодами и

YSZ электролитами. КТР для 8YSZ и GDC материалов составляют соответственно 10,5 – 11,0 ppm/K [55] и 10,0 – 13,0 ppm/K [56] в диапазоне 25 – 1000 °С.

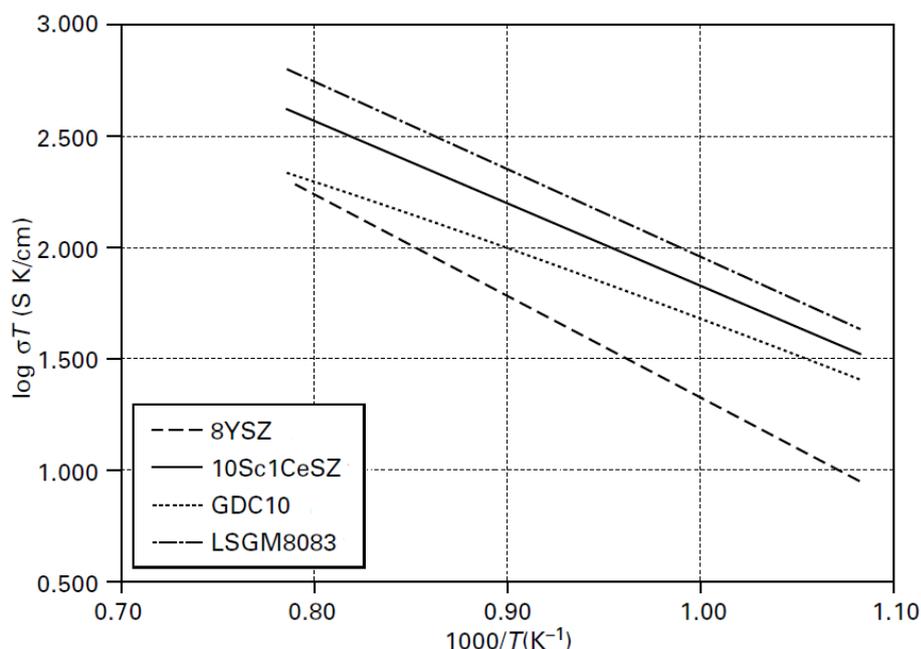


Рисунок 2.1 – Зависимость ионной проводимости некоторых электролитов ТОТЭ от температуры [54].

Для исследования осаждения порошков электролита различной структуры и морфологии, в некоторых случаях исходные порошки подвергались помолу в планетарной шаровой мельнице Pulverisette 6 Classic Line (Fritsch GmbH, Германия). Диапазон использованных частот скоростей вращения 200 – 500 об./мин.

Часть порошков подвергали предварительной температурной обработке в высокотемпературной печи Nabertherm НТСТ 01/16 с контроллером С450 (Nabertherm, Германия) в воздушной атмосфере при различных температурах.

Качество пленки, осажденной методом АД, во многом определяется характеристиками используемого порошка. Согласно литературным данным, оптимальным диапазоном размеров частиц, используемых для формирования пленок методом АД, является диапазон от 200 нм до 5 мкм [14]. На рисунках 2.2 –

2.5 представлены СЭМ-изображения порошков, которые использовались для исследования осаждения электролита методом АД. Номера порошков соответствуют порядку описания результатов их осаждения в главе 3.

Порошок №1 (рисунок 2.2а) представляет собой слабоагломерированные частицы размером менее 100 нм (Qingdao Terio Corporation, Китай).

Порошок №4 (рисунок 2.2б) представляет из себя твердые частицы-поликристаллиты размером 0,5 – 2 мкм, был получен обжигом при температуре 1300 °С порошка №1 с последующим помолом в шаровой планетарной мельнице шарами из оксида циркония ($(Y_2O_3)_{0.05}(ZrO_2)_{0.95}$) размером 8 мм при скорости 400 об./мин.

Порошок №8 (рисунок 2.2в) – поликристаллы размером в несколько сотен нанометров, был получен из порошка №1 обжигом при температуре 1200 °С с последующим помолом в шаровой планетарной мельнице шарами из оксида циркония размером 5 мм при скорости 400 об./мин.

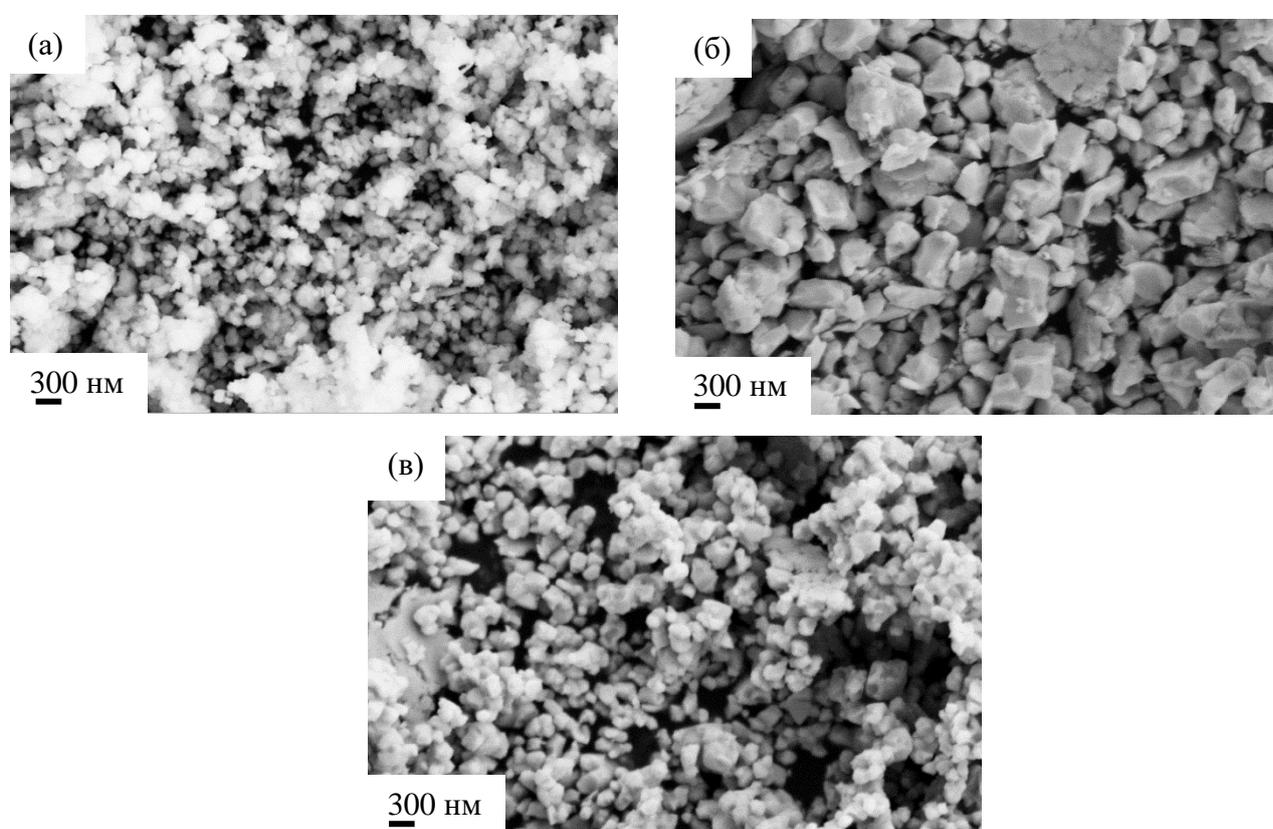


Рисунок 2.2 – СЭМ-изображения порошков 8YSZ №1 (а), №4 (б), №8 (в).

Порошок №2 (рисунок 2.3а) состоит из агломератов низкой плотности размером от 10 до 60 мкм (SOFCMAN, Китай) – связанные силой Ван-дер-Ваальса частицы размером менее 100 нм (удельная поверхность, согласно данным производителя, 12 ± 2 м²/г).

Порошок №5 (рисунок 2.3б-в) – помолотый в шаровой планетарной мельнице шарами из оксида циркония размером 5 мм при скорости 400 об./мин порошок №2.

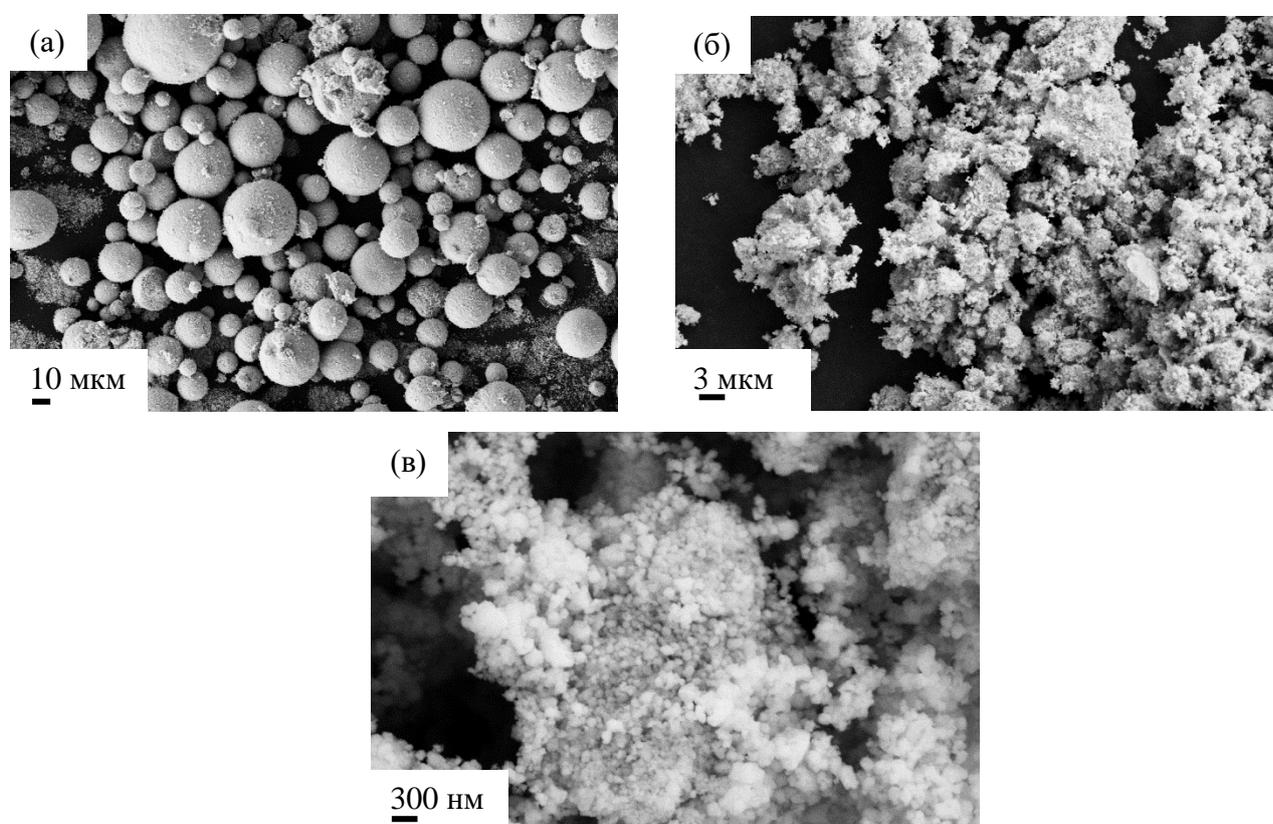


Рисунок 2.3 – СЭМ-изображения порошков 8YSZ №2 (а), №5 (б), №5 в большем увеличении (в).

Порошок №3 (рисунок 2.4а) – агломераты относительно высокой плотности размером в несколько микрометров, образованные частицами размером менее 100 нм (Чепецкий механический завод, Россия).

Порошок №6 (рисунок 2.4б-в) – помолотый в шаровой планетарной мельнице шарами из оксида циркония размером 5 мм при скорости 400 об./мин порошок №3.

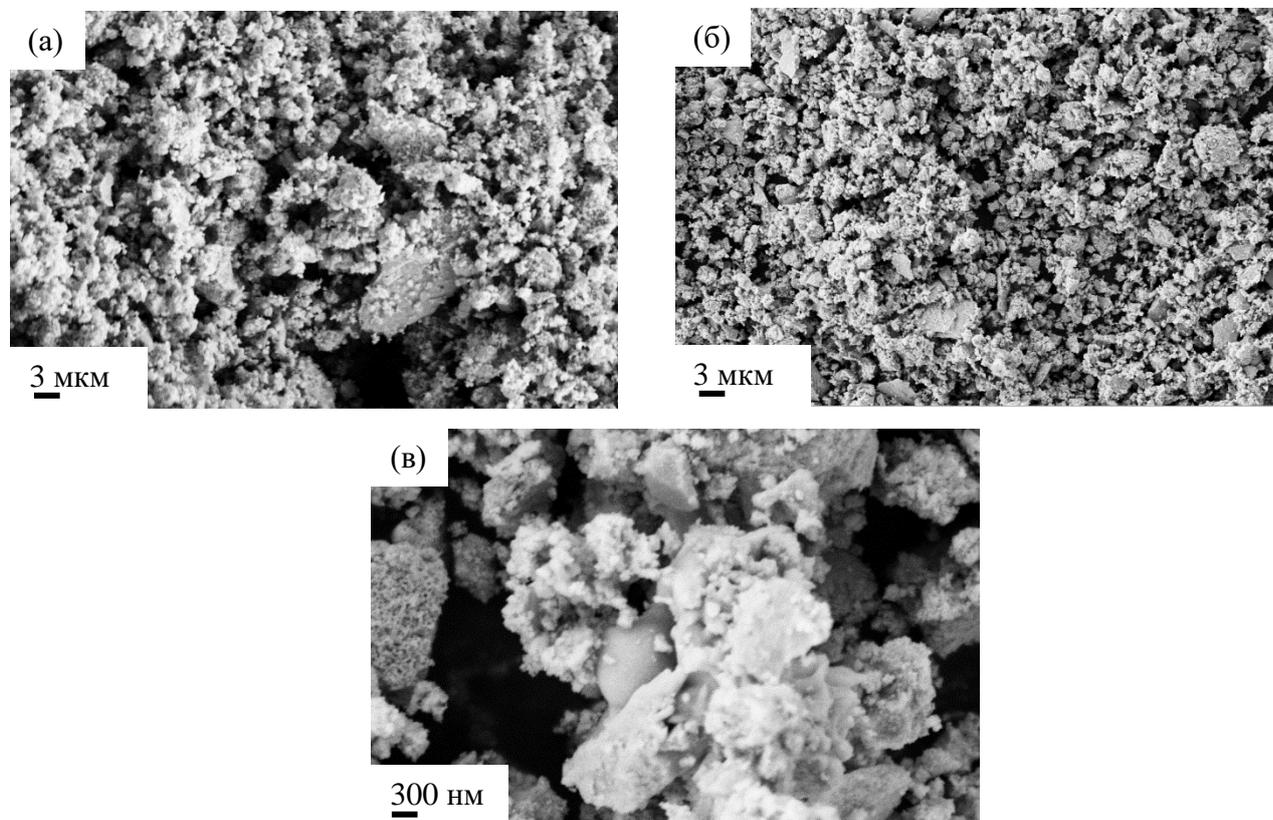


Рисунок 2.4 – СЭМ-изображения порошков 8YSZ №3 (а), №6 (б), №6 в большем увеличении (в).

Порошок №7 (рисунок 2.5а-б) – агломераты относительно высокой плотности, состоящие из кристаллитов размером менее 100 нм (ООО Т:СП, Россия).

В данной работе понятие агломераты низкой плотности и агломераты высокой плотности соответствуют англоязычным понятиями *soft agglomerates* and *hard agglomerates* (мягкие и твердые агломераты). Определить относительную плотность агломератов можно с помощью того, как легко агломераты разрушаются при воздействии ультразвука. Агломераты низкой плотности в стандартной ультразвуковой ванне (например, на 160 Вт) дробятся до

составляющих их частиц за несколько минут, в то время как более плотные агломераты дробятся только частично. Кроме того, относительная плотность агломератов порошков может быть определена с помощью электронной микроскопии, значений удельной поверхности. Также плотность агломератов влияет на дисперсность частиц после помола: чем более плотные агломераты, тем более монодисперсным получается порошок после помола, так, например, различие в размере частиц-агломератов порошков №5 и №6 после прохождения одной и той же процедуры помола, вероятно, связано с тем, что частицы порошка №2 представляли из себя менее плотные агломераты чем частицы порошка №3, что приводит к дальнейшей агломерации частиц порошка №2 после процедуры помола.

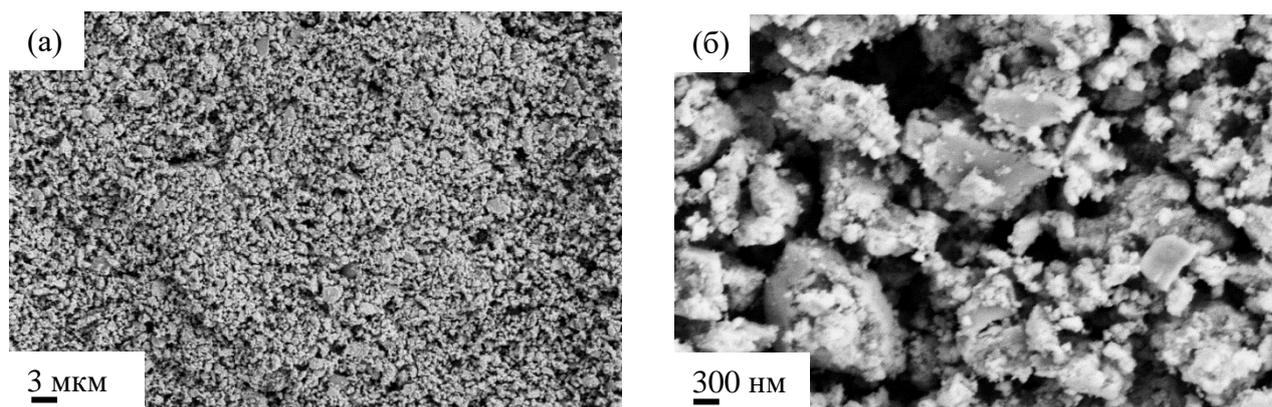


Рисунок 2.5 – СЭМ-изображения порошка 8YSZ №7 (а), №7 в большем увеличении (б).

На рисунке 2.6 представлены СЭМ-изображения порошка GDC (удельная поверхность согласно данным производителя $6,1 \text{ м}^2/\text{г}$ (Fuel Cell Materials, США)), использованного для осаждения GDC барьерного слоя мембраны. Порошок представляет из себя относительно плотные агломераты размером около нескольких микрометров.

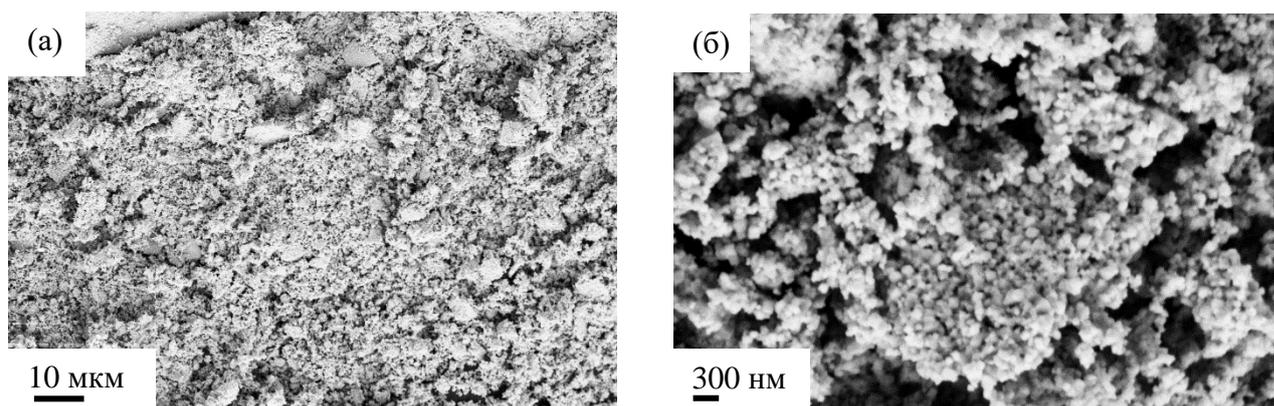


Рисунок 2.6 – СЭМ-изображения порошка GDC.

2.1.2 Анодный электрод

Основными требованиями к материалам функционального анода ТОТЭ является наличие как анионной, так и электронной проводимости, высокая каталитическая активность по отношению к окислению водорода, КТР совместимый с КТР электролитной мембраны и подложки [16]. В качестве электронного проводника был выбран Ni как наиболее часто использующийся металл металлокерамического анода ТОТЭ благодаря его высокой каталитической активности и простоте восстановления его оксидов [16]. В качестве материала анионного проводника использовались $(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.01}(\text{ZrO}_2)_{0.89}$ (10Sc1YSZ) и $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ (GDC). 10Sc1YSZ обладает теми же преимуществами и недостатками, что и 8YSZ, но характеризуется большей анионной проводимостью [57]. GDC обладает высокой анионной проводимостью в низкотемпературной области (рисунок 2.1). Кроме того, аноды с электролитом на базе оксида церия являются слабо восприимчивыми для осаждения углерода при использовании в качестве топлива углеводородов [16]. В диапазоне температур 25 – 1000 °С КТР Ni и NiO соответственно составляют 15,0 – 19,5 ppm/К и 13,0 – 18,0 ppm/К [58, 59].

Для целей исследования осаждения функционального анода для металл-поддерживаемых ТОТЭ было изготовлено три композита: NiO/10Sc1YSZ (63/37 масс.%), Ni/10Sc1YSZ (50/50 масс.%), Ni/GDC (50/50 масс.%). Массовые

отношения в композите NiO/10Sc1YSZ соответствуют стандартным отношениям при изготовлении анода методом трафаретной печати с последующим обжигом [59]. На рисунке 2.7 представлены СЭМ-изображения порошков 10Sc1YSZ (Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo CO., Ltd, Япония), NiO (Fuel Cell Materials, США), Ni (Институт электрофизики УрО РАН, Россия), GDC (KCeraCell, Корея) использованных для изготовления композитов.

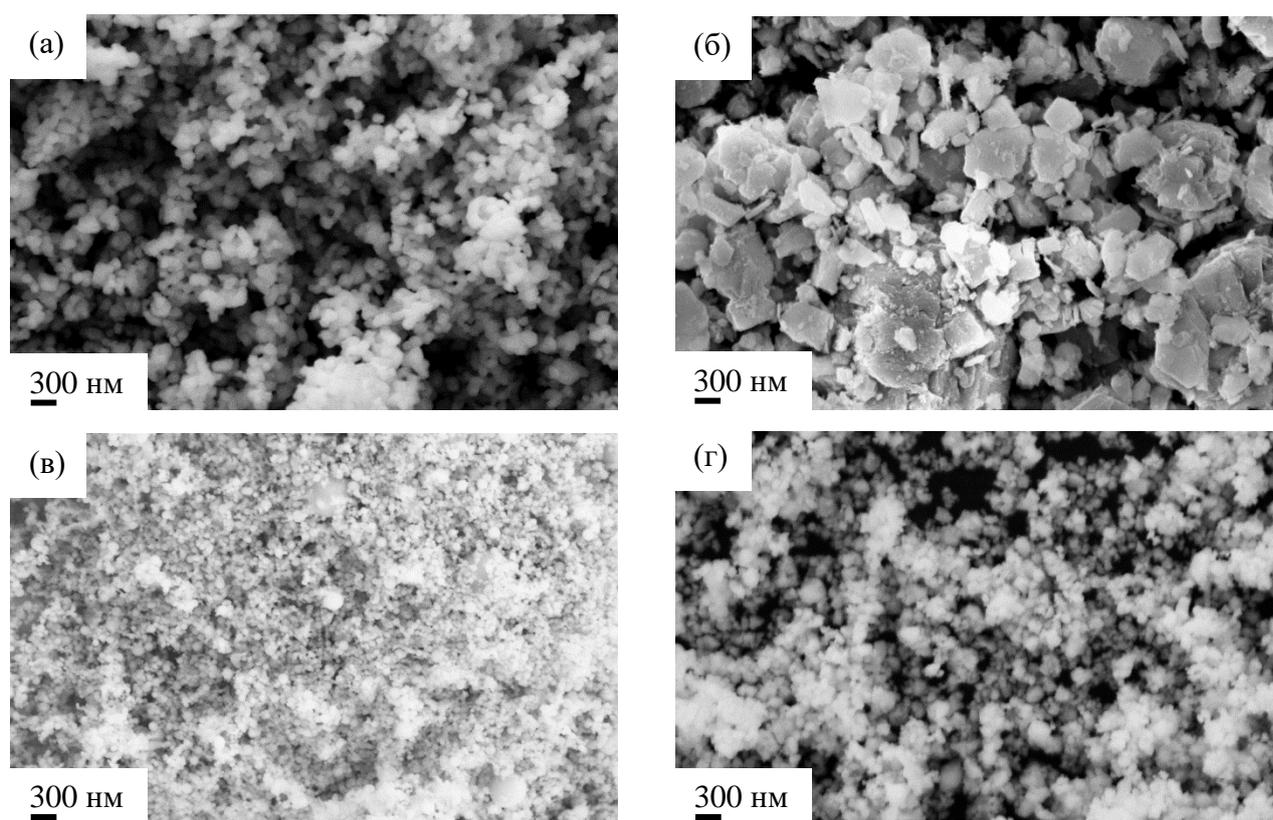


Рисунок 2.7 – СЭМ-изображения порошков 10Sc1YSZ (а), NiO (б), Ni (в), GDC (г).

2.1.3 Катодный электрод

В данной работе были использованы три наиболее распространенных материала катода ТОТЭ: LSM, LSC ($(\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20})_{0.95}\text{CoO}_{3-x}$) и LSCF. LSM обладает высокой химической инертностью и стабильностью, подходящим КТР 10 – 12 ppm/K в диапазоне 25 – 1000 °C [60, 61], тем не менее данный материал обладает низкой ионной проводимостью и поэтому используется только в составе

компози́тов, обычно, с YSZ-соединениями. LSC является высокоактивным катодом с высокой анионной проводимостью, тем не менее его КТР 19 ppm/K в диапазоне 25 – 1000 °C [61, 62] сильно превосходит стандартные КТР других слоев ТОТЭ. Кроме того, LSC демонстрирует низкую химическую стабильность в контакте с YSZ при повышенных температурах, что приводит к появлению в точке контакта непроводящих соединений, таких как SrZrO₃ [63]. LSCF также является кобальтитом, поэтому не должен находиться в прямом контакте с YSZ. Однако его КТР 13 – 17 ppm/K в диапазоне 25 – 1000 °C [58, 61] в отличие от LSC ближе к стандартным КТР других слоев ТОТЭ. LSCF обладает промежуточной анионной проводимостью между LSM и LSC [64]. Каждый из трех катодов находит свое применение в подходящих областях.

2.1.4 Несущая металлическая подложка

В качестве ориентира при выборе исходного материала для изготовления металлической подложки был выбран широко используемый при изготовлении ТОТЭ сплав Crofer 22APU производства компании VDM Metals (Германия). Состав стали Crofer 22APU в массовых процентах, согласно данным производителя, приводится в таблице 2.1 [65].

Таблица 2.1 – Состав сплавов Crofer 22APU, X17H2 и AISI 430L.*

Марка	C	S	P	Mn	Cr	Si	Ni	Ti+Nb	Ca	Cu
Crofer 22APU	0,03	≤0,02	≤0,05	0,3-0,8	20-24	≤0,5	≤0,5	0,03-0,2	–	≤0,5
X17H2	0,08-0,17	≤0,02	≤0,03	≤0,35	15-19	≤0,1	1,5-2,5	≤0,08	≤0,2	–
AISI 430L	≤0,07	≤0,03	≤0,04	1	16-18	≤1	≤0,5	–	–	–

*Значения приведены в массовых процентах.

Основные требования к металлу для изготовления металлической подложки ТОТЭ следующие: близкий к остальным материалам КТР (для Crofer 22APU КТР составляет 10,3-12,3 ppm/К в диапазоне 25 – 900° С), стабильность электропроводящих и механических свойств при долгой выдержке при повышенных температурах (удельная электропроводность для Crofer 22APU 55 – 120 мкОм×см при температурах 25-1000° С), отсутствие фазовых переходов в диапазоне температур изготовления и работы ТОТЭ.

В связи с тем, что порошки сплава Crofer 22APU отсутствуют в открытой продаже, для изготовления подложек были использованы порошки сталей, схожие по составу с Crofer 22APU. Были использованы порошки марок X17H2 (АО «ПОЛЕМА», Россия), а также AISI 430L (New Huarui Group Limited, Китай). Составы порошков, согласно данным производителей, приводятся в таблице 2.1. Результаты проведенного в рамках данной работы энергодисперсионного анализа (EDX) порошков представлены в таблице 2.2. Как видно из таблицы 2.2, порошки X17H2 и AISI 430L обладают более низким содержанием хрома, нежели Crofer 22APU, что должно приводить к незначительному увеличению КТР. Содержание в составе сплава хрома более 18 % позволяет избежать появления нежелательных фазовых переходов [66]. Также стоит отметить потенциально высокое содержание углерода (таблица 2.1), способного приводить к появлению нежелательных фазовых переходов при температурах в районе 900° С [67]. Известно, что значительные концентрации никеля (более 5 %) в сталях приводят к существенному росту КТР (до 20 ppm/К и более) [68].

Таблица 2.2 – Результаты EDX анализа состава порошков X17H2 и AISI 430L.*

Марка	Fe	Si	Cr	Mn	Ni
X17H2	80.2	–	17.63	–	2.2
AISI 430L	75.87	1.26	20.02	2.05	0.78

*Значения приведены в массовых процентах.

2.2 Методики изготовления образцов

2.2.1 Изготовление анод-поддерживаемых ТОТЭ

В качестве основы для ТОТЭ анод-поддерживаемой конструкции в данной работе использовалась коммерческая двуслойная анодная подложка состава NiO/YSZ (KCeraCell, Корея), толщиной 0,55 мм. СЭМ-изображения поперечного сечения и поверхности подложек представлены на рисунках 2.8 – 2.9.

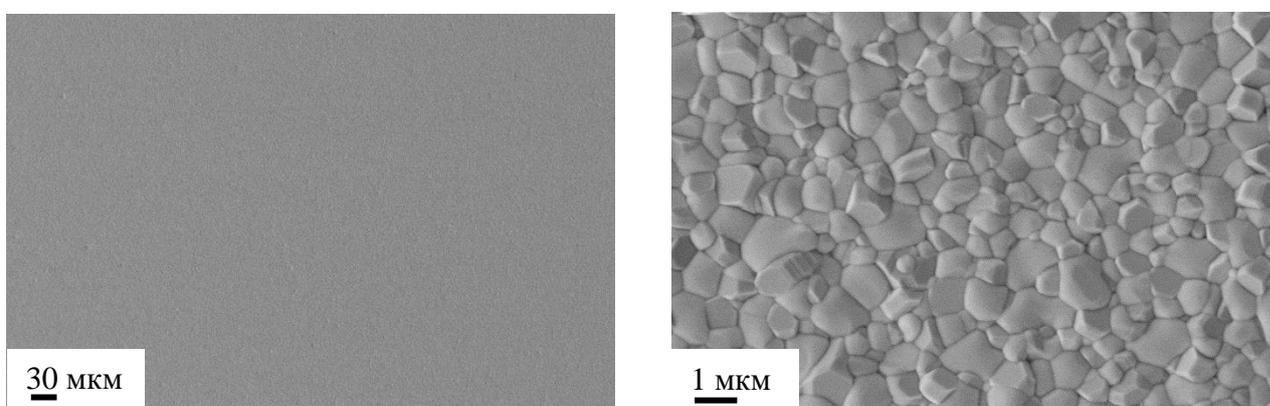


Рисунок 2.8 – СЭМ-изображения поверхности подложки анода (функциональный слой), использованной для осаждения электролита методом AD.

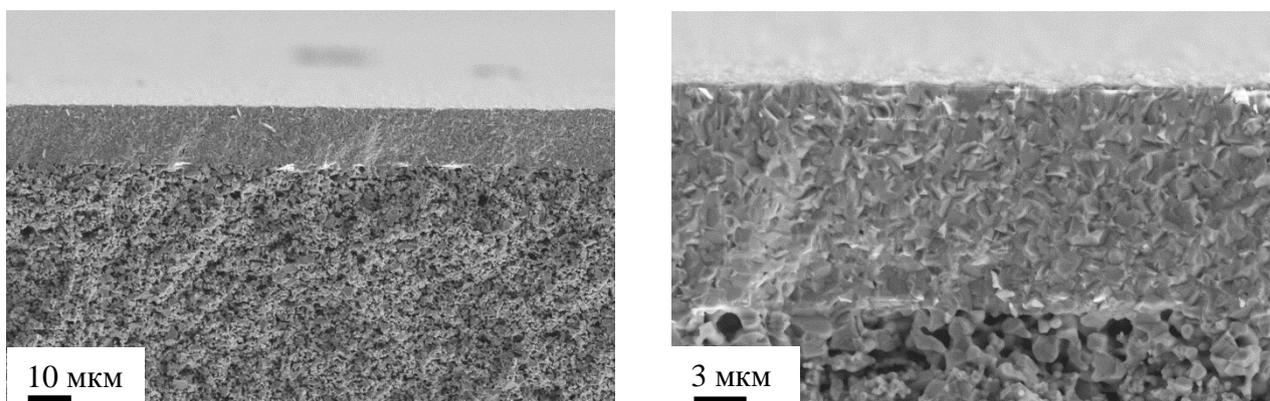


Рисунок 2.9 – СЭМ-изображения сечения подложки анода, использованной для осаждения электролита методом AD.

Функциональный слой анода (верхний слой на рисунке 2.9) толщиной около 15 мкм до восстановления является газоплотным. Токосъемный слой обладает развитой пористостью с размером пор до нескольких микрометров.

Изготовление электролитной мембраны методом АД.

В процессе исследований осаждения электролита методом АД были использованы две установки АД. Рабочие характеристики насосов установок, использованных для осаждения электролита представлены на рисунке 2.10 (установка №1) и рисунке 2.11 (установка №2). На рисунке 2.12 представлены фотографии установки ИФТТ РАН, созданной в рамках представляемой работы (установка №2). Установка АД №2 включает в себя насосную группу с характеристикой 600 л/с при 100 Па (рисунок 2.11), камеру осаждения и систему линейного перемещения, позволяющими осаждать слои на подложках размером до 200×200 мм, а также систему подготовки газа-носителя на базе криогенного сосуда. Принцип формирования пленок методом АД подробно описан в предыдущей главе.

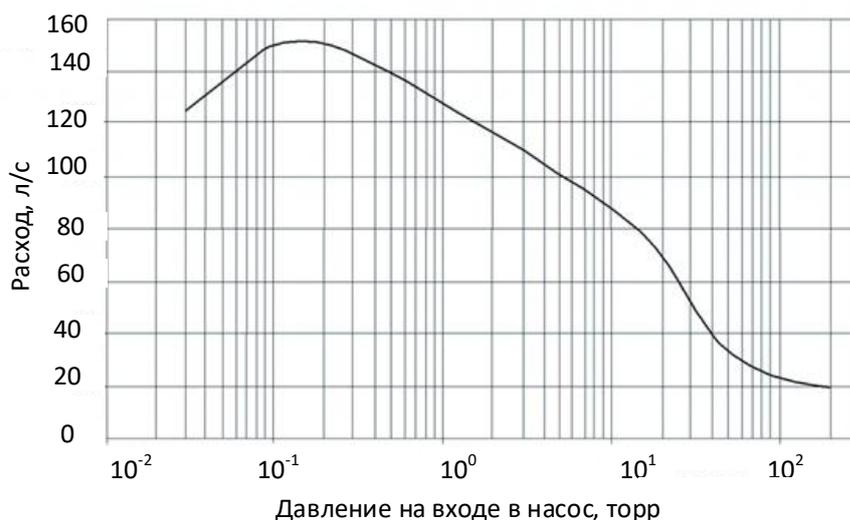


Рисунок 2.10 – Характеристика насоса установки №1.

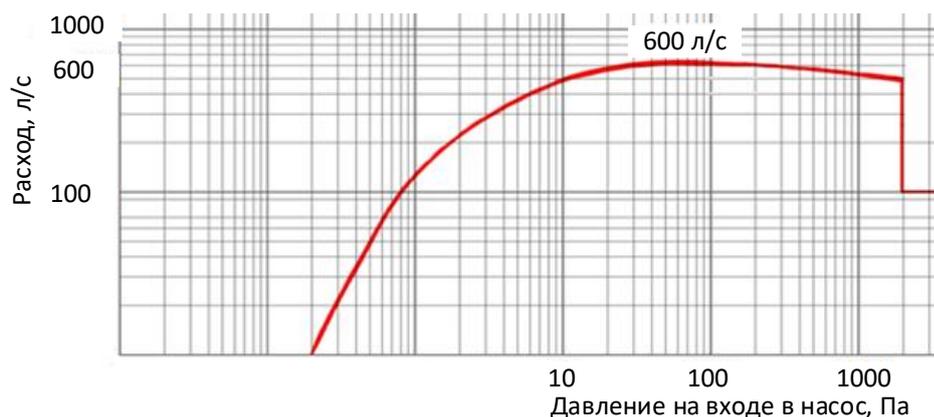


Рисунок 2.11 – Характеристика насоса установки №2.



Рисунок 2.12 – Фотографии полупромышленной установки AD (установка №2) в ИФТТ РАН, созданной в рамках представляемой работы.

Для исследования осаждения мембраны использовались порошки 8YSZ и GDC различной морфологии и структуры (см. параграф 2.1.1). В процессе исследований работы проводились в диапазоне давлений в камере осаждения 0,07 – 9 Торр, в диапазоне давлений перед соплом 0,0065 – 5 бар. Расстояние от сопла до подложки варьировалось в пределах 1 – 15 мм. Угол наклона сопла 30 – 90°. Скорость перемещения держателя подложки 0,5 – 5 мм/с. Загрузка порошка подбиралась исходя из требуемой толщины осаждаемой пленки. Размер и геометрия области осаждения выбирались исходя из размера образца, размера следа осаждения с учетом минимизации влияния граничных эффектов. В качестве

газа-носителя для лабораторных исследований использовался азот как один из наиболее распространённых газов. В процессе исследований были выбраны наиболее подходящие из исследованных параметры осаждения электролитов для ТОТЭ диаметром 21 мм и размером 50×50 мм (см. глава 3), выбранные параметры осаждения представлены в параграфе 3.4 (таблица 3.1 – 3.2). Элементы со сформированными АД-методом электролитными слоями на анодных подложках обжигали в воздушной атмосфере в печи Nabertherm HTCT 01/16 C450.

Изготовление катода для анод-поддерживаемых ТОТЭ.

Для всех образцов анод-поддерживаемых ТОТЭ изготовление катода проводилось с помощью метода трафаретной печати с использованием ручного трафаретного принтера либо полуавтоматической установки трафаретной печати EKRA E2 (Asys Group, Германия). Для изготовления катода анод-поддерживаемых ТОТЭ использовались электродные пасты четырех составов: LSM/10Sc1CeSZ (60/40 масс.%), LSCF, LSCF/GDC (50/50 масс.%) или LSC. Для LSM/10Sc1CeSZ, LSM был синтезирован глицин-нитратным методом и смешан с 10Sc1CeSZ (DKKK, Япония) с использованием коммерческого связующего HERAEUS V-006 (Heraeus Holding GmbH, Германия). Для двухслойного катода LSCF/GDC (функциональный слой) + LSCF (токоёмный слой) использовалась коммерческая паста LSCF (KCeraCell, Корея), в которую вмешивался анионный проводник GDC (KCeraCell, Корея). Для LSC катода использовалась коммерческая паста производства KCeraCell, Корея.

Сушка катодов проводилась при комнатной температуре в течение 1 часа, затем в сушильном шкафу при температуре 80 °C в течение 1 часа. Спекание катодов в случае LSM/10Sc1CeSZ и LSCF/GDC+LSCF проводилось в высокотемпературной печи Nabertherm HTCT 01/16 C450 при температурах 1100 °C и 1000 °C, соответственно. В случае LSC спекание проводилось *in-situ*, то есть в условиях разделенных газовых пространств, в испытательном стенде

непосредственно перед проведением электрохимических измерений, при температуре 950 °С.

Для образцов диаметром 21 мм диаметр катода составлял 15 мм, для образцов размером 50×50 мм размер катода составлял 40×40 мм.

2.2.2 Изготовление металл-поддерживаемых ТОТЭ

В рамках выполнения диссертационной работы была предложена и реализована последовательность технологических этапов, позволяющая изготовить твердооксидный топливный элемент металл-поддерживаемой конструкции.

Изготовление пористых металлических подложек.

В качестве несущей основы при изготовлении металл-поддерживаемых ТОТЭ использовались пористые металлические подложки размером от 23 мм до 25×50 мм и толщиной от 0,3 до 1,5 мм. Для изготовления пористых металлических подложек использовались два метода:

- Метод одноосного прессования;
- Метод формирования в керамической форме.

Изготовление металлических подложек методом одноосного прессования.

Изготовление пористых металлических подложек проводилось с помощью одноосного прессования порошка металла Х17Н2 (АО «Полема», Россия) (рисунок 2.13) с использованием пресса ПЛГ-20 (ЛабТулс, Россия) (Рисунок 2.14). Металлические пористые подложки должны обладать развитой магистральной пористостью. Размер пор по порядку величины будет соответствовать размеру частиц порошка. С другой стороны, рельеф поверхности подложек также будет зависеть от размера частиц порошка, и, таким образом, результирующая толщина

анодного слоя для полного закрытия поверхности подложки будет сопоставима с размером исходных частиц порошка подложки. Из рисунка 2.13 видно, что фракционный состав исходного порошка X17H2 включает частицы размером около 100 мкм. Использование подложек, сформированных из частиц данного размера, потребует для равномерного закрытия поверхности осаждения анода толщиной до 100 мкм, такая толщина является излишней. С помощью грохота ANALYSETTE 3 PRO (Fritsch GmbH, Германия) была отобрана фракция порошка ≤ 20 мкм (20-), из которой в дальнейшем проводилось прессование.

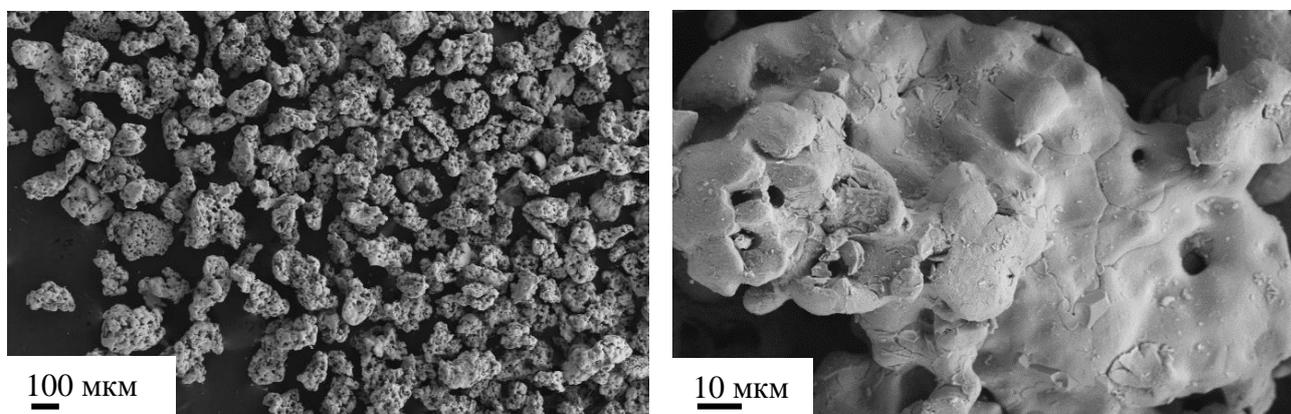


Рисунок 2.13 – СЭМ-изображения порошка X17H2 до просеивания при различных увеличениях.



Рисунок 2.14 – Лабораторный гидравлический пресс (слева) и цилиндрическая пресс-форма (справа).

Изготовление образцов проводилось с помощью пресс-формы диаметром 23 мм, толщина образцов варьировалась в диапазоне 0,8 – 1,5 мм, прикладываемые давления 40 – 60 МПа. Сформированные из металлического порошка методом прессования диски помещались в вакуумную печь СНВЭ 1.3.1./16 (Термокерамика, Россия), где проводилось спекание подложек в вакууме 10^{-5} Торр по следующему температурному режиму:

- нагрев до 1200 °С со скоростью 300 °С/час;
- выдержка при 1200 °С в течение 1,5 часов;
- спуск до 900 °С со скоростью 300 °С/час;
- свободное остывание до комнатной температуры.

На рисунке 2.15 представлены СЭМ-изображения поверхности и сечения сформированной металлической подложки диаметром 23 мм. Толщина подложки составляла около 1 мм. Подложка характеризуется развитой системой пор со средним размером 5–10 мкм с хорошо спеченными границами между отдельными зернами. Фотографии сформированных подложек диаметром 23 мм представлены на рисунке 2.16. Пористость данных подложек, определенная по методу взвешивания, составляет около 30 %.

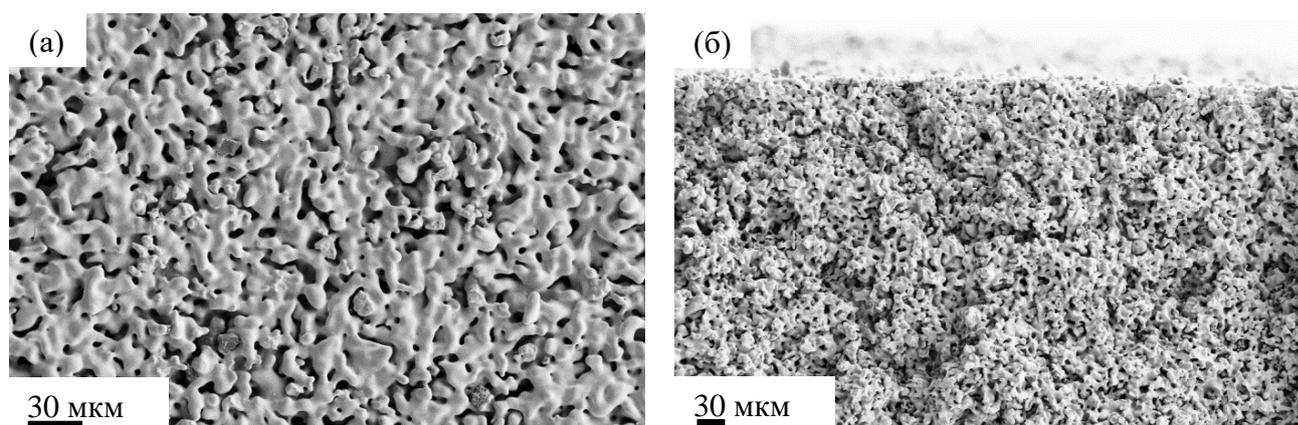


Рисунок 2.15 СЭМ-изображения поверхности (а) и сечения (б) металлической пористой подложки диаметром 23 мм.



Рисунок 2.16 – Серия подложек из металла марки X17H2, сформированных методом одноосного прессования и отожженных в вакууме.

Изготовление металлических подложек методом формования в керамической форме.

Для целей повышения производительности и снижения толщины изготавливаемых металлических подложек, в рамках данной работы была разработана методика формования пористых металлических подложек с помощью керамических форм (Рисунок 2.17). Керамические формы включают рамку и площадку. Высота рамки больше высоты площадки на требуемую толщину подложки. Формы из оксида алюминия были изготовлены с помощью 3D принтера CERAMAKER-900H, способного печатать керамические изделия (ЗАО «ИЦ «Бирюч», Россия). Формирование подложек производится путем засыпания металлического порошка на площадку, помещенную в рамку, и выравнивания порошка шпателем под уровень рамки. После выравнивания порошка под уровень рамки рамка удаляется. Следует отметить, что порошок, засыпанный в матрицу, не подвергается прессованию.

Для изготовления методом формования использовался порошок AISI430L (New Huarui Group Limited, Китай) (рисунок 2.18). Результаты EDX анализа порошка представлены в таблице 2.2. Данный порошок характеризуется формой частиц близкой к сфере, что является благоприятным с точки зрения снижения

извилистости и длины каналов, а значит понижения гидравлического сопротивления подложки. Также как и при одноосном прессовании, для обеспечения требуемого размера пор было проведено разделение порошка на фракции с помощью грохота ANALYSETTE 3 PRO (Fritsch GmbH, Германия). В данном случае использовалась фракция порошка с размером ≤ 50 мкм (50-).

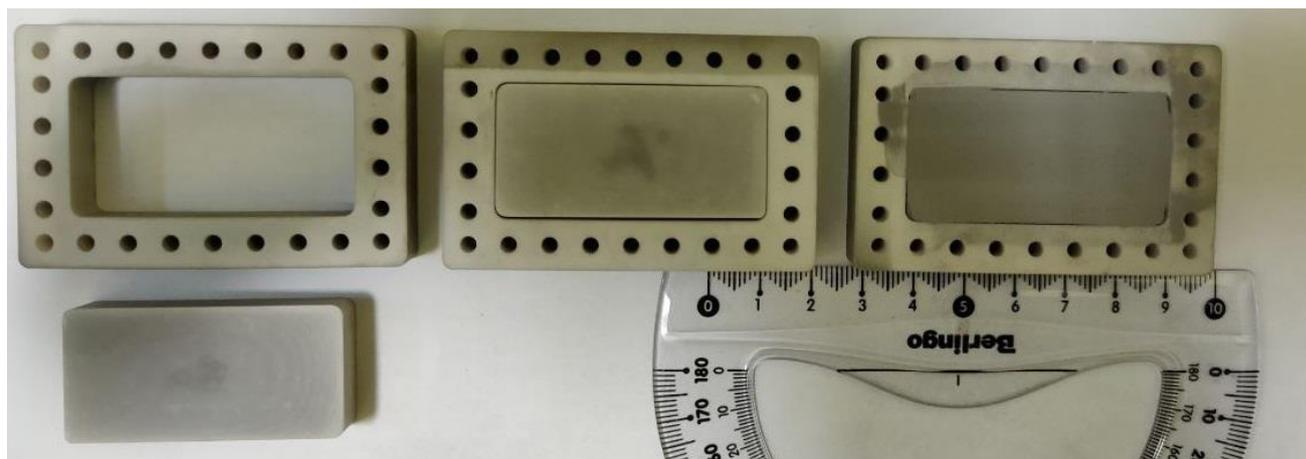


Рисунок 2.17 – Фотография керамических форм в разобранном (слева), собранном видах без (по центру) и с засыпанным (справа) металлическим порошком.

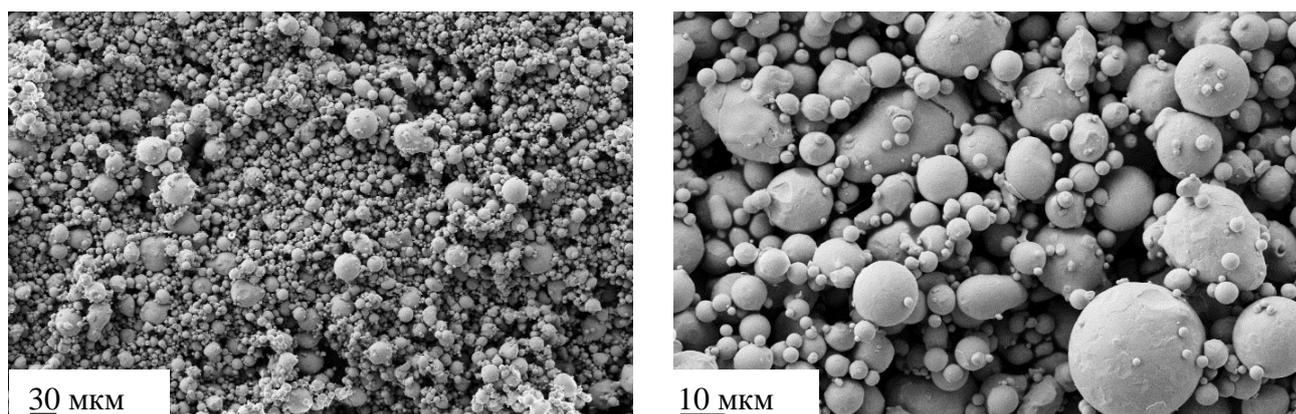


Рисунок 2.18 – СЭМ-изображения порошка AISI 430L до просеивания при различных увеличениях.

Сформированный на керамической площадке порошок помещается в вакуумную печь СНВЭ 1.3.1./16 (Термокерамика, Россия) для спекания. Режим спекания был

аналогичен режиму спекания при одноосном прессовании, за исключением максимальной температуры выдержки, составлявшей 1100 °С в случае изготовления подложки методом формования в керамической форме.

На рисунке 2.19 представлено СЭМ-изображение сечения и поверхности изготовленных пористых металлических подложек. Фотография серии подложек после спекания представлена на рисунке 2.20.

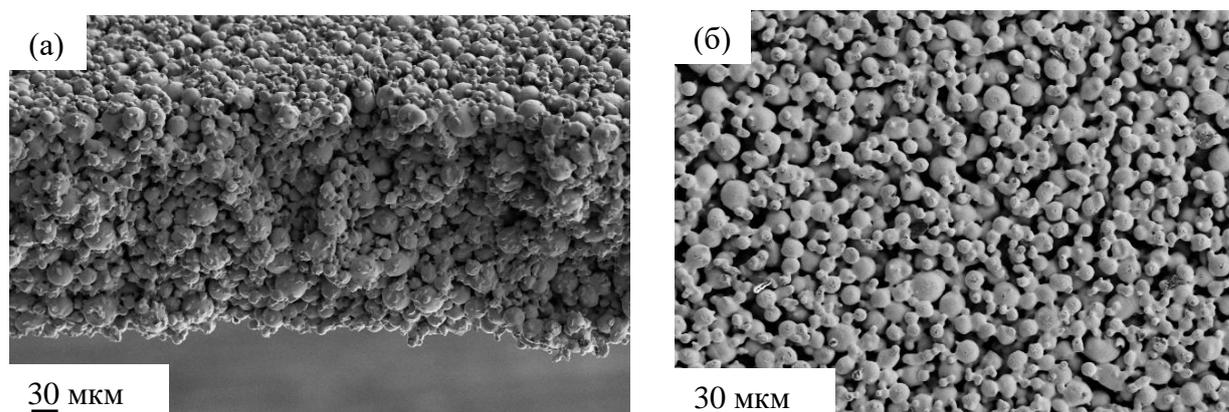


Рисунок 2.19 – СЭМ-изображение сечения (а) и поверхности (б) металлической подложки размером 25×50 мм.

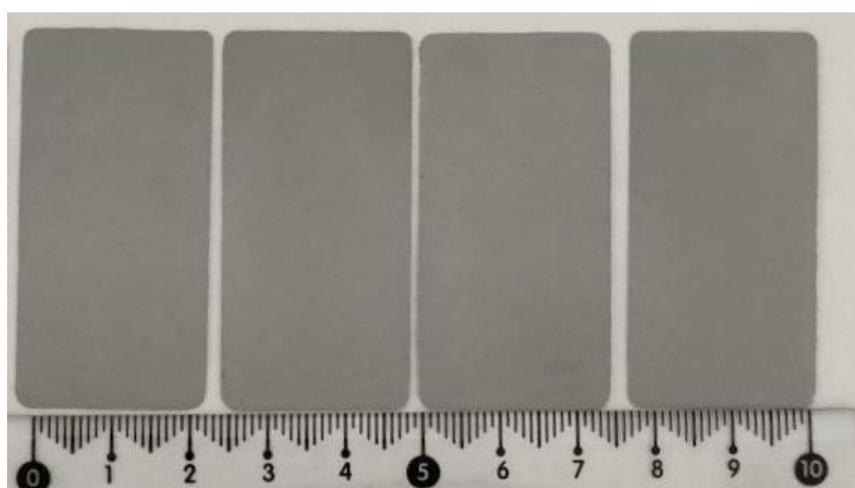


Рисунок 2.20 – Фотография серии металлических подложек размером 25×50 мм, изготовленных методом формования в керамической форме.

Как видно из рисунка 2.19(а), толщина сформированной положки составляет около 0,3 мм, размер пор находится в диапазоне 5 – 30 мкм. Процент пористости, определенный методом взвешивания, составляет около 40 – 50 %.

В некоторых случаях подложки покрывались слоем Ni методом электроосаждения [69].

При изготовлении образцов ТОТЭ, диски диаметром 23 мм вырезались из сформированных подложек размером 25×50 мм с помощью лазерного маркера МиниМаркер 2 - М50 («Лазерный центр», Россия).

Изготовление анодного слоя методом АД.

Для изготовления анодного слоя металл-поддерживаемых ТОТЭ методом АД использовались три типа композита: NiO/10Sc1YSZ (63/37 масс.%), Ni/10Sc1YSZ (50/50 масс.%) и Ni/GDC (50/50 масс.%) (см. параграф 2.1.2).

В процессе исследований осаждения анодного слоя использовались две установки АД. На рисунках 2.10–2.11 представлены характеристики насосных групп использованных установок.

Как будет показано в главе 3 принципиальным условием отсутствия трещин в осажденном слое после спекания является равномерность плотности слоя. При осаждении анодного функционального слоя частицы порошка должны претерпевать равномерное дробление до составляющих их кристаллитов, что является сложно осуществимым особенно для частиц керамического порошка, осаждаемых на рельефный металл. Кроме того, необходимо избегать излишней плотности сформированного слоя, в связи с чем порошок анионного проводника анода во всех случаях представлял собой агломерированные частицы низкой плотности размером менее 100 нм.

Изготовление порошка анодного композита проводилось путем смешивания порошков анион и электропроводящих фаз в пластиковом контейнере с использованием шаров из диоксида циркония диаметром 10 мм с помощью

лабораторной валковой мельницы МШЛ-1 (ООО «ПРОМСТРОЙМАШ», Россия) (угловая скорость вращения 60 об./мин в течение 48 часов).

В процессе исследований, работы проводились в диапазоне давлений в камере осаждения 0,5 – 6 Торр, в диапазоне давлений перед соплом 0,3 – 5 бар. Расстояние от сопла до подложки варьировалось в пределах 1 – 10 мм. Угол наклона сопла составлял 90°. Скорость перемещения держателя подложки 0,5 – 5 мм/с. Загрузка порошка подбиралась исходя из требуемой толщины осаждаемой пленки. Размер и геометрия области осаждения выбирались исходя из размера образца и размера следа осаждения с учетом минимизации влияния граничных эффектов. В качестве газа-носителя для лабораторных исследований использовался азот как один из наиболее распространенных газов.

В параграфе 4.5 (таблица 4.3 – 4.4) представлены определенные в процессе исследования подходящие параметры осаждения композитов Ni/10Sc1YSZ и Ni/GDC.

В некоторых случаях элементы с осажденным анодным слоем на пористых металлических подложках подвергались обжигу в вакуумной печи СНВЭ 1.3.1./16 (Термокерамика, Россия) в вакууме 10^{-5} Торр по температурному графику:

- нагрев до T_1 (зависит от конкретного режима) со скоростью 200 °С/час;
- выдержка при T_1 в течение 1 часа;
- спуск до 700 °С со скоростью 200 °С/час;
- свободное остывание до комнатной температуры.

Изготовление электролитной мембраны методом магнетронного напыления.

Для металл-поддерживаемых ТОТЭ изготовление электролитной мембраны проводилось с помощью метода магнетронного напыления в Институте сильноточной электроники СО РАН. Для данных целей магнетронное напыление

было выбрано как отработанная методика изготовления электролитных мембран ТОТЭ, позволяющая получать газоплотные керамические пленки толщиной до нескольких микрон без требования обязательной высокотемпературной обработки в окислительной атмосфере. Химической очистке поверхность образцов не подвергалась. Вакуумная камера откачивалась до остаточного давления 5×10^{-5} Торр. Для повышения адгезии слоя электролита перед его нанесением образцы нагревались в вакуумной камере до температуры 300 °С, а затем проводилась их обработка пучком ионов Ar, генерируемым ионным источником с замкнутым дрейфом электронов. Длительность ионной очистки составляла 20 мин при напряжении разряда 1,5 кВ, токе 25-30 мА, давлении Ar 1×10^{-3} Торр. После ионной очистки проводилось напыление слоя GDC путем распыления металлической $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}$ мишени диаметром 100 мм (ООО «Гирмет», Россия) в атмосфере Ar и O_2 . Мощность разряда составляла 500 Вт, суммарное давление в камере равнялось $4,5 \times 10^{-3}$ Торр. Расходы аргона и кислорода равнялись 100 и 50 мл/мин, соответственно. В этих условиях магнетрон работал в «оксидном» (отравленном) режиме распыления, для которого характерны небольшие скорости осаждения, но полученная пленка имеет химический состав, близкий к стехиометрическому по кислороду. Расстояние от магнетрона до подложки составляло 95 мм, время напыления – 5 часов. Более подробно с осаждением электролитов, представленных в данной работе, можно ознакомиться в публикации [70].

Изготовление катода для металл-поддерживаемых ТОТЭ.

Для образцов металл-поддерживаемых ТОТЭ изготовление катода проводилось с помощью метода трафаретной печати с помощью ручного принтера трафаретной печати с использованием трафаретных сеток. Во всех случаях использовалась коммерчески доступная электродная паста LSC (KCeraCell, Корея). Сушка катода проводилась при комнатной температуре в течение 1 часа, затем в сушильном шкафу при температуре 80 °С в течение 1 часа.

Спекание катода проводилось *in-situ*, то есть в условиях разделенных газовых пространств в стенде для проведения электрохимических измерений при различных температурах.

Изготовление сборки металл-поддерживаемых ТОТЭ.

Для раскрытия потенциала металл-поддерживаемых ТОТЭ с анодом, осажденным методом AD, была изготовлена монополярная сборка из двух МЭБ металл-поддерживаемых ТОТЭ размером 20×20 мм (далее Сборка). Для изготовления Сборки предварительно были разработаны конструкция и 3-D модели деталей Сборки, на основании которых проводилась подготовка чертежей и изготовление деталей Сборки. 3-D модель разработанной Сборки представлена на рисунке 2.21.

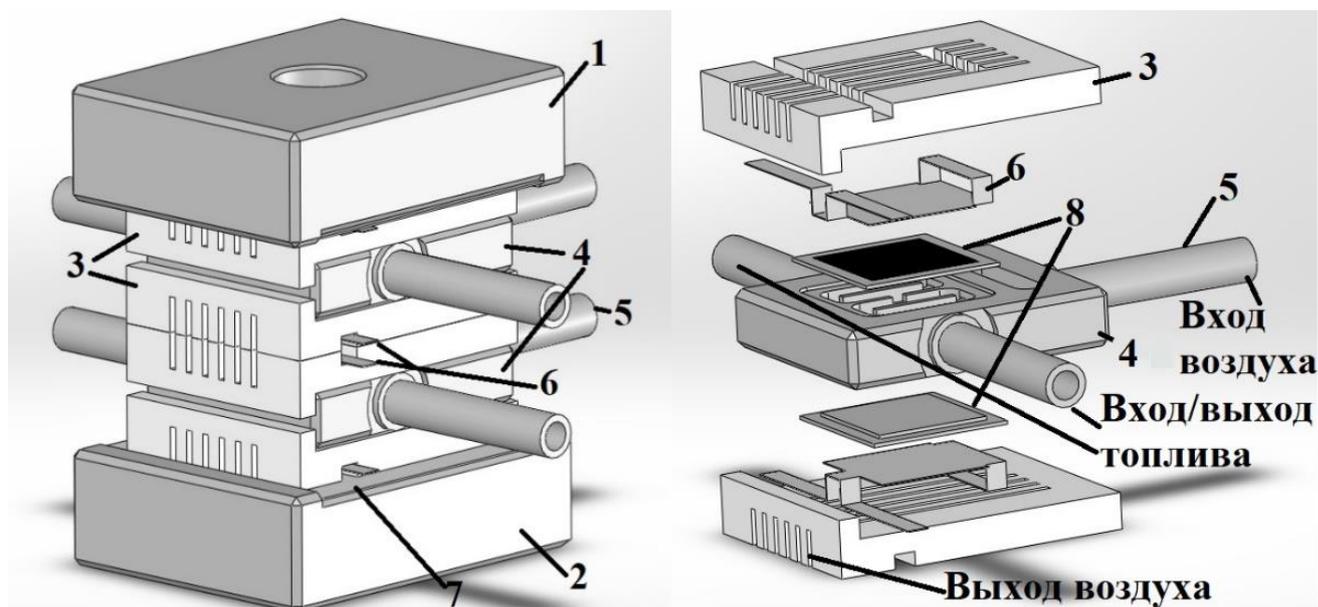


Рисунок 2.21 – 3-D модель сборки ТОТЭ металл-поддерживаемой конструкции (1 – давящая пластина, 2 – опорная пластина, 3 – керамические разделители, 4 – монополярная пластина, 5 – трубы, 6 – катодная сетка, 7 – изолирующая прокладка, 8 – МЭБ ТОТЭ.).

Сборка включает в себя следующие основные элементы: опорная (1) и давящая (2) пластины, керамические разделители (3), монополярные пластины (4), МЭБ ТОТЭ (8), катодная токосъемная сетка (6), изолирующие прокладки (7) и подводящий топливо и окислитель трубы (5). В представленной конструкции отдельные металл-поддерживаемые ТОТЭ объединяются попарно в сборке методом лазерной сварки с металлической монополярной пластиной. Такой подход позволяет объединить МЭБ ТОТЭ по анодному потенциалу и загерметизировать топливное газовое пространство потенциально без использования стекольных или компрессионных герметиков, что позволяет повысить надежность Сборки. Сварка производилась с помощью лазерной сварки с использованием системы лазерной сварки «С-4» (ООО ЦНИИ ЛОТ, Россия). Сваривание пористой металлической подложки с монополярной пластиной проводилось внахлест. Каждый сварной шов состоял из нескольких сварных линий, при этом чем дальше находилась сварная линия от центра подложки, тем с большей мощностью проводилась сварка. Лазерные следы от единичных импульсов перекрывались на 70-80 %.

Подача и отвод топливной смеси производится по металлическим трубам, присоединяемым методом аргоновой сварки к монополярной пластине. Формирование МЭБ для Сборки происходит в следующей последовательности: вырезание с помощью лазера металлической подложки требуемой формы, сварка металлической подложки с монополярной пластиной, напыление анодного слоя на подложку, вакуумный обжиг анодного слоя (опционально), осаждение электролита на анод методом магнетронного напыления, нанесение катода методом трафаретной печати. Окончательное формирование структуры слоев МЭБ ТОТЭ может проводиться как в процессе вывода сборки на рабочий режим (*in-situ* спекание в условиях разделенных атмосфер), так и вне Сборки.

Пористые металлические подложки размером 25×50 мм изготавливались методом формования в керамической форме из порошка AISI430L с последующим вакуумным обжигом при температуре 1100 °С. Подложки

покрывались слоем Ni методом электродиффузии. На рисунке 2.22 представлены изображения шлифов сечений подложек после покрытия Ni. Фотография монополярной пластины с вваренным металлическим опорным слоем и изображение сварного шва, полученное с помощью оптического микроскопа, представлены на рисунке 2.23.

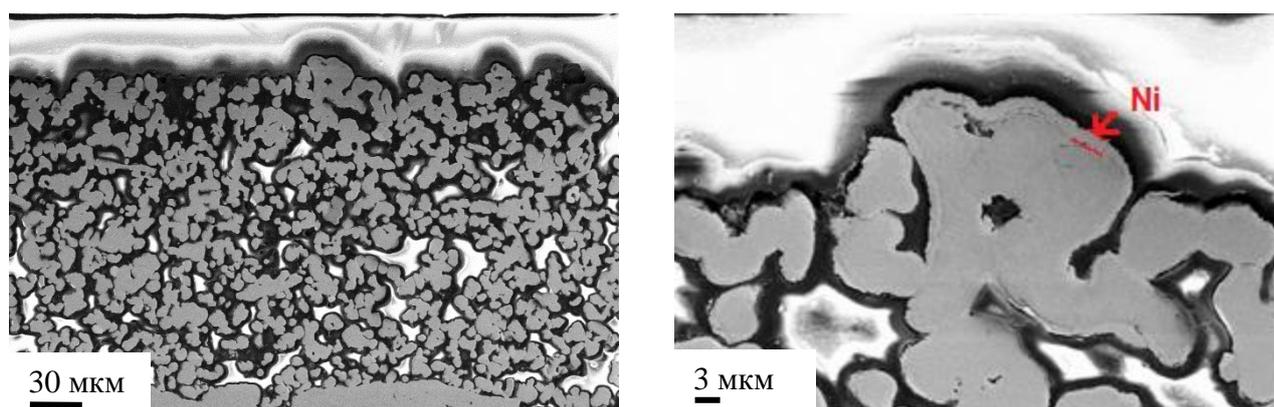


Рисунок 2.22 – СЭМ-изображения шлифов сечения металлических подложек после покрытия слоем Ni.

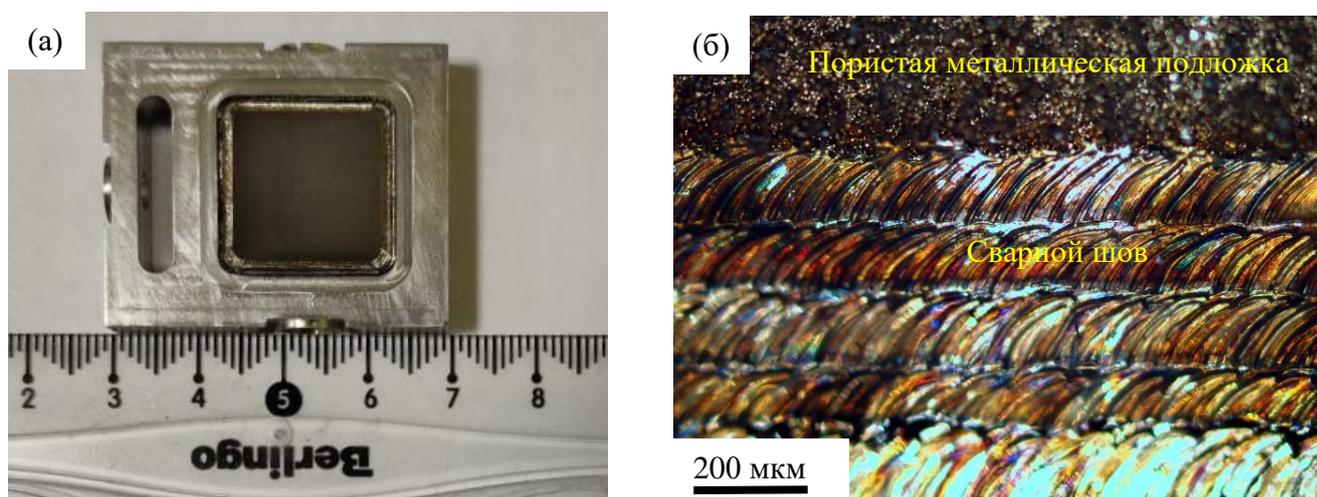


Рисунок 2.23 – Фотография монополярной пластины с вваренной пористой металлической подложкой (а) и изображение сварного шва, полученное с помощью оптического микроскопа (б).

Осаждение анодного слоя проводилось на предварительно сваренные в монополярные пластины пористые металлические подложки размером 20×20 мм. После завершения процесса осаждения на одну сторону монополярной пластины, пластину переворачивали и повторяли процедуру осаждения анодного слоя на подложку, сваренную с обратной стороны монополярной пластины. После изготовления серии образцов, часть из них была подвергнута вакуумному обжигу при температуре 1000 °С. На рисунке 2.24 представлены фотографии монополярных пластин с сваренными пористыми металлическими подложками и с осажденным анодным слоем с термической обработкой в вакууме (слева) и без термической обработки в вакууме (справа). Параметры осаждения анодного слоя Ni/GDC указаны в параграфе 4.5 (таблица 4.4).

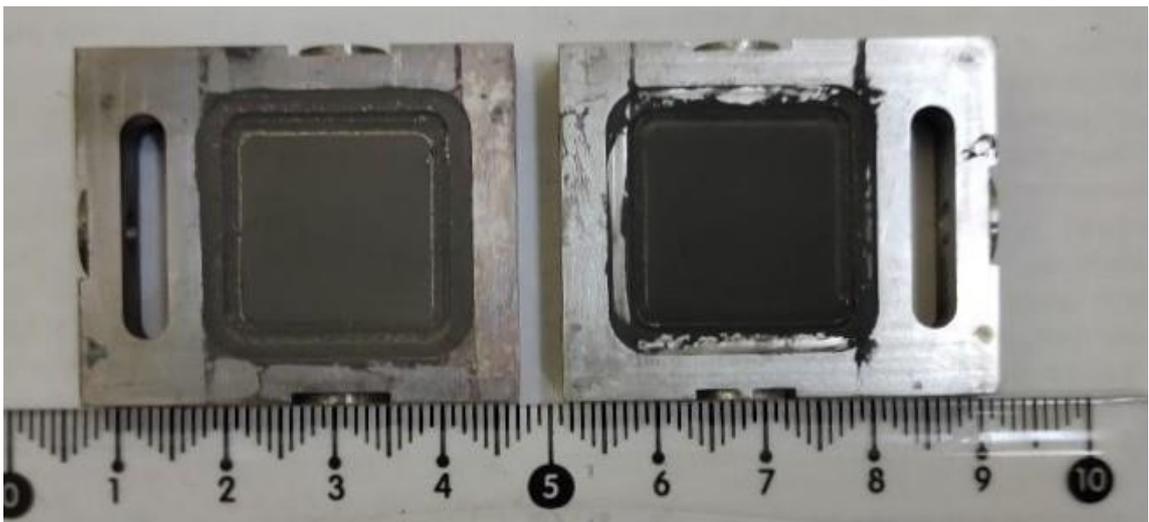


Рисунок 2.24 – Фотография монополярных пластин с сваренными пористыми металлическими подложками и с осажденным анодным слоем с термической обработкой в вакууме (слева) и без термической обработки в вакууме (справа).

Осаждение слоя электролита производилось с помощью метода магнетронного напыления. Фотографии монополярных пластин с МЭБ с осажденным электролитным слоем методом магнетронного напыления представлены на рисунке 2.25.

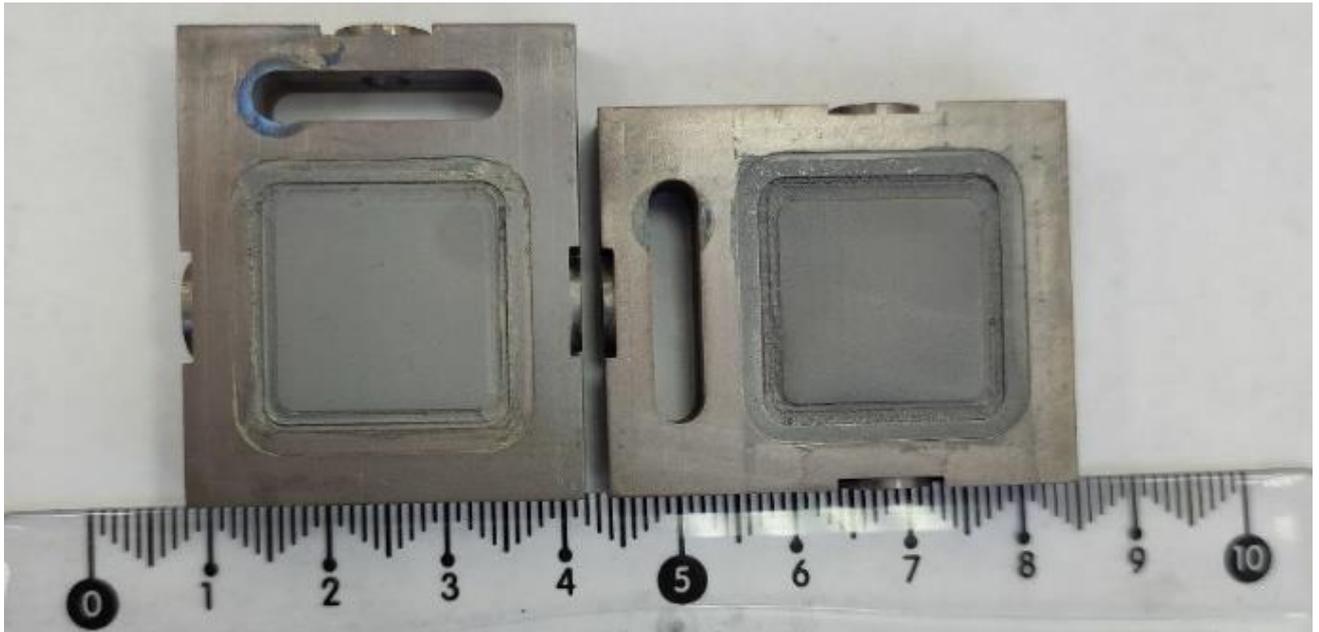


Рисунок 2.25 – Фотография монополярных пластин с нанесенным анодным и электролитным слоями.

Процесс монтажа сборки металл-поддерживаемых ТОТЭ с монополярной коммутацией включает в себя следующие последовательные шаги:

1. установка опорной пластины на постамент в горячей зоне испытательного стенда (Рисунок 2.26а);
2. установка изолирующей прокладки (флогопит) в паз опорной пластины (Рисунок 2.26б);
3. установка нижнего керамического разделителя в сборе с катодным токосъемным элементом на изолирующую прокладку (Рисунок 2.26в);
4. нанесение LSC катода на поверхность ТОТЭ с опорными металлическими слоями (14×14 мм, площадь катодного электрода сборки – 3,92 см²), нанесение стекольного герметика по периметру сварного шва;
5. установка монополярной пластины с приваренными трубопроводами на нижний керамический разделитель (Рисунок 2.26г);
6. установка верхнего керамического разделителя в сборе с катодным токосъемным элементом (платиновая сетка) на монополярную пластину (Рисунок 2.26д);

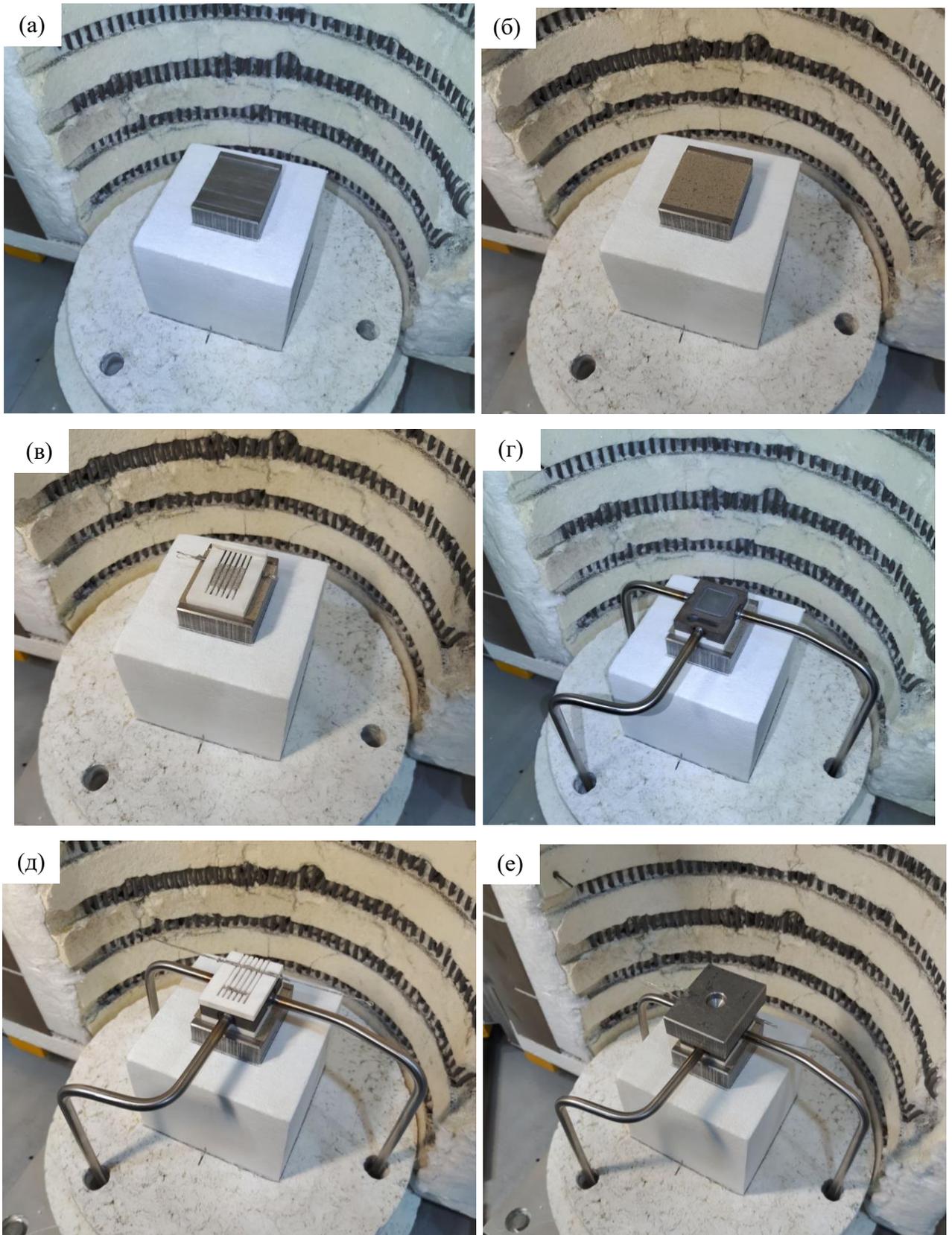


Рисунок 2.26 – Процесс монтажа сборки металл-поддерживаемых ТОТЭ.

7. установка давящей пластины с подклеенной изолирующей прокладкой (флогопит) на верхний керамический разделитель (Рисунок 2.26е);
8. установка системы передачи сдвигающего усилия – 10 кг;
9. установка и присоединение катодных электрических вводов;
10. закрытие горячей зоны испытательного стенда.

После завершения процедуры монтажа сборки к электрическим выводам подключались измерительные провода. В роли анодных токовых и потенциальных вводов выступали газоподводящие трубы. Измерения осуществлялись по четырехпроводной схеме. Следует отметить, что использование Pt сетки было связано с техническими особенностями токосъема со стороны катода при монополярной конструкции сборки.

Фотографии Сборки перед испытаниями представлены на рисунке 2.27.

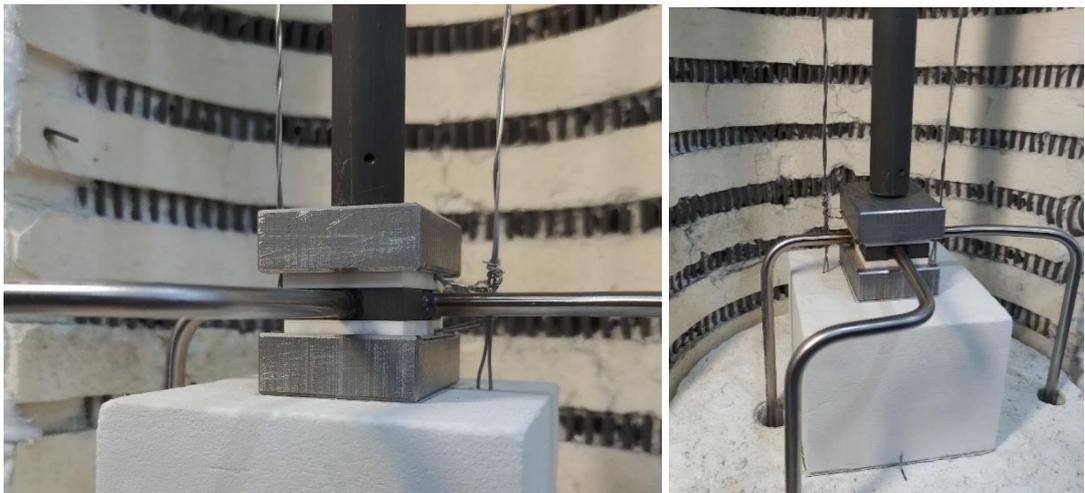


Рисунок 2.27 – Фотографии сборки из 2-х металл-поддерживаемых ТОТЭ.

2.3 Методики исследования образцов

2.3.1 Сканирующая электронная микроскопия

Для исследования микроструктуры порошков и элементов ТОТЭ использовался метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Принцип действия метода основан на облучении сфокусированным пучком электронов исследуемого образца и детектировании отклика образца в виде электронов различного происхождения и рентгеновского излучения [71]. Исследование образцов проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа (Zeiss Supra 50 VP), снабженного модулем энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), позволяющим регистрировать характеристическое рентгеновское излучение, предоставляющее информацию о качественном элементном составе отдельных областей образца. Ускоряющее напряжение от 100 В до 30 кВ, увеличение от 20 до 900000 раз. Микроскоп оснащен детектором вторичных и отраженных электронов. Порядок величины характерного размера области получения информации из образца для вторичных электронов составляет 10 нм, для отраженных электронов 1 – 2 мкм, для рентгеновского излучения 2 – 5 мкм [72].

2.3.2 Оптическая микроскопия

Для экспресс-контроля процесса изготовления образцов использовался метод оптической микроскопии. Для оптической микроскопии использовался микроскоп Olympus VX51, Япония. Микроскоп обладает возможностью регистрации как светлопольных, так и темнопольных изображений.

2.3.3 Электрохимические измерения

Для проведения электрохимических исследований использовался испытательный стенд, разработанный и изготовленный в ИФТТ РАН. Стенд включает в себя высокотемпературную часть, состоящую из печи с организованным газораспределением и контролем температуры; измерительную ячейку ТОТЭ, расположенную в печи; комплекс проведения электрохимических измерений на основе потенциостата-гальваностата с измерителем импеданса; газоподающий комплекс, включающий в себя баллоны со сжатыми газами, распределительные трубки с запорно-регулирующей арматурой и систему регулирования потоков на базе цифровых регуляторов расхода газа (Bronkhorst, Нидерланды).

Измерительная ячейка ТОТЭ объединяет в себе функции распределения газов отдельно по анодному и катодному электроду ТОТЭ и функции организации электрических контактов, кроме того, в конструкции измерительной ячейки предусмотрена термопара типа хромель-алюмель. На рисунке 2.28 представлена 3-D модель измерительной ячейки с указанием составляющих элементов.

Газоподающий комплекс позволяет подавать на измерительную ячейку потоки азота, водорода, кислорода и регулировать их расходы в диапазоне от 0,04 до 2 нл/мин. В процессе электрохимических испытаний МЭБ ТОТЭ (1) помещается анодным электродом на никелевую сетку (2) и укладывается в выборку анодной металлической пластины (3), в которой присутствуют подводящие и газораспределительные каналы. Анодная пластина укладывается через анодную герметизирующую компрессионную непроводящую прокладку (4) на анодный газораспределительный блок (5), в котором организованы подводящие и отводящие газ каналы, прокладка (4) разделяет в пространстве вход и выход газа. На анодную пластину с захватом периферийной части МЭБ ТОТЭ, на которой отсутствует катод, укладывается центральная герметизирующая

компрессионная прокладка (6), отделяющая анодные и катодные газовые пространства. Сверху на прокладку укладывается катодная металлическая пластина (7), ребра катодной пластины, формирующие газовые каналы, прижимаются к катоду МЭБ ТОТЭ. Поверх катодной пластины укладывается катодная герметизирующая компрессионная прокладка (8) и катодный газораспределительный блок (9).

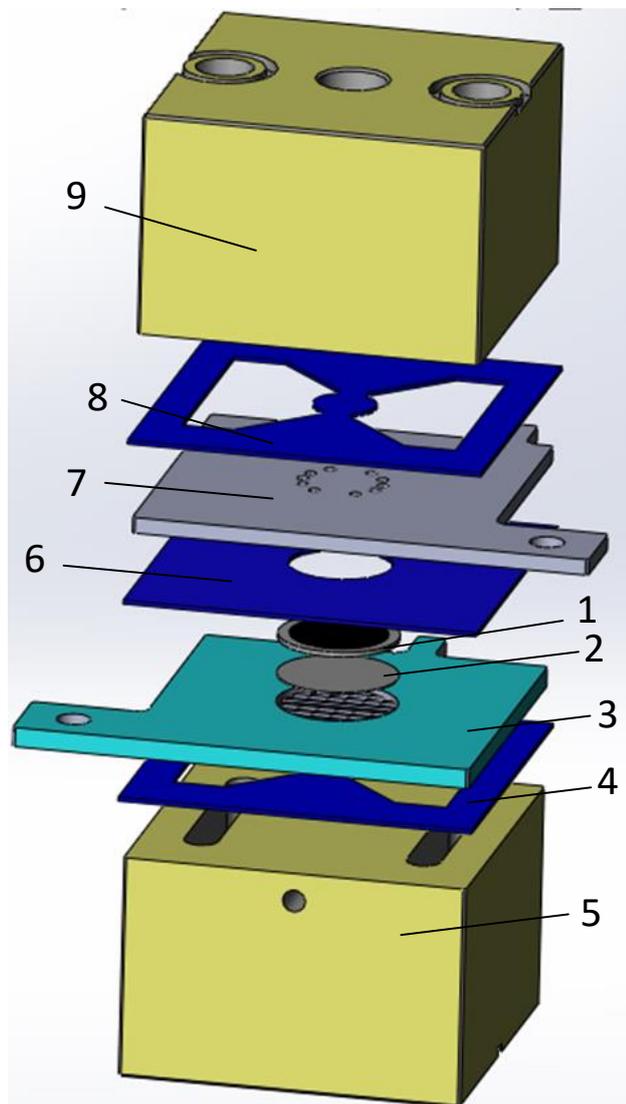


Рисунок 2.28 – 3-D модель измерительной ячейки. 1 – МЭБ ТОТЭ, 2 – никелевая сетка, 3 – анодная пластина, 4 – анодная герметизирующая прокладка, 5 – анодный газораспределительный блок, 6 – центральная герметизирующая прокладка, 7 – катодная пластина, 8 – катодная герметизирующая прокладка, 9 – катодный газораспределительный блок.

Сверху катодного газораспределительного блока организована выборка для передачи сдвливающего усилия, необходимого для газовой герметизации и лучшего электрического контакта. К катодным и анодным пластинам присоединяются токовые и потенциальные провода, то есть организуется четырехконтактный способ измерения. Измерительная ячейка ТОТЭ размещается в печи. Температуры проведения электрохимических измерений и доведения МЭБ до рабочего состояния находятся в диапазоне от 500 °С до 1000 °С. Электрохимические исследования включали в себя измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ), спектров импеданса и хронопотенциометрию. Измерения проводились с помощью потенциостата/гальваностата Autolab PGSTAT302N с модулем FRA32M (Metrohm, Швейцария) (данные на рисунках 3.20, 3.21, 3.23, 3.24) или потенциостата/гальваностата Reference 3000 (Gamry, США) (остальные данные). Спектры импеданса были измерены в диапазоне частот от 0,1 Гц до 300 кГц с амплитудой переменного напряжения около 20 мВ.

3 Анод-поддерживаемые ТОТЭ с электролитной мембраной, изготовленной методом аэрозольного осаждения в вакууме (AD)

3.1 Исследование зависимости микроструктуры электролитной мембраны от параметров осаждения и обжига

У анод-поддерживаемых ТОТЭ несущим механическую нагрузку слоем является анод, вследствие чего толщина электролитной мембраны может быть уменьшена до нескольких микрометров. На рисунке 2.8 показана поверхность коммерческой анодной подложки (KSeгаCell, Корея), использованной во всех экспериментах для осаждения электролита для анод-поддерживаемых ТОТЭ методом AD.

3.1.1 Влияние морфологии осаждаемых порошков

Работы по осаждению порошка на подложках диаметром 21 мм проводились с использованием установки №1 (рисунок 2.10). Для осаждения

использовалось круглое сужающееся металлическое сопло с выходным сечением 0,5 мм.

На рисунке 3.1 представлены типичные результаты осаждения порошков №1 – №6 (рисунок 2.2 – 2.4) методом АД. Осаждение порошка №1 не привело к формированию пленки ни при каких параметрах осаждения (Рисунок 3.1а). Возможными причинами данного результата может быть недостаточная кинетическая энергия частиц при ударе о подложку для формирования слоя или слишком высокая плотность тормозящего слоя для агломератов, частиц данной массы. При осаждении порошка №2 (рисунок 3.1б) на поверхности пленки наблюдаются неоднородности в виде не разрушенных агломератов размером более 100 мкм, которые являются макроскопическими дефектами формируемой пленки. При осаждении порошка №3 (рисунок 3.1в) на поверхности результирующей пленки наблюдается меньшее количество макроскопических дефектов по сравнению с пленкой, осажденной из агломератов низкой плотности. Осаждение порошка №4 (рисунок 3.1г) не приводило к росту пленки или каким-либо изменениям подложки, наиболее вероятным объяснением этого является недостаточная кинетическая энергия для дробления поликристаллических частиц порошка 8YSZ, требуемого для формирования пленки. Осаждение порошка №5 (рисунок 3.1д) привело к формированию пленки, содержащей значительно меньшее количество агломератов низкой плотности, чем после осаждения необработанного порошка №2. Количество агломератов, содержащихся в электролите, осажденном из порошка №6 (рисунок 3.1е), визуально увеличилось по сравнению с электролитом, осажденным из необработанного порошка №3. Объяснением данного факта может быть снижение среднего размера агломератов, вследствие чего данные агломераты стали более склонны к повторному агломерированию в системе генерации аэрозоля и аэрозольном тракте.

С целью консолидации осажденных методом АД пленок проводилось их спекание в воздушной атмосфере.

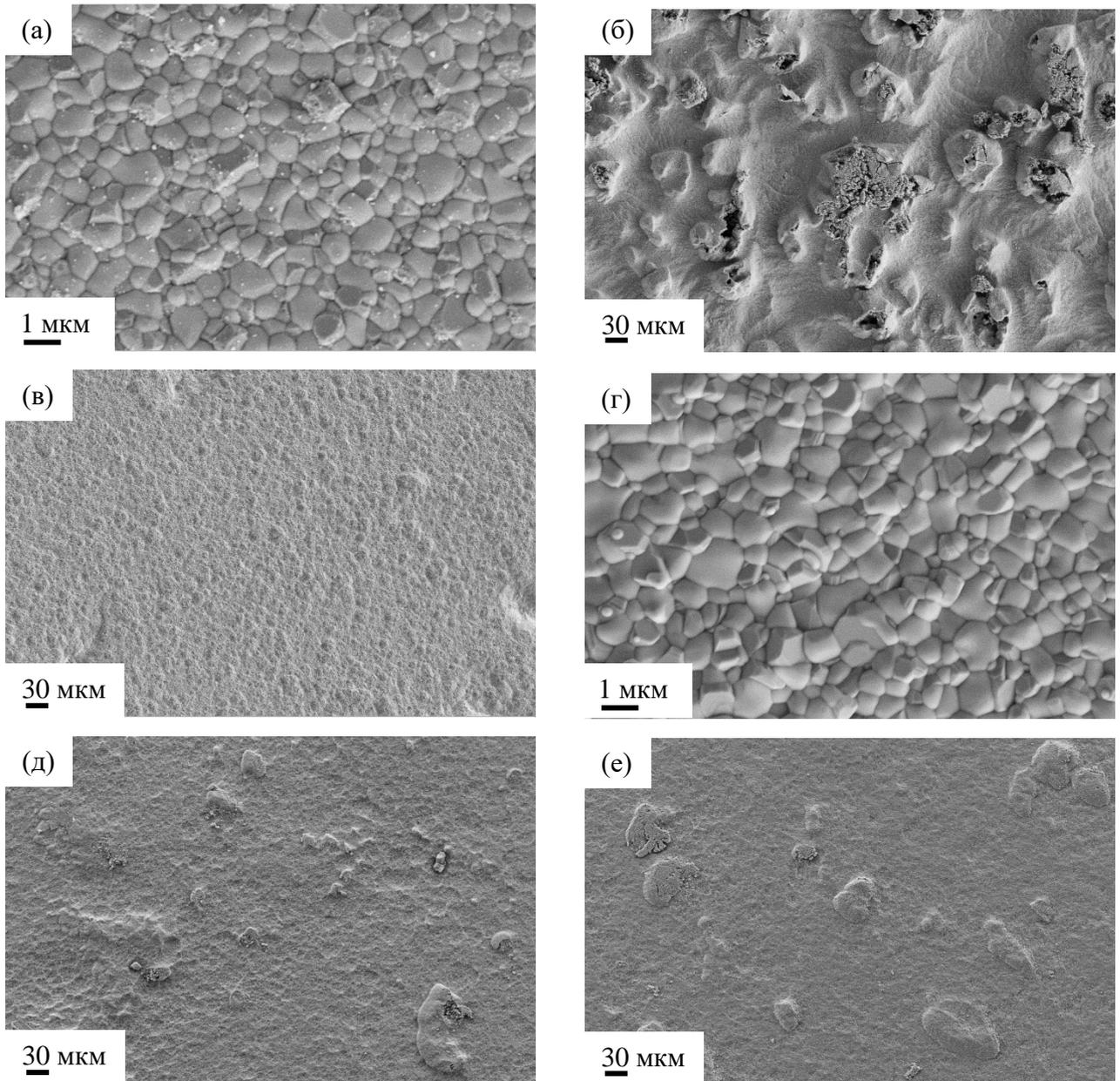


Рисунок 3.1 – СЭМ-изображения поверхности анодной подложки после осаждения порошков №1 – №6 методом АД из сопла 0,5 мм и установкой №1.

На рисунке 3.2 представлены СЭМ-изображения пленок, полученных из двух порошков №5 (рисунок 3.2а) и №3 (рисунок 3.2б), после спекания при температуре 1350 °С. Из рисунка видно, что не разрушенные в процессе осаждения агломераты в случае порошка №5 после спекания приводят к формированию крупных (до 200 мкм) дефектов. Пленка, осажденная из порошка №3, обладает меньшей дефектностью, тем не менее дефекты, которые

присутствуют на поверхности с большой вероятностью будут сквозными для мембран толщиной до 10 мкм.

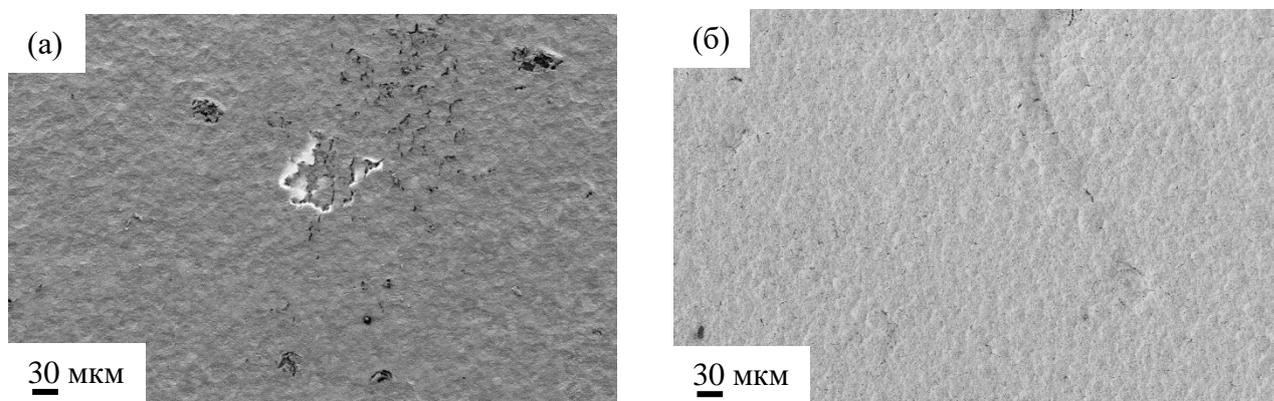


Рисунок 3.2 – Поверхность электролитных пленок, осажденных методом АД из порошков №5 (а) и №3 (б) после спекания при температуре 1350 °С.

3.1.2 Влияние угла осаждения

Одним из возможных решений проблемы агломерированности пленок является осаждение пленок из сопел, направленных на подложки под углом, отличным от 90°. В процессе исследований было обнаружено, что подходящий угол наклона сопла при данных параметрах установки АД и используемых порошках находится в диапазоне от 30 до 60° (90° – перпендикулярное направление сопла относительно подложки). На рисунке 3.3 показаны СЭМ-изображения поверхности электролитов, осажденных из порошков №5 (рисунок 3.3а-б) и №3 (рисунок 3.3в-г) под углом 45°. Из рисунка видно, что на поверхности электролитов отсутствуют не раздробившиеся агломераты размером более 1 мкм, сами пленки состоят из частиц размером менее 100 нм, которые прежде формировали агломераты порошка. Отсутствие агломератов на поверхности осажденных пленок при осаждении под углом 45° может быть объяснено увеличением касательной составляющей скорости газа, что приводит к сдуванию относительно крупных не раздробившихся частиц с поверхности, так

как сила, действующая на частицы, пропорциональна площади нормального к потоку сечения (формула 2). При этом эффективность осаждения пленки и ее максимально достижимая толщина часто снижается по сравнению с осаждением под углом 90° , так как повышается эффект эрозии, вызванный касательными потоками аэрозоля.

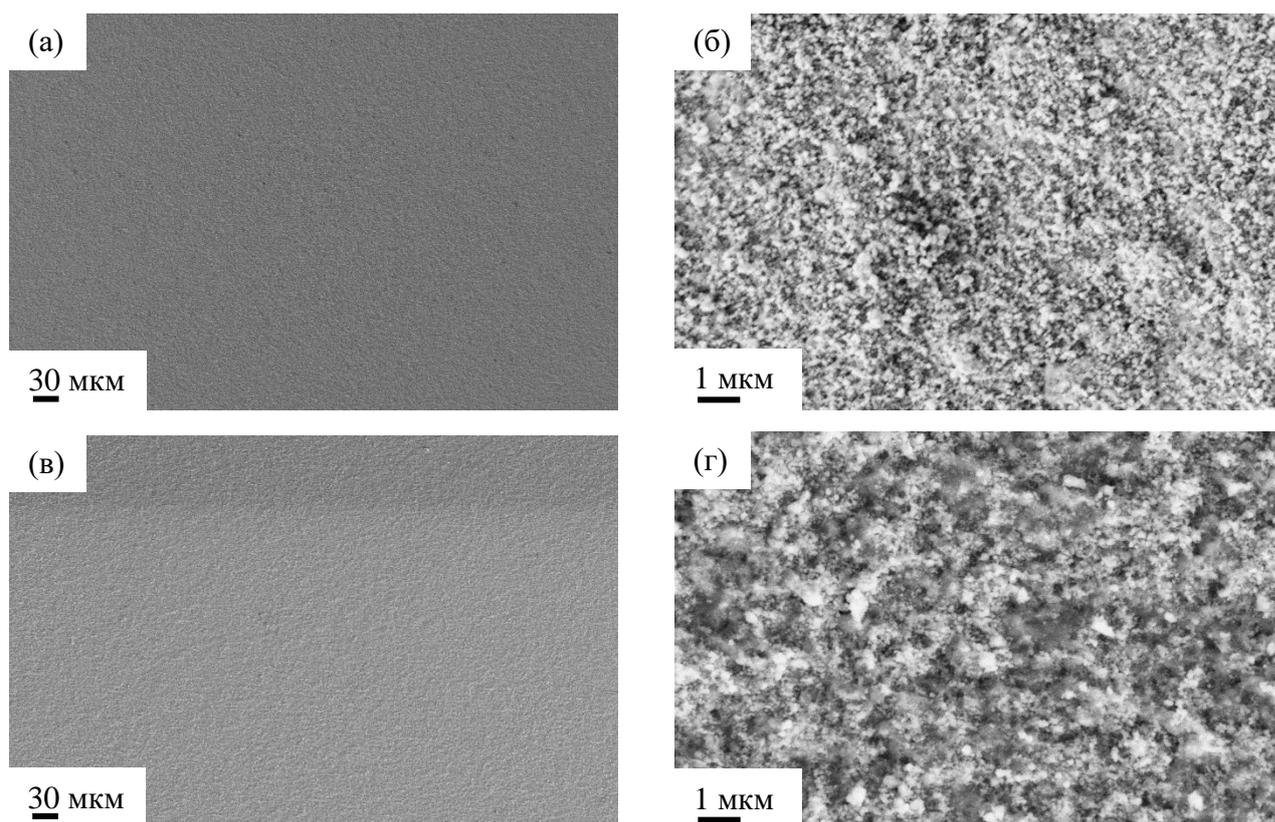


Рисунок 3.3 – СЭМ-изображения поверхности электролитной пленки, осажденной методом АД из порошка №5 (а-б) и №3 (в-г) под углом 45° .

На рисунке 3.4 представлены СЭМ-изображения сечений анодных подложек с осажденным слоем 8YSZ с помощью метода АД под углом 45° из порошков №5 (рисунок 3.4а) и №3 (рисунок 3.4б). Толщина осажденных слоев составляет около $1,5 \text{ мкм} \pm 0,5 \text{ мкм}$. Из изображений видно, что структура мембран обладает субмикронной пористостью и, вероятно, не является газоплотной. На рисунке 3.5 представлены СЭМ-изображения мембран 8YSZ, осажденных

методом АД, порошков №5 (рисунок 3.5а) и №3 (рисунок 3.5б) после спекания при температурах 1300 °С и 1350 °С соответственно.

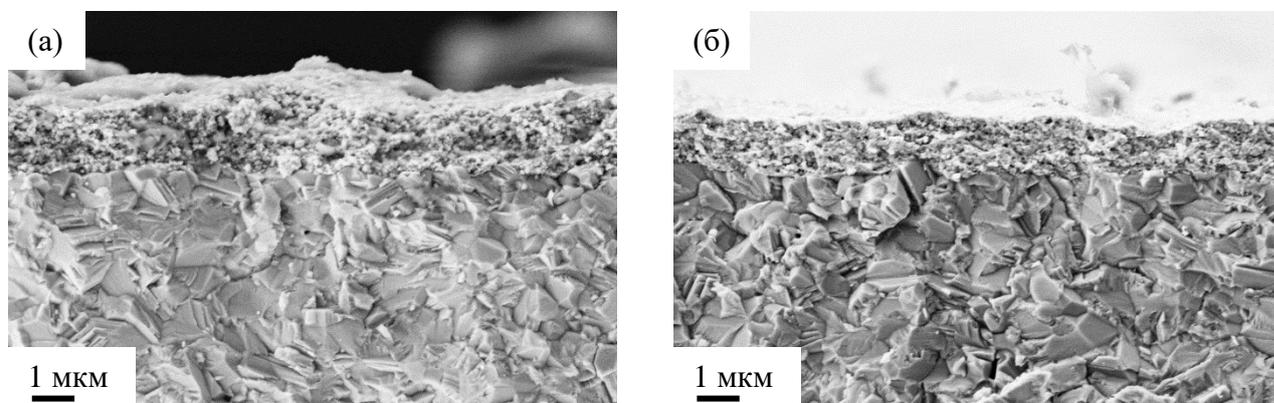


Рисунок 3.4 – СЭМ-изображения поперечного сечения электролита, осажденного с помощью метода АД из порошка №5 (а) и порошка №3 (б).

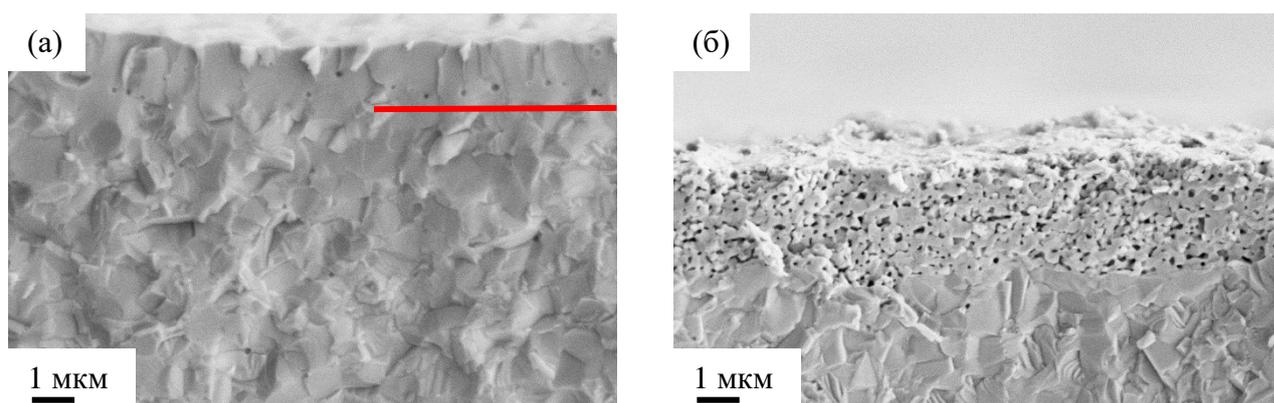


Рисунок 3.5 – СЭМ-изображения электролита, осажденного с помощью метода АД из порошка №5 и спекенного при 1300 °С (а), из порошка №3 и спекенного при 1350 °С (б).

Из рисунка видно, что после спекания при температуре 1300 °С пленка из порошка №5 является локально газоплотной с незначительным количеством закрытых пор (Рисунок 3.5а). Пленка из порошка №3 является пористой с субмикронным размером пор даже после спекания при температуре 1350 °С (Рисунок 3.5б). Высокая пористость пленки из порошка №3 по сравнению с пленкой из порошка №5 может быть объяснена большей прочностью

агломератов, составляющих порошок №3, которые при ударе о подложку разрушаются неравномерно, что приводит к неравномерностям в плотности осажденного слоя, и, как следствие, к большей дефектности пленки электролита после спекания. Следует отметить, что при увеличении энергии частиц порошка №3 (увеличении давления газа перед соплом) при нанесении под углом 45° максимально достижимая толщина пленки снижалась вплоть до полного отсутствия осаждения. Таким образом, оптимальная структура электролитной мембраны 8YSZ была получена из порошка №5. Осаждение порошка №6 (молотый порошок №3) под углом относительно подложки приводило к схожим по качеству пленкам, как и осаждение порошка №3.

Следует отметить, что в процессе исследования влияния параметров осаждения были получены пленки 8YSZ из порошка №5 толщиной до 15 мкм при углах осаждения около 45° (Рисунок 3.6). В свою очередь пленки из порошка №3 или №6 при углах осаждения около 45° не превышали нескольких микрометров при всех исследованных режимах осаждения.

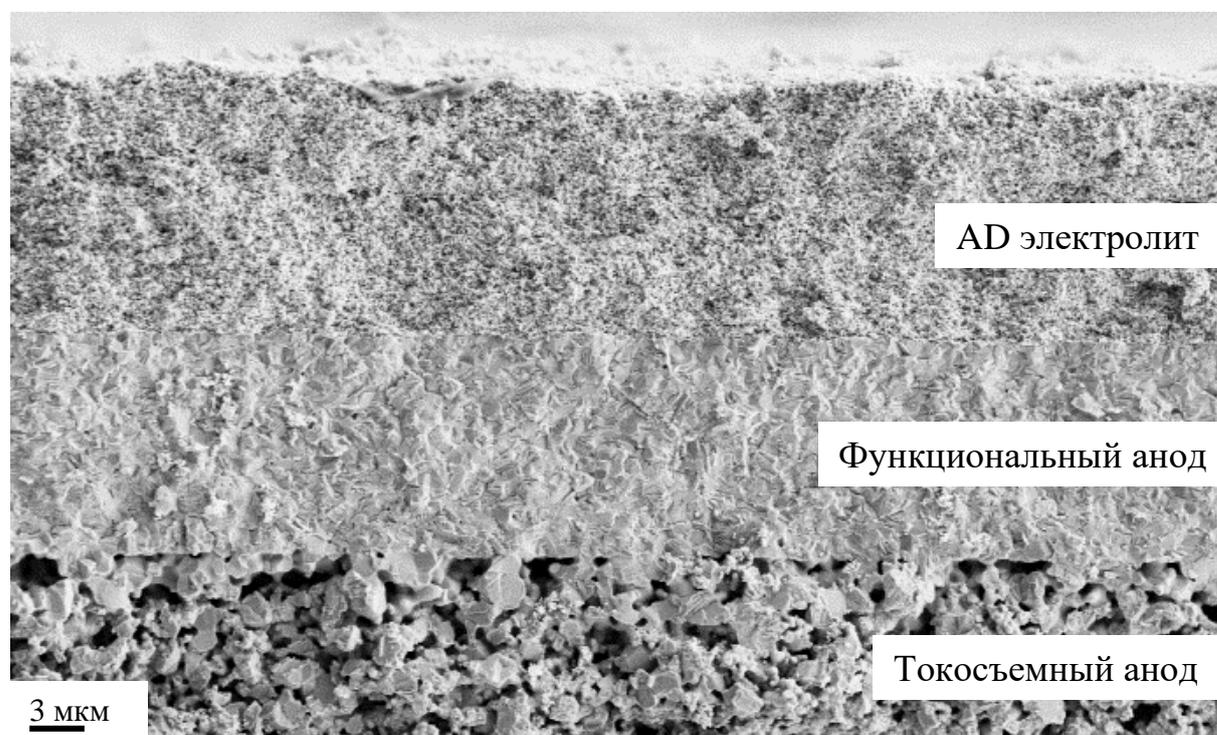


Рисунок 3.6 – СЭМ-изображение сечения электролита, осажденного на анодную подложку с помощью метода AD из порошка №5.

3.1.3 Влияние температуры консолидации

Для целей исследования температурной зависимости спекания электролитной мембраны 8YSZ из порошка №5, осажденной методом AD, а также для определения минимальной температуры образования локально газоплотной структуры, были проведены исследования зависимости микроструктуры от температуры спекания с помощью электронной микроскопии. СЭМ-изображения сечений частей одного образца, спеченных при различных температурах, представлены на рисунке 3.7. Из рисунка видно, что спекание заметно уже при температуре 1000 °С, а при температуре 1200 °С мембрана становится локально газоплотной. Относительно низкая температура спекания пленок 8YSZ, осажденных методом AD, может быть объяснена активной диффузией, связанной с высокой плотностью исходного слоя, а также термодинамическим стимулом, связанным с высокой поверхностной энергией субмикронных частиц, составляющих пленку. Для минимизации влияния случайных дефектов для дальнейших исследований была выбрана температура спекания 8YSZ мембраны равная 1300 °С.

На рисунке 3.8 представлены изображения поверхности 8YSZ электролита, изготовленного из порошка №5 при угле сопла относительно подложки 45° и спеченного при температуре 1300 °С. Другие параметры осаждения данной пленки могут быть найдены в параграфе 3.4 (таблица 3.1).

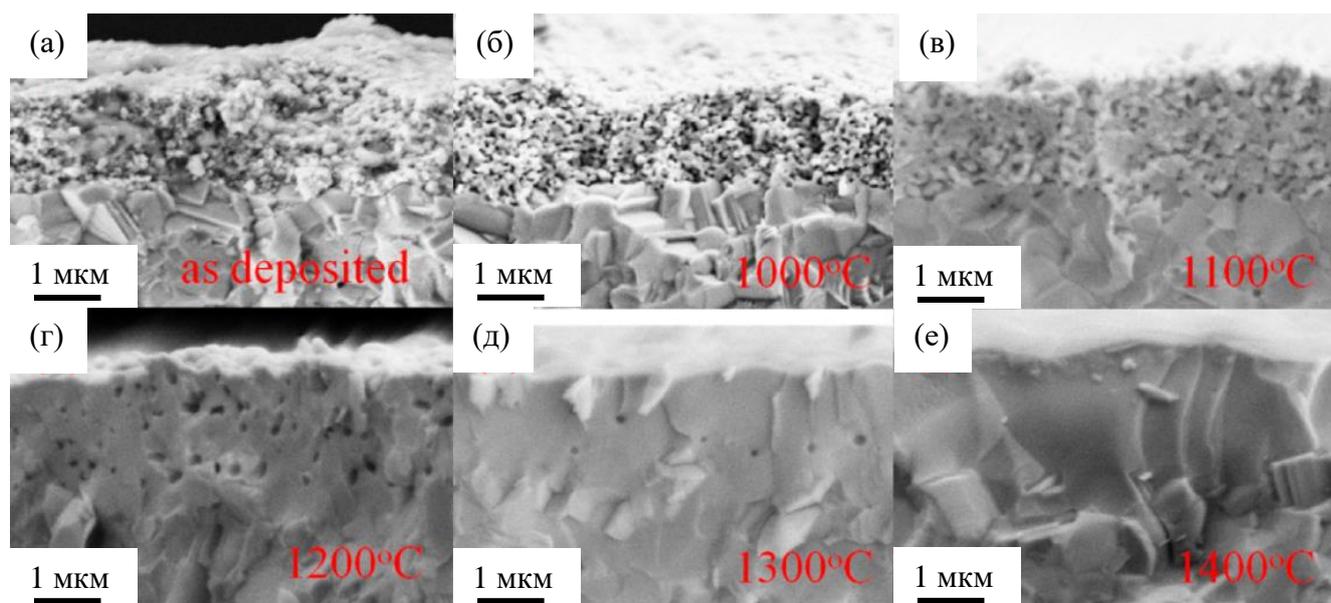


Рисунок 3.7 – СЭМ-изображения сечения электролита частей одного образца после осаждения порошка №5 методом AD (а) и спеченного при температурах 1000 °С (б), 1100 °С (в), 1200 °С (г), 1300 °С (д), 1400 °С (е).

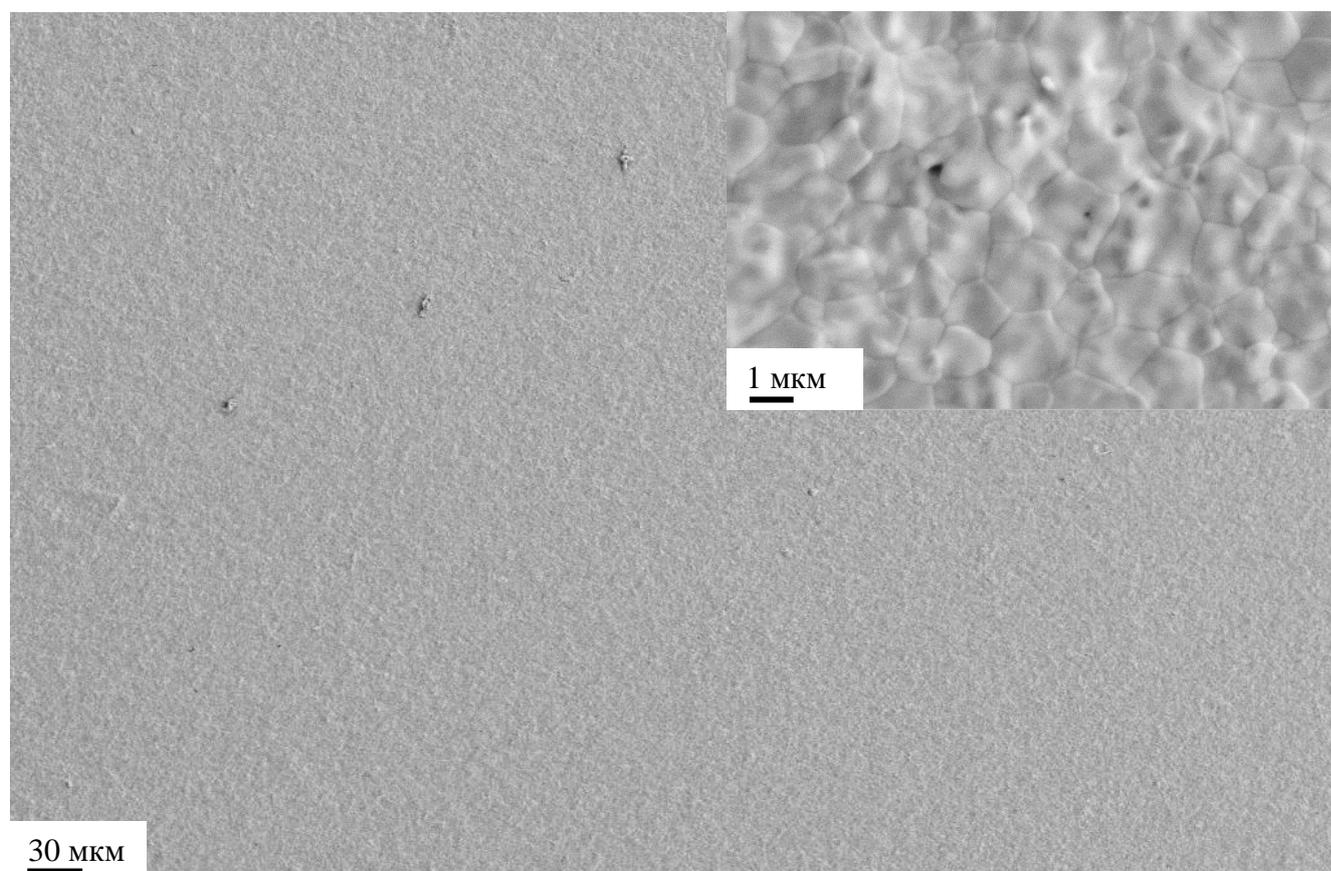


Рисунок 3.8 – Изображения поверхности 8YSZ электролита, осажденного методом AD, после спекания при 1300 °С.

3.1.4 Осаждение барьерного GDC-слоя

Для целей повышения мощностных характеристик ТОТЭ, необходимо использовать активные катоды, например, на основе кобальтитов: LSCF, LSC. Для использования данного типа катодов необходимо сформировать защитный слой между 8YSZ мембраной и LSC или LSCF катодом для предотвращения образования непроводящих фаз, таких как SrZrO_3 [63].

В качестве материала для формирования защитного подслоя был выбран GDC (рисунок 2.6). Из-за более плотной структуры частиц-агломератов в случае порошка GDC, данные частицы, в отличие от частиц использованного порошка 8YSZ, были менее склонны к самопроизвольному изменению размера, связанному с дроблением частиц и перегруппировке материала в более крупные агломераты до распыления из сопла. В связи с меньшей склонностью к агломерации порошка GDC, угол наклона сопла относительно подложки был выбран на значениях около 60° . На рисунке 3.9 представлены СЭМ-изображения поверхности GDC электролитной мембраны, осажденной на спеченный при 1300°C 8YSZ слой, до и после спекания при 1200°C . Как следует из рисунка, осажденный слой GDC представляет собой пленку, состоящую из частиц размером менее 100 нм. После спекания пленка GDC состоит из зерен субмикронного размера, при этом обращает на себя внимание низкопористая структура мембраны, не смотря на относительно невысокую температуру спекания равную 1200°C . Факт успешного спекания слоя GDC при температуре 1200°C свидетельствует о высокой исходной плотности и однородности осажденной пленки. Другие параметры осаждения данной пленки могут быть найдены в параграфе 3.4 (таблица 3.1).

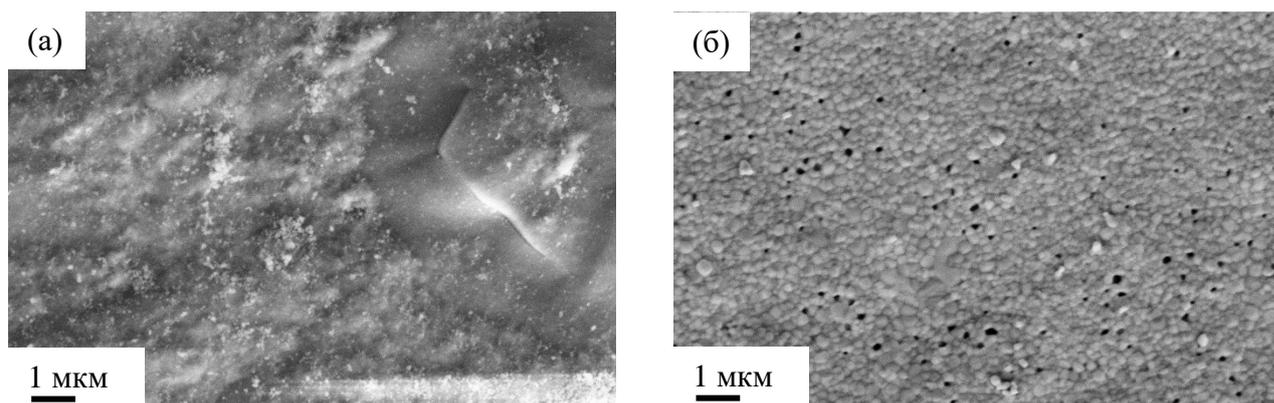


Рисунок 3.9 – СЭМ-изображения электролита GDC, осажденного методом AD на 8YSZ слой до (а) и после спекания при 1200 °С (б).

3.1.5 Осаждение электролитных слоев на образцы большой площади (щелевое сопло)

Технология изготовления электролитной мембраны на подложках размером 50×50 мм и более отличается от нанесения на подложки диаметром 21 мм тем, что требует использования сопла с большим сечением для осаждения на временах, приемлемых для практической реализации. Осаждение на подложки размером 50×50 мм было проведено с использованием сопла Лаваля с размером горла 0,5×10 мм и размером выходного сечения 1,5×10 мм.

В связи с тем, что при осаждении порошка №5 на подложку диаметром 21 мм были получены глобально газоплотные 8YSZ мембраны, на первом этапе работ по формированию мембран на подложках размером 50×50 мм и более, был использован порошок №5. В процессе исследования осаждения 8YSZ электролита с использованием установки №1 не были обнаружены параметры осаждения, при которых было возможно сформировать 8YSZ мембрану без регулярных дефектов размером более 10 мкм. На рисунке 3.10 представлены СЭМ-изображения поверхности 8YSZ пленки, сформированной методом AD на установке №1, на подложке размером 50×50 мм и спеченной при температуре 1300 °С. Из рисунка

видно, что на поверхности присутствуют сквозные дефекты размером более 10 мкм.

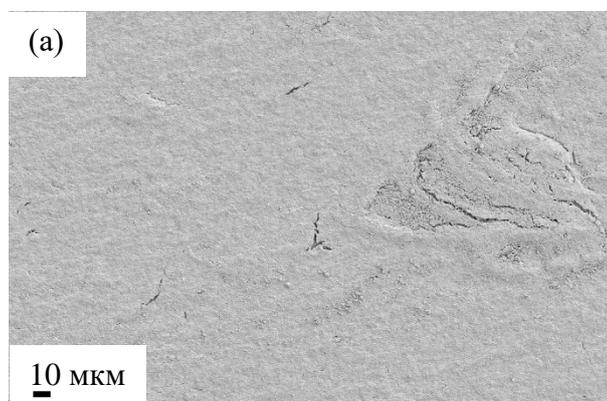


Рисунок 3.10 – СЭМ-изображение поверхности 8YSZ электролита, осажденного методом АД с использованием установки №1 на подложку 50×50 мм и спеченного при 1300 °С.

Электрохимические исследования изготовленного образца ТОТЭ показали, что НРЦ при температуре 800 °С находится на значении около 0,4 В, что также свидетельствует о значительной дефектности электролитной мембраны. Отсутствие возможности осаждения бездефектных мембран из порошка №5 при использовании сопла большего сечения и установки №1 может быть объяснено недостаточными кинетическими энергиями частиц требуемого размера при достижении подложки в связи с большей плотностью тормозящего слоя в случае сопла большего сечения. В связи с этим последующие работы проводились на установке №2 (рисунок 2.11), характеризующейся большей производительностью по потокам газа.

На рисунке 3.11 а,б представлены СЭМ-изображения поверхности 8YSZ пленки, осажденной методом АД с использованием установки №2 из порошка №5. Поверхность пленки состоит из частиц размером менее чем 100 нм. Угол сопла относительно подложки равный 60° был выбран как наиболее острый угол, при котором образуется равномерная по поверхности подложки пленка. Чем ближе угол к 90°, тем больше агломератов присутствует в осажденной пленке.

Если угол был меньше 60° , осаждение равномерной пленки не было возможным при любых исследованных параметрах осаждения. На рисунке 3.11в показано сечение осажденной 8YSZ пленки, толщина пленки составила 3 мкм.

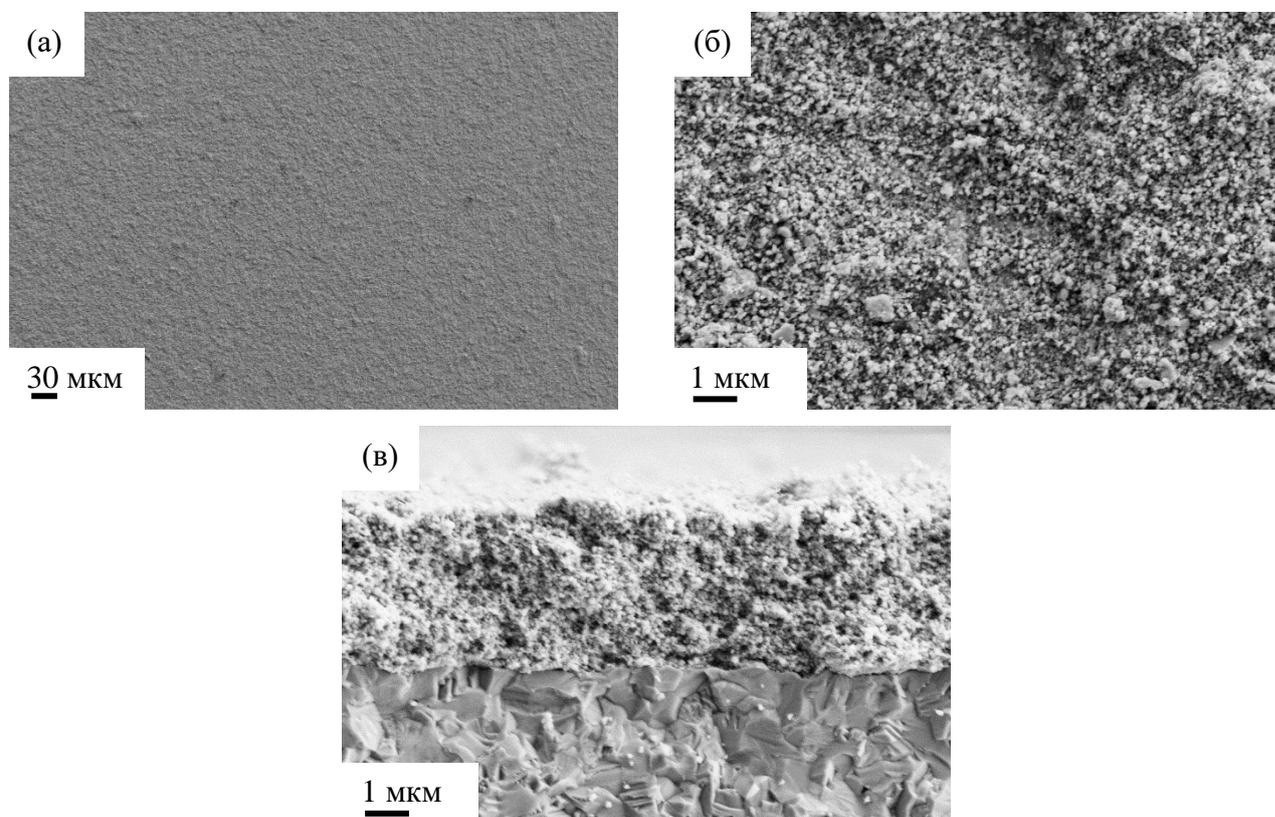


Рисунок 3.11 СЭМ-изображения поверхности (а – б) и сечения (в) 8YSZ электролита, осажденного методом АД на подложку 50×50 мм.

На рисунке 3.12 представлены СЭМ-изображения поверхности спеченного 8YSZ электролита при температуре 1300°C . На поверхности можно наблюдать некоторое количество дефектов размером до нескольких микрометров. Данные дефекты являются результатом неоднородности осаждения пленки. Размер зерна составляет несколько микрометров, что является положительным фактором в отношении ионной проводимости. Более высокая агломерированность пленки, осажденной с помощью щелевого сопла с размером горла $0,5 \times 10$ мм по сравнению с круглым соплом диаметром 0,5 мм может объясняться изменением параметров потока газа в системе подготовки аэрозоля: увеличение расхода газа в

камере генерации аэрозоля при сохранении ее геометрических размеров приводит к росту увлекаемости крупных агломератов газовым потоком, а также более близким к 90° углом осаждения и большей плотностью тормозящего слоя.

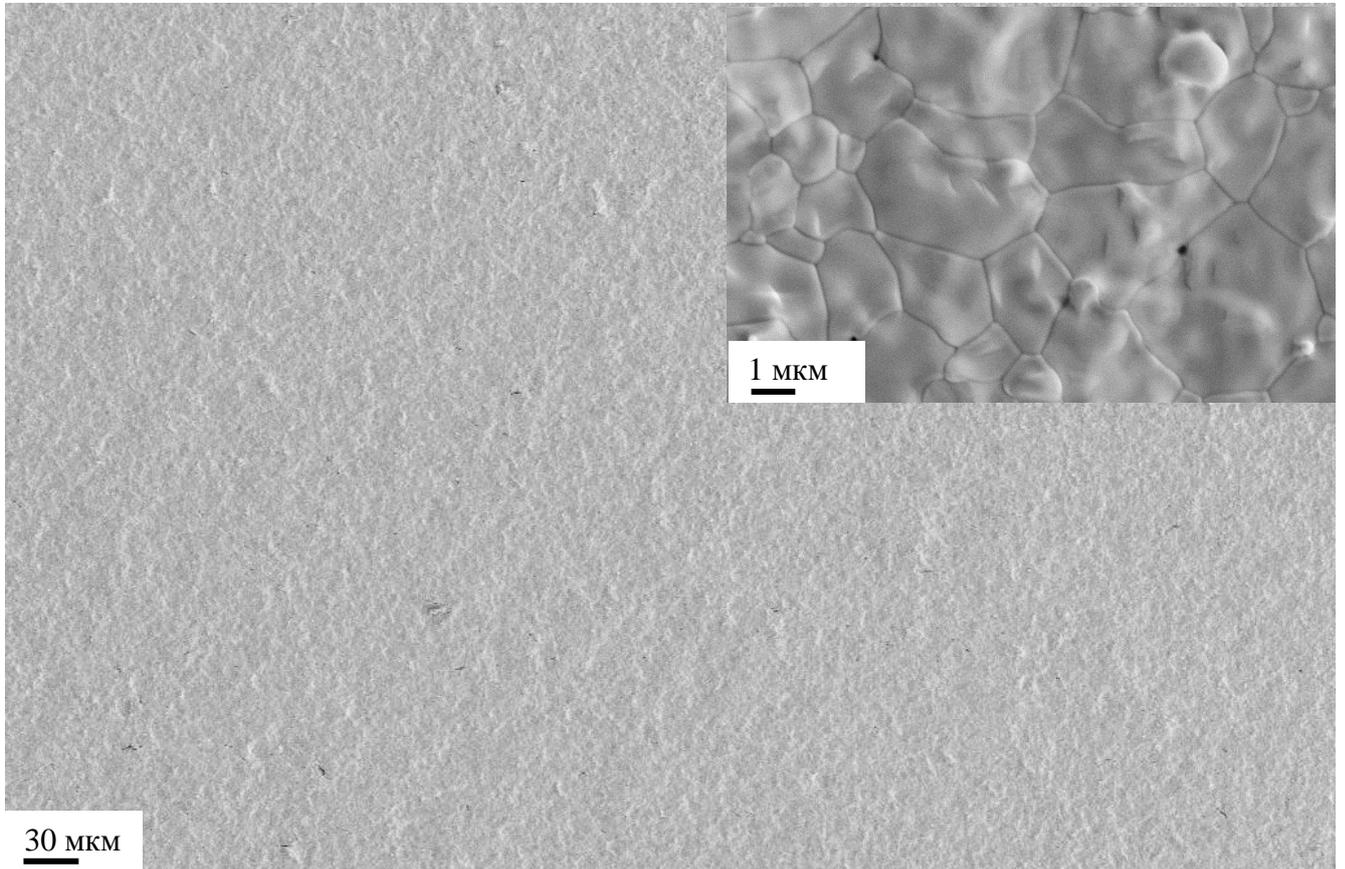


Рисунок 3.12 – СЭМ-изображение поверхности электролита 8YSZ, осажденного на никель/керамический анод размером 50×50 мм с использованием установки AD № 2, после обжига при температуре 1300°C .

Одно из возможных решений проблемы дефектности пленки – увеличение толщины осаждаемой мембраны, поскольку отдельные дефекты осаждения перекрывались бы бездефектными участками. Однако, было обнаружено, что по причине снижения эффективности осаждения, формирование пленки 8YSZ (порошок №5) толщиной более 3 мкм из щелевого сопла, направленного под углом 60° , является крайне непростой задачей с текущей системой генерации аэрозоля. Для того, чтобы получить пленку с большей толщиной, порошок

должен быть менее склонен к формированию агломератов в процессе подготовки аэрозоля, что позволит осаждать пленки под углом 90° и, в конечном итоге, увеличит эффективность осаждения и максимально возможную толщину формируемой пленки [73]. Более того, генератор аэрозоля на основе цилиндрического сосуда имеет склонность к изменению во времени характеристик генерируемого аэрозоля, таких как распределение частиц по размерам и степень их агломерации, что значительно осложняет осаждение на подложки большой площади [74] и приводит к неравномерному осаждению электролита с течением времени на макро-масштабах (рисунок 3.13). Изменения параметров аэрозоля особенно значительны в случае порошка, состоящего из агломератов низкой плотности. Другие параметры осаждения данной пленки электролита могут быть найдены в параграфе 3.4 (таблица 3.2).



Рисунок 3.13 – Фотография анодной подложки размером 50×50 мм после осаждения электролита 8YSZ методом AD.

На рисунке 3.14 показаны СЭМ-изображения поверхности GDC электролита, осажденного на спеченный при 1300°C слой 8YSZ. Пленка состоит из частиц размером меньше 100 нм. Осаждение данного порошка было

возможным при угле наклона равном 90° , при этом в пленке было незначительное количество агломератов, что является следствием более высокой прочности агломератов порошка GDC и высокой твердости 8YSZ подложки. На рисунке 3.15 представлены СЭМ-изображения GDC мембраны, спеченной при температуре 1200°C . На поверхности отсутствуют поры или дефекты с размером более $0,5\ \mu\text{м}$. Структура GDC пленки является газоплотной с размером зерна в несколько сотен нанометров. Другие параметры осаждения данной пленки могут быть найдены в параграфе 3.4 (таблица 3.2).

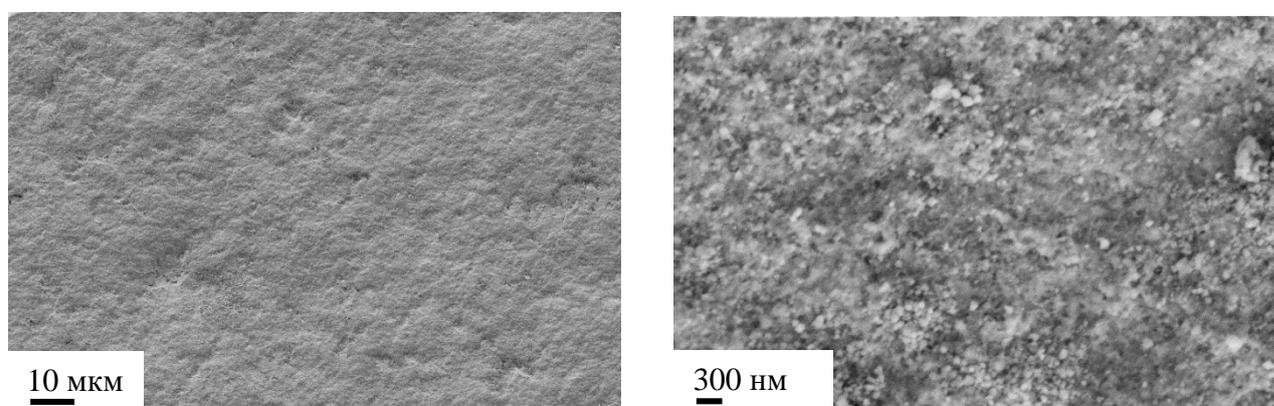


Рисунок 3.14 – СЭМ-изображения поверхности GDC электролита, осажденного на спеченный при 1300°C слой 8YSZ образца размером $50\times 50\ \text{мм}$.

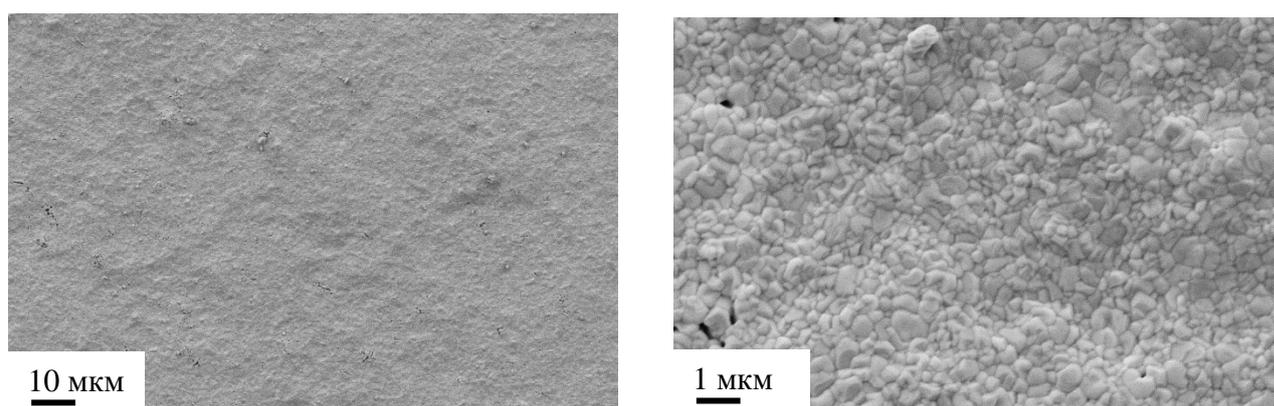


Рисунок 3.15 – СЭМ-изображения поверхности GDC электролита, спеченного при температуре 1200°C , осажденного на спеченный при 1300°C слой 8YSZ образца размером $50\times 50\ \text{мм}$.

3.1.6 К проблеме осаждения мембраны ТОТЭ АД методом с использованием порошков с высокой твердостью частиц

Как было указано в предыдущем параграфе данной главы, использование для изготовления мембран электролита порошков в виде мягких агломератов влечет за собой проблемы изменения концентрации и размера мягких агломератов и, как следствие, изменения свойств аэрозоля при осаждении на длительных временах. С целью решения обозначенных выше проблем, а также повышения эффективности осаждения и максимальной толщины пленки, было проведено осаждение пленки 8YSZ из частиц порошка №7 (рисунок 2.5), которые представляют собой плотноупакованные агломераты. Осаждение проводилось под углом сопла относительно подложки в 90° с использованием установки №2 и щелевого сопла.

Было обнаружено, что частицы данного порошка не разбиваются полностью и равномерно, вследствие чего возникают неоднородности в плотности пленки, что приводит к образованию трещин во время процедуры спекания. На рисунке 3.16 представлены СЭМ-изображения сечения и поверхности пленки 8YSZ из порошка №7 после осаждения (рисунок 3.16а, г) после спекания при температуре 900°C (рисунок 3.16б, д) и после спекания при температуре 1300°C (рисунок 3.16в, е). Тот факт, что трещины образуются уже при температуре 900°C указывает на то, что образование трещин возникает на начальных стадиях спекания, что, вероятно, является следствием спекания отдельных зерен внутри неразрушенных плотных агломератов (помечены на рисунке 3.16б красным), поскольку диффузия между такими зернами наиболее активна. Природа неравномерностей плотности отлична от случая использования порошка №5. Дефекты, появляющиеся при осаждении порошка №5, являются результатом роста мягких агломератов исходных частиц порошка в тракте подготовки аэрозоля. Дефекты при осаждении порошка №7, в свою очередь, являются результатом недостаточной кинетической энергии для полного и равномерного

дробления плотных агломератов используемого порошка. Следует отметить, что не удалось осадить пленку без регулярных неравномерностей плотности, используя порошок №7 при любых параметрах осаждения: либо пленка была неравномерной, либо пленка отсутствовала, либо наблюдалась эрозия подложки.

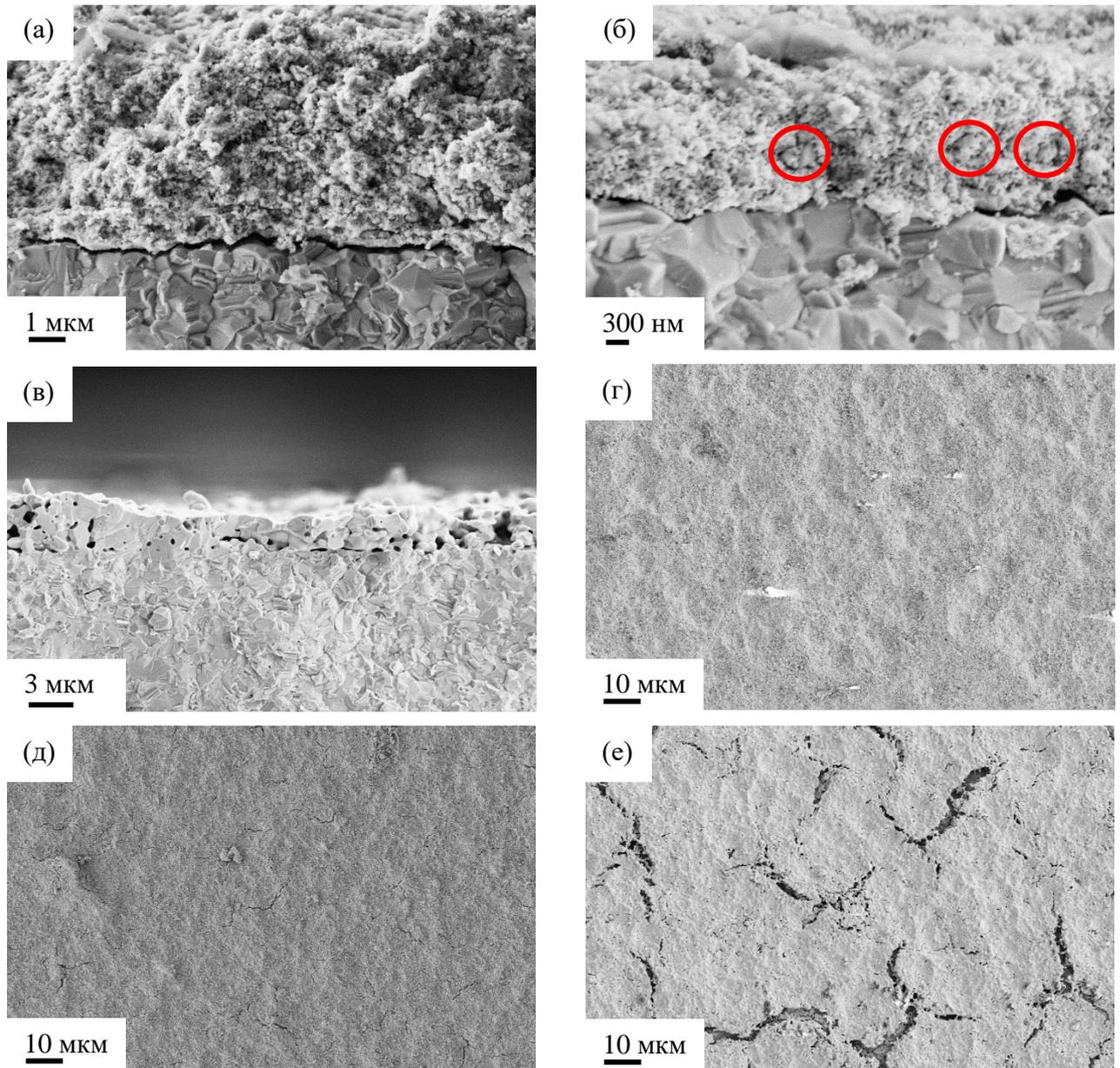


Рисунок 3.16 – СЭМ-изображения электролита, осажденного из порошка 8YSZ №7, (а) сечение после осаждения, (б) сечение после спекания при температуре 900 °С, (в) сечение после спекания при температуре 1300 °С, (г) поверхность после осаждения, (д) поверхность после спекания при температуре 900 °С, (е) поверхность после спекания при температуре 1300 °С.

Подобный эффект спекания неполностью раздробившихся агломератов другого порошка был ранее показан на рисунке 3.5б.

Кроме того, не удалось определить режим осаждения, приводящий к росту 8YSZ пленки при использовании порошков №4 и №8 (плотные агломераты размером до 2 мкм, полученные предварительным обжигом с последующим помолом порошка №1 при температурах 1300 и 1200 °С соответственно, рисунок 2.2б, в), частицы которых обладали максимальной твердостью из исследованных 8YSZ порошков. Так, при высоких энергиях струи аэрозоля и использовании данных порошков наблюдалась только эрозия подложки (рисунок 3.17). Данный факт объясняется хрупкостью и относительно низкой твердостью оксида никеля, входящего в состав несущего анода и снижающего общую твердость подложки, а также твердостью диоксида циркония (8,5 по шкале Мосса), которая существенно выше твердости оксида никеля (5,5 по шкале Мосса).

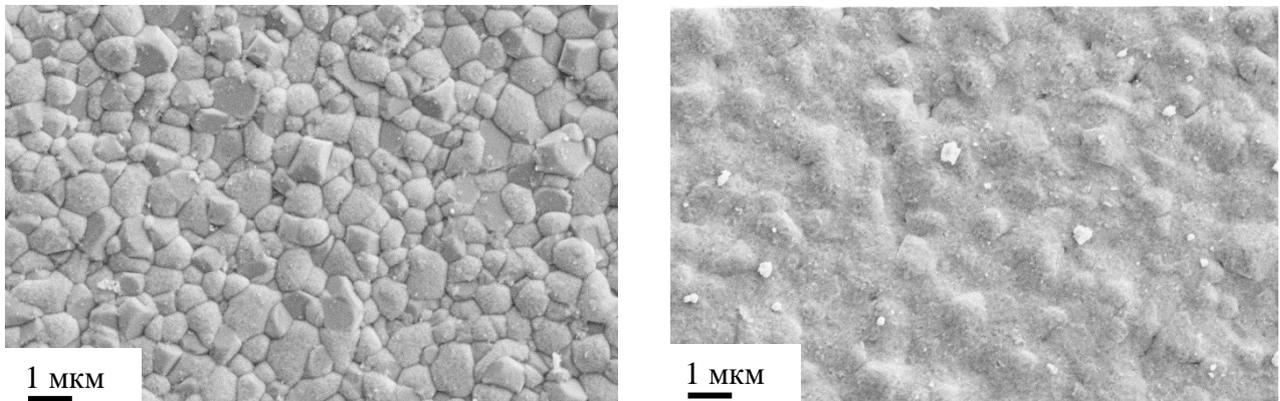


Рисунок 3.17 – Примеры эрозии поверхности анодной подложки после осаждения порошков №4 и №8 из щелевого сопла с установкой AD №2.

3.2 Исследование микроструктуры и электрохимических характеристик анод-поддерживаемых ТОТЭ диаметром 21 мм

На основании проведенных исследований изготовления электролитной мембраны анод-поддерживаемых ТОТЭ методом АД соплом с выходным диаметром 0,5 мм были изготовлены анод-поддерживаемые ТОТЭ диаметром 21 мм (рисунок 3.18). Было изготовлена два типа ТОТЭ:

Тип1 – подложка NiO/YSZ, электролит 8YSZ, катод LSM/10Sc1CeSZ;

Тип2 – подложка NiO/YSZ, электролит 8YSZ+GDC, катод LSC.

Параметры изготовления электролитов могут быть найдены в параграфе 3.4 (таблица 3.1), подробности нанесения катода в параграфе 2.1.3.

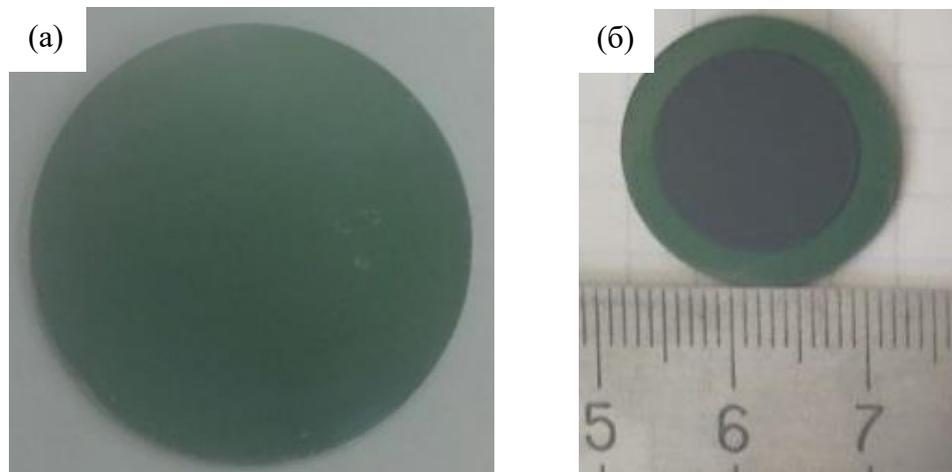


Рисунок 3.18 – Фотография полуэлемента с 8YSZ электролитом, осажденным методом АД (а), фотография ТОТЭ с 8YSZ электролитом, осажденным методом АД, и спеченным при температуре 1300 °С и LSM/10Sc1CeSZ катодом, нанесенным методом трафаретной печати (б).

СЭМ-изображения сечения образца ТОТЭ Тип1 после испытаний представлены на рисунке 3.19. На рисунке видно несколько слоев: катод

(~15 мкм, обозначен как «С»), электролит (~5 мкм, «Е»), функциональный анод (~15 мкм, «АF») Ni/YSZ, и несущий анодный слой (0,5 мм, «AS»). При большем увеличении видно, что структура электролита является локально газоплотной и обладает заметной адгезией к электродам.

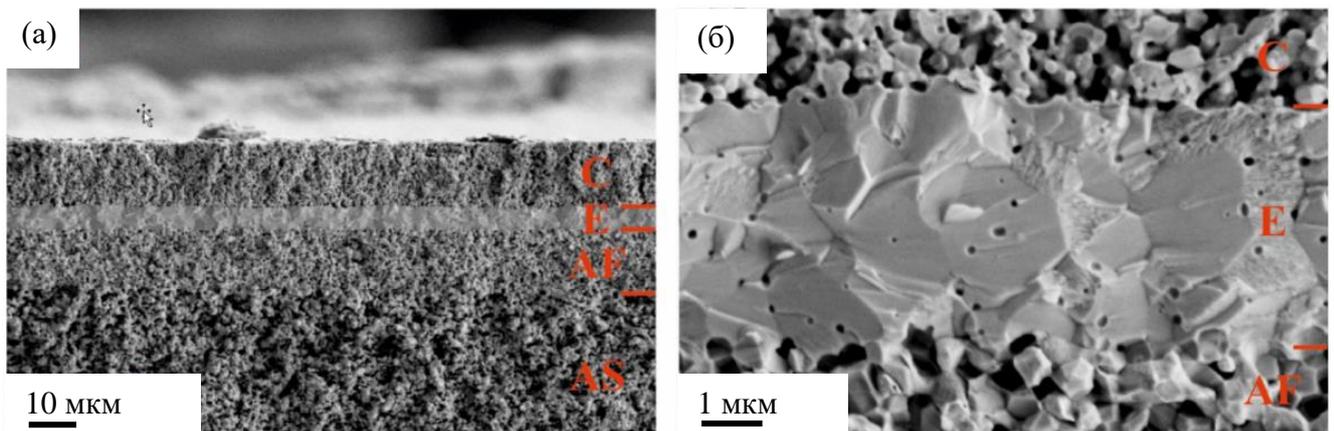


Рисунок 3.19 – СЭМ-изображения сечения образца ТОТЭ с 8YSZ мембранной, осажденной методом АД и спеченной при температуре 1300 °С (а), увеличенное изображение сечения электролитной мембраны (б).

На рисунке 3.20 представлены ВАХ анод-поддерживаемого ТОТЭ Тип1. В качестве топлива использовался увлажненный водород, в качестве окислителя – воздух. Исследования проводились в диапазоне температур от 650 °С до 850 °С. Из рисунка видно, что НРЦ во всем исследованном интервале температур находится на значениях выше 1 В, что свидетельствует о соответствии глобальной газоплотности электролитной мембраны требуемым показателям, а также о незначительных показателях электронных течей через электролитную мембрану. Максимальная удельная мощность составляет 0,5 – 0,15 Вт/см² при температуре 850 – 650 °С, что является адекватным показателем при использовании композитного LSM/10Sc1CeSZ катода [75].

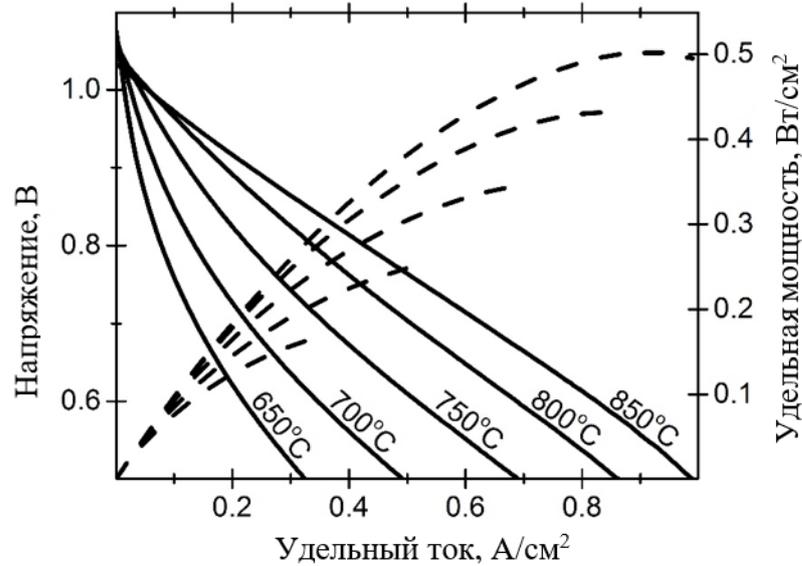


Рисунок 3.20 – ВАХ ТОТЭ с 8YSZ электролитом и LSM/10Sc1CeSZ катодом.

На рисунке 3.21 представлены годографы и зависимости мнимой части импедансного спектра от частоты для анод-поддерживаемого ТОТЭ Тип1.

Как видно из рисунка 3.21а, сопротивление ТОТЭ при понижении рабочей температуры растет, в основном, за счет поляризационной части импедансного спектра, что может быть объяснено низкой ионной проводимостью катодов на основе манганитов лантана стронция. При протекании тока через внешнюю цепь поляризационная часть существенно уменьшается за счет низкочастотного вклада (0,1 – 10 Гц), ассоциируемого с диффузионным транспортом в электродах ТОТЭ [76], но вклад омических потерь все еще не является основным. Омические потери при температуре 850 °С и 650 °С составляют около 0,15 Ом×см² и 0,28 Ом×см², соответственно (рисунок 3.21б).

Таким образом, характеристики анод-поддерживаемого ТОТЭ лимитируются потерями на катоде, особенно при пониженных температурах. Для снижения вклада поляризационных потерь необходим переход на катодные материалы с более высокой ионной проводимостью, требующий, в свою очередь, использования барьерного слоя на основе GDC.

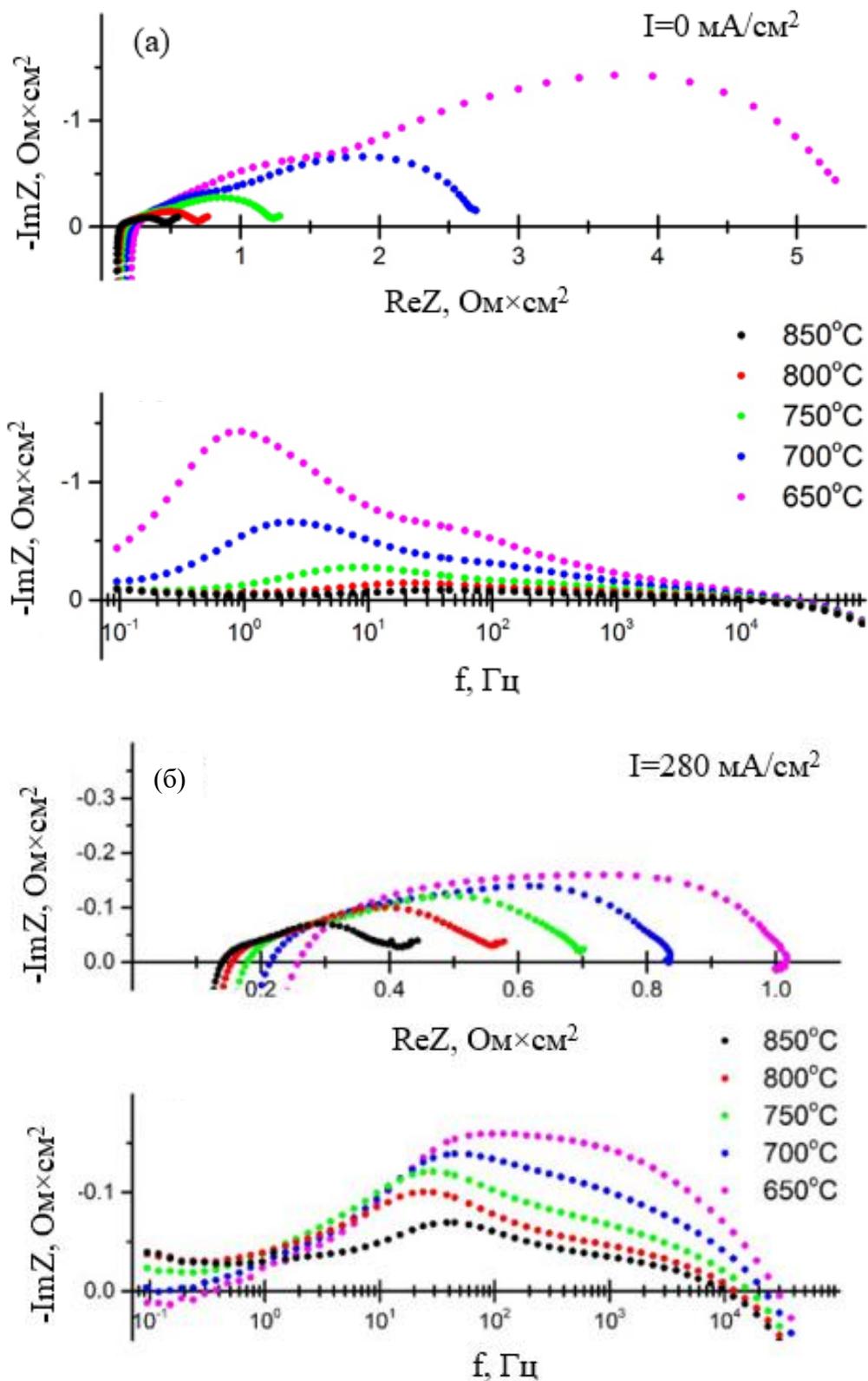


Рисунок 3.21 – Годографы импеданса и зависимости мнимой части импедансного спектра от частоты для ТОТЭ с 8YSZ электролитом и LSM/10Sc1CeSZ катодом под нулевым током нагрузки (а) и под током нагрузки 280 мА/см² (б).

На рисунке 3.22 представлено СЭМ-изображение сечения ТОТЭ Тип2. Из рисунка видно, что двухслойный электролит является локально газоплотным с толщиной 8YSZ и GDC слоев около 2 и 1 мкм, соответственно. Кроме того, между электролитом и электродами не замечено отслоений.

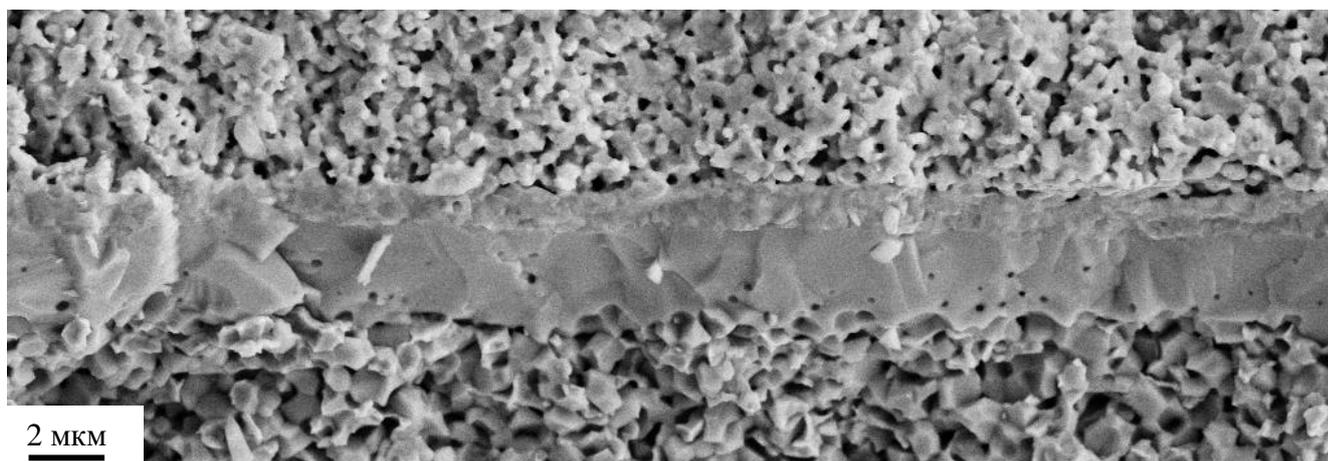


Рисунок 3.22 – СЭМ изображение сечения ТОТЭ диаметром 21 мм с двухслойным 8YSZ+GDC электролитом, изготовленным методом AD, и LSC катодом.

При испытаниях образца в качестве топлива использовался увлажненный водород, в качестве окислителя воздух. На рисунке 3.23 представлены вольтамперные характеристики образца ТОТЭ Тип2 (красные кривые), а также образца ТОТЭ Тип1 (черные кривые), более подробные характеристики которого были приведены ранее (рисунок 3.20). Из рисунка видно, что замена катодного материала позволяет увеличить удельную снимаемую мощность почти в 2 раза. Таким образом, удельная мощность при 800 °С достигает 0,8 Вт/см². Тем не менее, обращает на себя внимание более низкие показатели НРЦ для ячейки Тип2 по сравнению с ячейкой Тип1, данное обстоятельство может быть объяснено более тонким 8YSZ слоем для образца с двухслойным электролитом, и, как следствие, более высокой вероятностью случайных сквозных дефектов. Нелинейность ВАХ для ячейки Тип2 на токах более 0,9 А/см², вероятно, связана с концентрационными газовыми затруднениями, вызванными несовершенством испытательного оборудования.

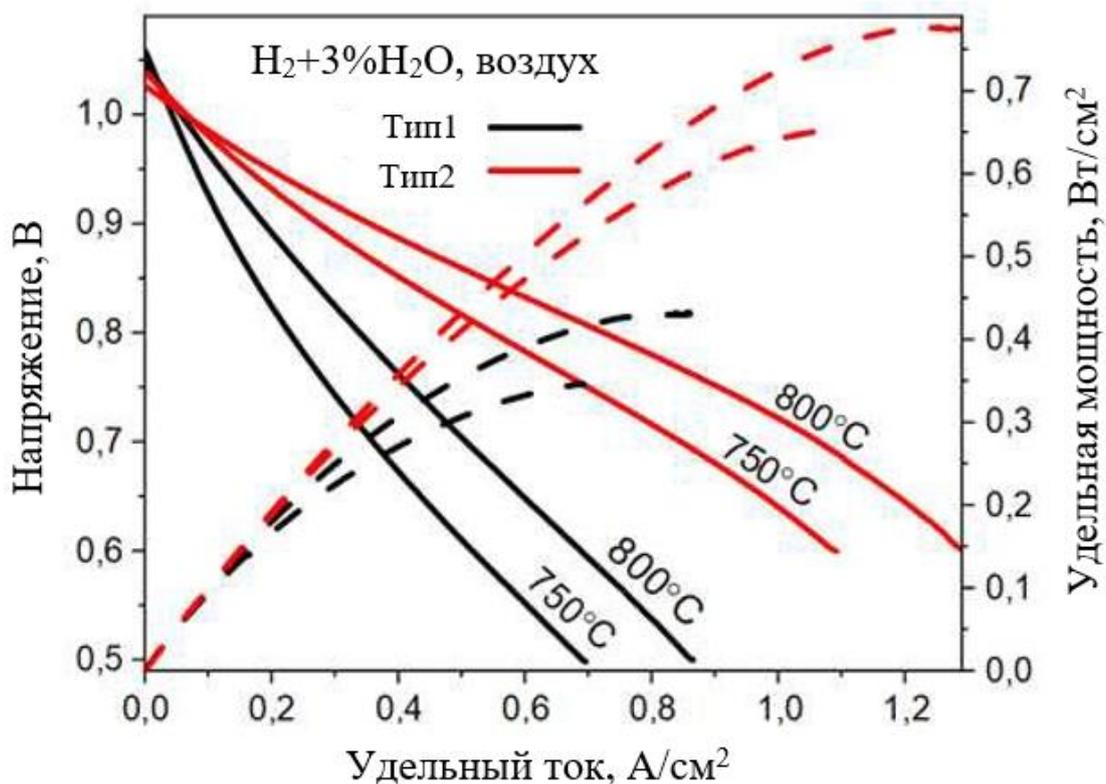


Рисунок 3.23 – ВАХ ТОТЭ с однослойным 8YSZ электролитом и LSM/10Sc1CeSZ катодом (Тип 1, черный) и двухслойным электролитом 8YSZ+GDC и LSC катодом (Тип 2, красный).

На рисунке 3.24 представлены годографы импедансных спектров ТОТЭ Тип1 и Тип2. Как и следовало ожидать, переход на катодный материал с более высокой ионной проводимостью позволил снизить полное сопротивление элемента более чем в два раза, преимущественно за счет уменьшения поляризационной части импедансного спектра ТОТЭ Тип 2 в сравнении с ТОТЭ Тип 1. Как видно из рисунка, омические потери при 750 °С и 800 °С составляют около $0,175 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ и $0,150 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ для ячейки Тип 1 и около $0,140 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ и $0,095 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ для ячейки Тип 2. Таким образом, при данных температурах вклад омических потерь в общее сопротивление не является основным даже при использовании такого активного катода, как LSC. Следует отметить, что при испытаниях образца Тип 2 при снижении рабочей температуры ниже 750 °С наблюдалось резкое увеличение омического сопротивления ячейки, данное

обстоятельство, вероятно, связано с сильным несовпадением КТР для LSC катода и двухслойного 8YSZ+GDC электролита.

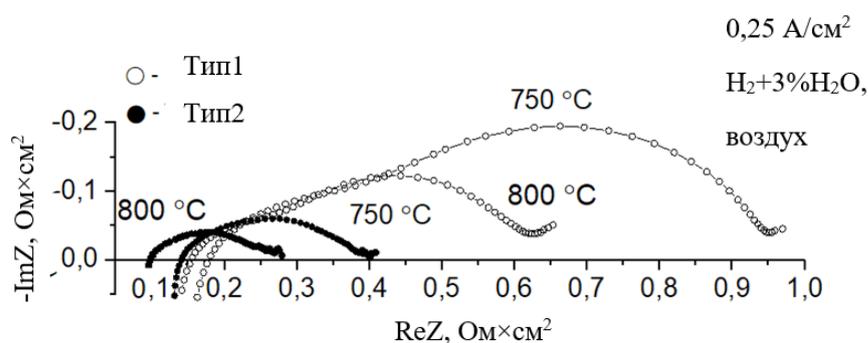


Рисунок 3.24 – Годограф импеданса ТОТЭ с однослойным 8YSZ электролитом и LSM/10Sc1CeSZ катодом (Тип 1) и двухслойным электролитом 8YSZ+GDC и LSC катодом (Тип 2).

3.3 Исследование микроструктуры и электрохимических характеристик анод-поддерживаемых ТОТЭ размером 50×50 мм

На основании проведенных исследований осаждения электролита для анод-поддерживаемых ТОТЭ целевым соплом с выходным сечением 1,5×10 мм были изготовлены анод-поддерживаемые ТОТЭ размером 50×50 мм.

На рисунке 3.25 представлены СЭМ-изображения сечения образца анод-поддерживаемого ТОТЭ размером 50×50 мм с 8YSZ и GDC электролитами, сформированными методом АД с последующим спеканием. Толщина 8YSZ и GDC пленок равна 2,5 мкм и 0,5 мкм, соответственно. Данные пленки имеют локально газоплотную структуру. Параметры изготовления электролита указаны в параграфе 3.4 (таблица 3.2). Двухслойный катодный электрод LSCF+GDC/LSCF наносили методом трафаретной печати.

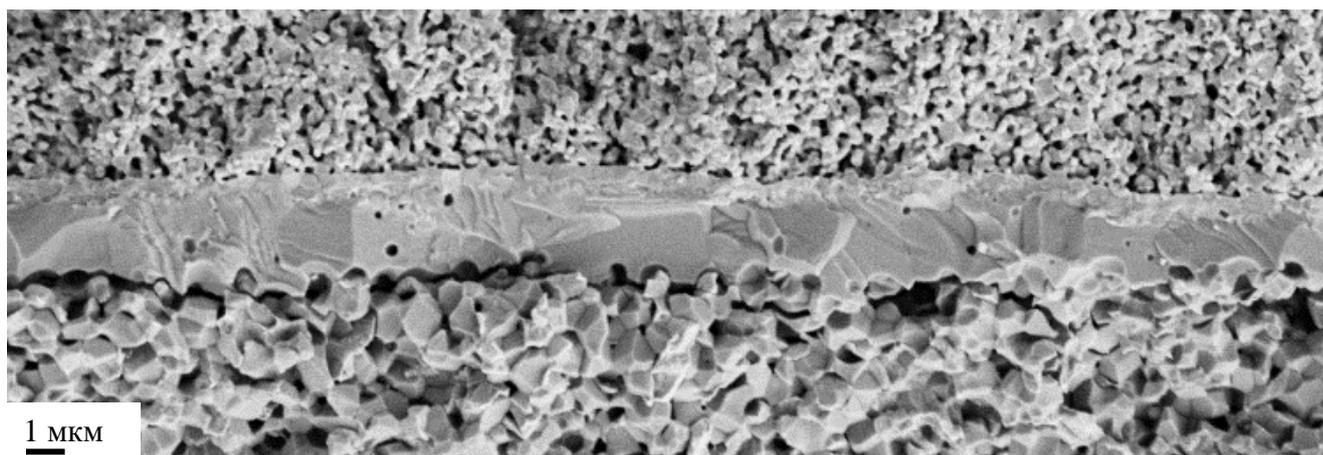


Рисунок 3.25 – СЭМ-изображение сечения образца анод-поддерживаемого ТОТЭ размером 50×50 мм с 8YSZ и GDC электролитами.

На рисунке 3.26а представлены вольтамперные характеристики образца ТОТЭ размером 50×50 мм. Напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) при 750 °С составляло 0,9 В, что указывает на наличие газовой проницаемости или электронной проводимости мембраны электролита, изготовленной АД методом. При снижении рабочей температуры (650 °С) значение НРЦ выросло до 0,97 В. Сильная зависимость величины НРЦ от температуры свидетельствует, вероятно, о наличии сквозных дефектов в 8YSZ мембране, закрытых GDC слоем. GDC в восстановительной атмосфере обладает электронной проводимостью, существенно зависящей от рабочей температуры [77, 78].

Не смотря на сравнительно низкие значения НРЦ, максимальная плотность мощности ТОТЭ размером 50×50 мм достигает 0,6 Вт/см² при 750 °С и 0,35 Вт/см² при 650 °С.

На рисунке 3.26б показаны годографы импедансного спектра ячейки площадью 50×50 мм. Омические потери составляют не более 0,11 Ом×см² при 750 °С, что указывает на хорошую ионную проводимость двухслойного электролита, изготовленного АД методом. Основной вклад в сопротивление ТОТЭ размером 50×50 мм, как и в случае ТОТЭ диаметром 21 мм, составляет поляризационная часть импеданса, отвечающая за протекание реакции смены вида носителя заряда на электродах ТОТЭ.

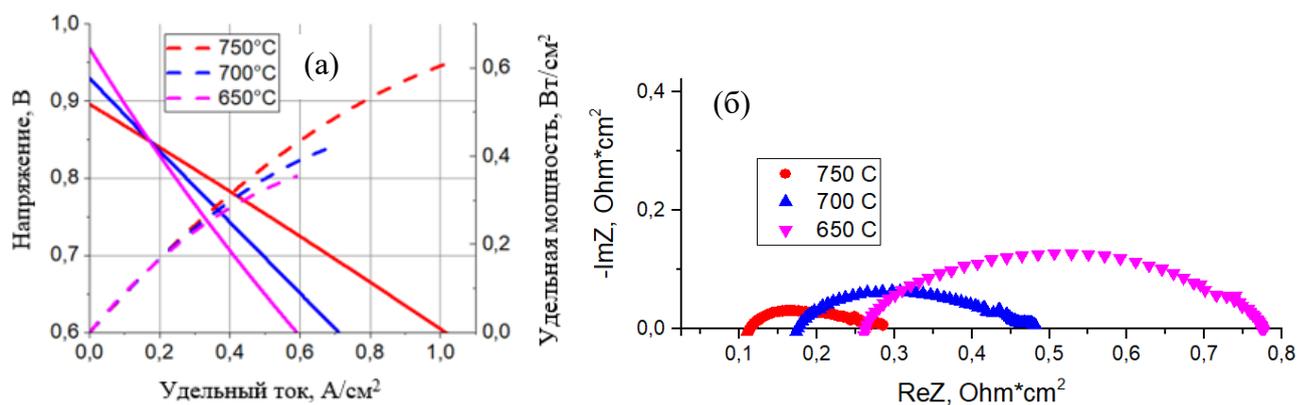


Рисунок 3.26 – ВАХ (а) и годограф импеданса (б) образца ТОТЭ размером 50×50 мм с 8YSZ+GDC электролитом, изготовленным методом АД, и LSCF+GDC/LSCF катодом.

3.4 Выводы по данной главе

Была продемонстрирована применимость метода АД для осаждения электролитных мембран на поверхность никель/керамических несущих анодных подложек для анод-поддерживаемых ТОТЭ. Было обнаружено, что подходящая для осаждения структура порошка 8YSZ – агломераты низкой плотности размером в несколько микрометров, состоящие из частиц размером менее 100 нм. В процессе осаждения такого порошка происходит дробление агломератов до составляющих их частиц. Исследование спекания осажденных пленок 8YSZ показало, что процесс консолидации пленок начинается при температуре не более $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, а при температуре $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ достигается локальная газоплотность мембраны электролита. Понижение температуры спекания 8YSZ слоев по сравнению с пленками, полученными методами нанесения из суспензии, объясняется более высокой плотностью осаждаемых методом АД слоев, а также высокой поверхностной энергией вследствие малого размера составляющих пленки частиц, что является дополнительным термодинамическим стимулом спекания.

Увеличение плотности агломератов осаждаемого порошка потенциально позволит увеличить эффективность и уменьшить время аэрозольного осаждения, что важно при увеличении площади покрываемой поверхности. Тем не менее, использование для осаждения методом АД порошков 8YSZ с более высокой прочностью агломератов приводило к неоднородности плотности полученных пленок, связанной с неравномерным дроблением частиц исходного порошка. При спекании неоднородного по плотности слоя наблюдается неравномерность усадки и, как следствие, растрескивание осажденной пленки. Для повышения однородности осаждаемой пленки требуется увеличение энергии аэрозольной струи, что, в свою очередь, приводит к эрозии ранее осажденной пленки и, соответственно, отсутствию осаждения. При использовании порошков с высокой прочностью частиц, полученных путем обжига с последующим помолом, осаждение пленки не наблюдалось ни при каких параметрах осаждения: пленка либо отсутствовала, либо наблюдалась эрозия подложки. Эрозия NiO/YSZ подложки возникает по причине её более низкой твердости (5,5 по шкале Мооса для NiO) в сравнении с ZrO_2 (8,5 по шкале Мооса), а также её хрупкости. Диапазон оптимальной морфологии и плотности агломератов при осаждении на никель/керамические аноды является, вероятно, более широким для электролитных материалов с более низкими показателями твердости.

Уменьшение наклона сопла относительно подложки приводит к снижению неравномерности плотности в осаждаемой пленке в связи с увеличением касательной составляющей скорости газа, эффективно уносящей неразрушенные агломераты частиц большого размера. Тем не менее, при наклоне сопла также увеличивается эффект эрозии уже осажденного слоя, что приводит к снижению как эффективности осаждения, так и максимально достижимой толщины осаждаемой пленки.

При изготовлении электролитной мембраны на подложках размером 50×50 мм было достигнуто осаждение слоя порошка 8YSZ толщиной не более 3 мкм. Толщина осаждаемой пленки ограничивалась низкой эффективностью

осаждения, вследствие острого угла осаждения, и деградацией характеристик порошка со временем в аэрозольном генераторе в виде стального цилиндра. Для формирования электролита на подложках большой площади (50×50 мм и более) требуется использование системы генерации аэрозоля, позволяющей обеспечить его стабильные характеристики при длительных временах осаждения. Использование генератора аэрозоля в виде цилиндрического сосуда приводит к изменению параметров аэрозоля с течением времени, особенно для порошков, состоящих из агломератов низкой плотности.

Было показано, что формирование слоя GDC методом AD на спеченной пленке 8YSZ было возможным при угле наклона сопла 90°. После спекания при температуре 1200 °С осажденная пленка характеризовалась наличием отдельных нерегулярных пор размером меньше толщины пленки. Возможность осаждения GDC под прямым углом, вероятно, объясняется более низкой твердостью частиц исходного порошка GDC в сравнении с твердостью 8YSZ пленки.

Итоговые параметры осаждения пленок могут быть найдены в таблицах 3.1– 3.2.

Таблица 3.1 – Параметры осаждения электролитных мембран на подложках диаметром 21 мм.

Параметр	8YSZ №5	GDC
Структура и морфология порошка	Агломераты из частиц размером менее 100 нм (рисунок 2.3б)	Агломераты размером несколько микрометров (рисунок 2.6)
Удельная поверхность порошка, м ² /г	12±2	6,1
Давление в камере осаждения, Па	400	
Абсолютное давление перед соплом, бар	2,0±0,5	
Характеристика насосной группы установки №1	(рисунок 2.10)	
Геометрия сопла	Металлическое сужающееся сопло с круглым поперечным сечением, Ø выхода 0,5 мм, Ø входа 3 мм, длина 10 мм	
Газ-носитель	Азот	
Угол наклона сопла относительно подложки, град	45	60

Продолжение таблицы 3.1

Параметр	8YSZ №5	GDC
Скорость движения подложки, мм/с	1	
Расстояние от сопла до подложки, мм	5	
Объем генератора аэрозоля (стальной цилиндрический сосуд), см ³	785	
Загрузка порошка, г.	2	
Геометрия области осаждения	Размер раstra 30×30 мм. Шаг раstra 0,25 мм, два взаимно перпендикулярных прохода	
Температура обжига, °С	1300	1200

Таблица 3.2 – Параметры осаждения электролитных мембран на подложках размером 50×50 мм.

Параметр	8YSZ №5	GDC
Структура и морфология порошка	Агломераты из частиц размером менее 100 нм (рисунок 2.3б)	Агломераты размером несколько микрометров (рисунок 2.6)
Удельная поверхность порошка, м ² /г	12±2	6,1
Давление в камере осаждения, Па	130±20	370±20
Абсолютное давление перед соплом, кПа	90±10	130±30
Характеристика насосной группы установки №2	(рисунок 2.11)	
Геометрия сопла	Щелевое сопло-Лавалья размером горла 0,5×10 мм и размером выходного сечения 1,5×10 мм	
Газ-носитель	Азот	
Угол наклона сопла относительно подложки, град	60	90
Скорость движения подложки, мм/с	3	
Расстояние от сопла до подложки, мм	10	
Объем генератора аэрозоля (стальной цилиндрический сосуд), см ³	785	
Загрузка порошка, г.	10	12
Геометрия области осаждения	Размер раstra 60×60 мм. Шаг раstra 1 мм, два прохода в прямую и обратную сторону.	
Температура обжига, °С	1300	1200

Были изготовлены образцы анод-поддерживаемых ТОТЭ диаметром 21 мм с мембраной электролита, осажденной методом АД. Было изготовлена два типа ТОТЭ. Тип 1 – подложка NiO/YSZ, электролит 8YSZ, катод LSM/10Sc1CeSZ. Тип 2 – подложка NiO/YSZ, электролит 8YSZ+GDC, катод LSC. Толщина электролита 8YSZ для ТОТЭ Тип 1 составила около 5 мкм, для ТОТЭ Тип 2 8YSZ

около 2 мкм, GDC около 1 мкм. Измерения вольтамперных характеристик образцов ТОТЭ Тип 1 и Тип 2 при использовании в качестве топлива увлажненного водорода и в качестве окислителя воздуха показали НРЦ выше 1 В в диапазоне исследованных температур от 650 °С до 850 °С, что свидетельствует о высокой степени глобальной газоплотности мембраны электролита. Образцы ТОТЭ продемонстрировали максимальную удельную мощность, равную около 0,45 Вт/см², 0,35 Вт/см² для ТОТЭ Тип1 и 0,8 Вт/см², 0,65 Вт/см² для ТОТЭ Тип2 при температурах 800 и 750 °С, соответственно. Исследования импедансного спектра показали, что омические потери образца Тип1 составили около 0,15 – 0,2 Ом×см² и образца Тип2 0,1 – 0,15 Ом×см² в диапазоне температур 750 – 800 °С, данные потери не являются основным вкладом в сопротивление ТОТЭ даже при использовании такого активного катода как LSC.

Был изготовлен анод-поддерживаемый ТОТЭ размером 50×50 мм с двухслойной электролитной мембраной 8YSZ+GDC, изготовленной методом АД, и двухслойным катодом LSCF+GDC/LSCF. Толщина 8YSZ электролита составила около 2,5 мкм, GDC – около 0,5 мкм. ВАХ продемонстрировали НРЦ, равное 0,9 В при 750 °С и 0,97 В при 650 °С, что указывает на присутствие газовых или электронных утечек через электролитную мембрану. Результаты импедансной спектроскопии показали, что омические потери при 750 °С и 650 °С составляют 0,11 Ом×см² и 0,17 Ом×см², соответственно, что является следствием высокой ионной проводимости изготовленной методом АД мембраны. Причиной относительно низких значений НРЦ являются дефекты в мембране, образующиеся при спекании из-за присутствия в пленке случайных агломератов, возникших из-за относительно больших потоков газа, а также неравномерной генерации аэрозоля в используемой системе генерации с течением времени.

4 Металл-поддерживаемые ТОТЭ с анодом, изготовленным методом аэрозольного осаждения в вакууме (AD)

4.1 Исследование зависимости микроструктуры функционального анода от параметров осаждения и обжига

При изготовлении металл-поддерживаемых ТОТЭ использование легко окисляемой структуры (пористый или перфорированный металл) в качестве несущего основные механические нагрузки элемента делает крайне нерекомендуемыми обжиги в воздушной атмосфере при температуре выше 300 °С. В свою очередь, ограничение на высокотемпературные обработки в воздушной атмосфере существенно осложняет применение методов изготовления функциональных слоев ТОТЭ с использованием металло-органических паст или чернил и, в случае металл-поддерживаемых ТОТЭ, требует многостадийных и долгих обжигов как в воздушной, так и в восстановительной атмосферах [4]. Методы термического напыления, часто используемые для изготовления анода металл-поддерживаемых ТОТЭ, обеспечивают неоптимальную структуру электродов в связи с проблемой низкой пористости и слабо развитой трехфазной границы [27]. Кроме того, при осаждении композитных электродов возникает проблема различных температур плавления порошков, составляющих композит.

Метод АД позволяет осаждать композитные пленки из сухого порошка с высокой производительностью (до $10 \text{ мм}^3/\text{мин}$) [14]. Результирующие пленки характеризуются нанокристаллической структурой и высокой плотностью относительно методов нанесения из суспензии, что обеспечивает их низкую температуру консолидации. Отсутствие органических связующих и относительно высокая плотность исходных слоев, осажденных методом АД, позволяет изготавливать металл-поддерживаемые ТОТЭ с минимальным количеством промежуточных обжигов.

4.1.1 Влияние морфологии и состава осаждаемых композитов

На рисунке 4.1 представлены типичные СЭМ-изображения поверхности анода, осажденного из композитов NiO/10Sc1YSZ (63/37 масс.%) (рисунок 4.1а-б), Ni/10Sc1YSZ (50/50 масс.%) (рисунок 4.1в-г), Ni/GDC (50/50 масс.%) (рисунок 4.1д-е). При использовании порошка NiO/10Sc1YSZ (63/37 масс.%) с представленной на рисунке 2.7 структурой и морфологией, не удавалось достичь равномерного закрытия металлической подложки при времени осаждения на площадь $30 \times 30 \text{ мм}$ до 1 часа. Данное обстоятельство, вероятно, связано с тем, что твердость использованных частиц NiO является относительно высокой, что приводило к частичной эрозии ранее осажденной пленки. В свою очередь анодные слои, осажденные из порошков Ni/10Sc1YSZ и Ni/GDC, полностью закрывают поверхность металлической подложки, в обоих случаях пленка состоит из субмикронных частиц с размером, соответствующим размеру частиц, составляющих агломераты исходного порошка (рисунок 2.7).

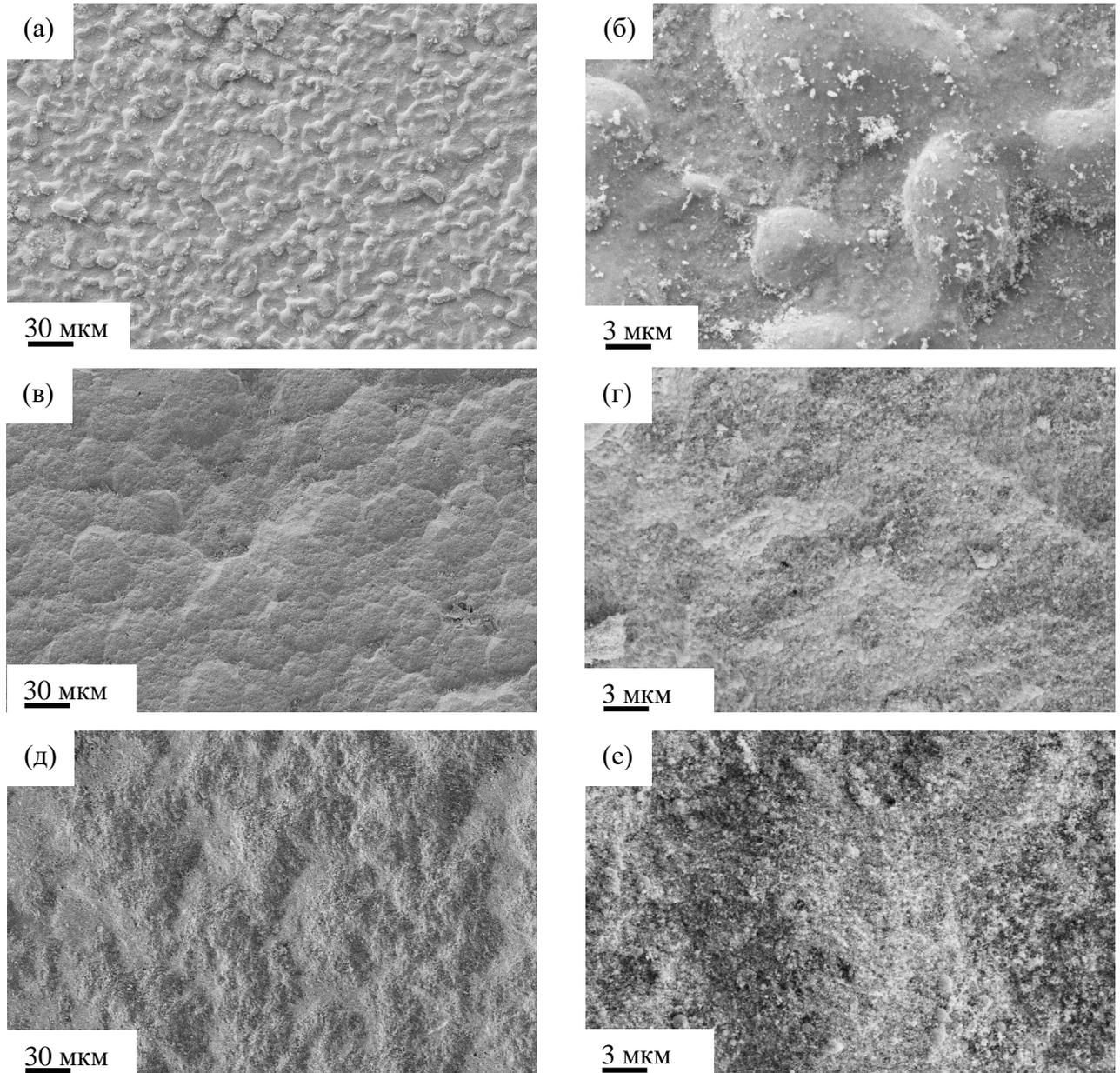


Рисунок 4.1 – СЭМ-изображения поверхности анода, осажденного из композитов NiO/10Sc1YSZ (63/37 масс.%) (а-б), Ni/10Sc1YSZ (50/50 масс.%) (в-г), Ni/GDC (50/50 масс.%) (д-е).

На рисунке 4.2 представлены СЭМ изображения сечения анодных слоев Ni/10Sc1YSZ и Ni/GDC. Полная толщина пленок в обоих случаях составила около 30 мкм. В случае Ni/GDC (рисунок 4.2б) видно, что анод проникает в поры на глубину около 15–30 мкм, толщина слоя над поверхностью подложки составляет около 5–10 мкм.

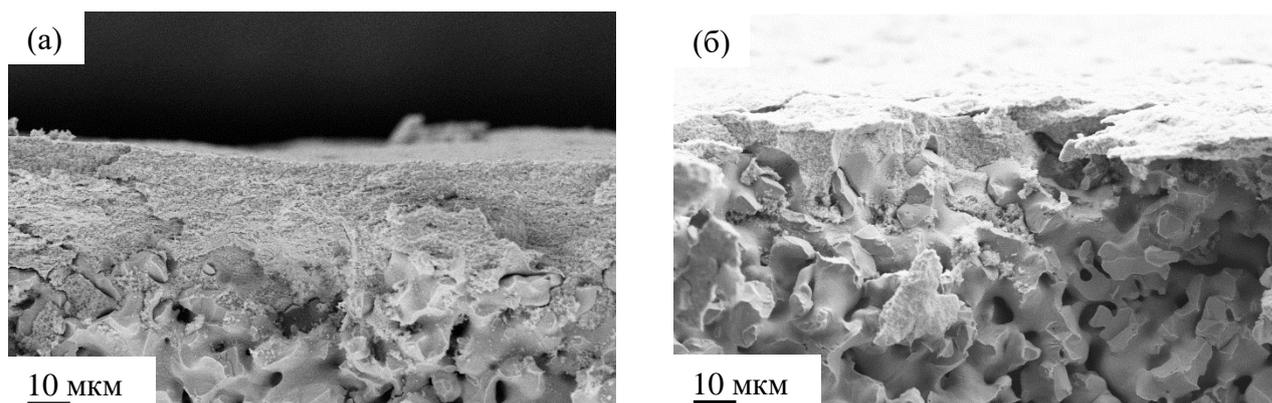


Рисунок 4.2 – СЭМ-изображения сечения металлической подложки с анодом, осажденным из порошка Ni/10Sc1YSZ (50/50 масс.%) (а) и Ni/GDC (50/50 масс.%) (б).

В таблице 4.1 представлены результаты EDX анализа слоя Ni/GDC, полученные с областей показанных на рисунке 4.3. Из полученных данных видно, что среднее соотношение Ni в результирующей пленке составляет около 43 масс. % (с учетом анионнов кислорода по стехиометрии GDC) (Spectrum 1), что является близким значением к соотношению в исходном порошке. Данные значения Ni находятся в подходящих для использования в аноде ТОТЭ границах [79]. При этом в пленке существуют области размером порядка микрометра с обеднением по Ni (Spectrum 2,3).

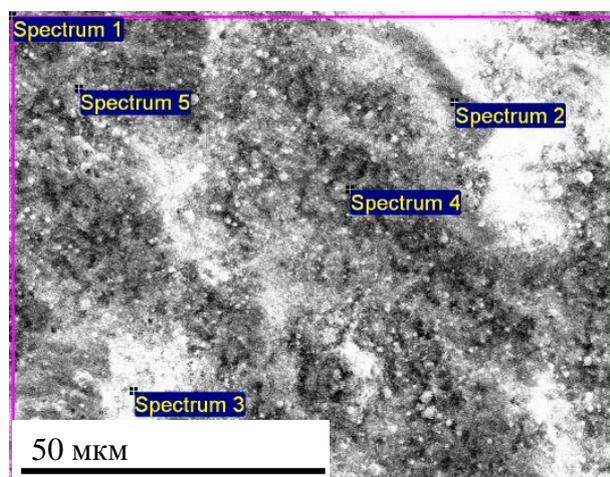


Рисунок 4.3 – Области EDX анализа.

Таблица 4.1 – Результаты EDX с областей, представленных на рисунке 4.3, масс. %.

Spectrum	Ni	Ce	Gd
Spectrum 1	48,08	45,22	6,69
Spectrum 2	38,09	54,13	7,77
Spectrum 3	28,59	63,22	8,18
Spectrum 4	52,10	42,33	5,58
Spectrum 5	46,72	46,78	6,50

На рисунке 4.4 представлены изображения поверхности анодных слоев после вакуумного обжига при температуре 1100 °С.

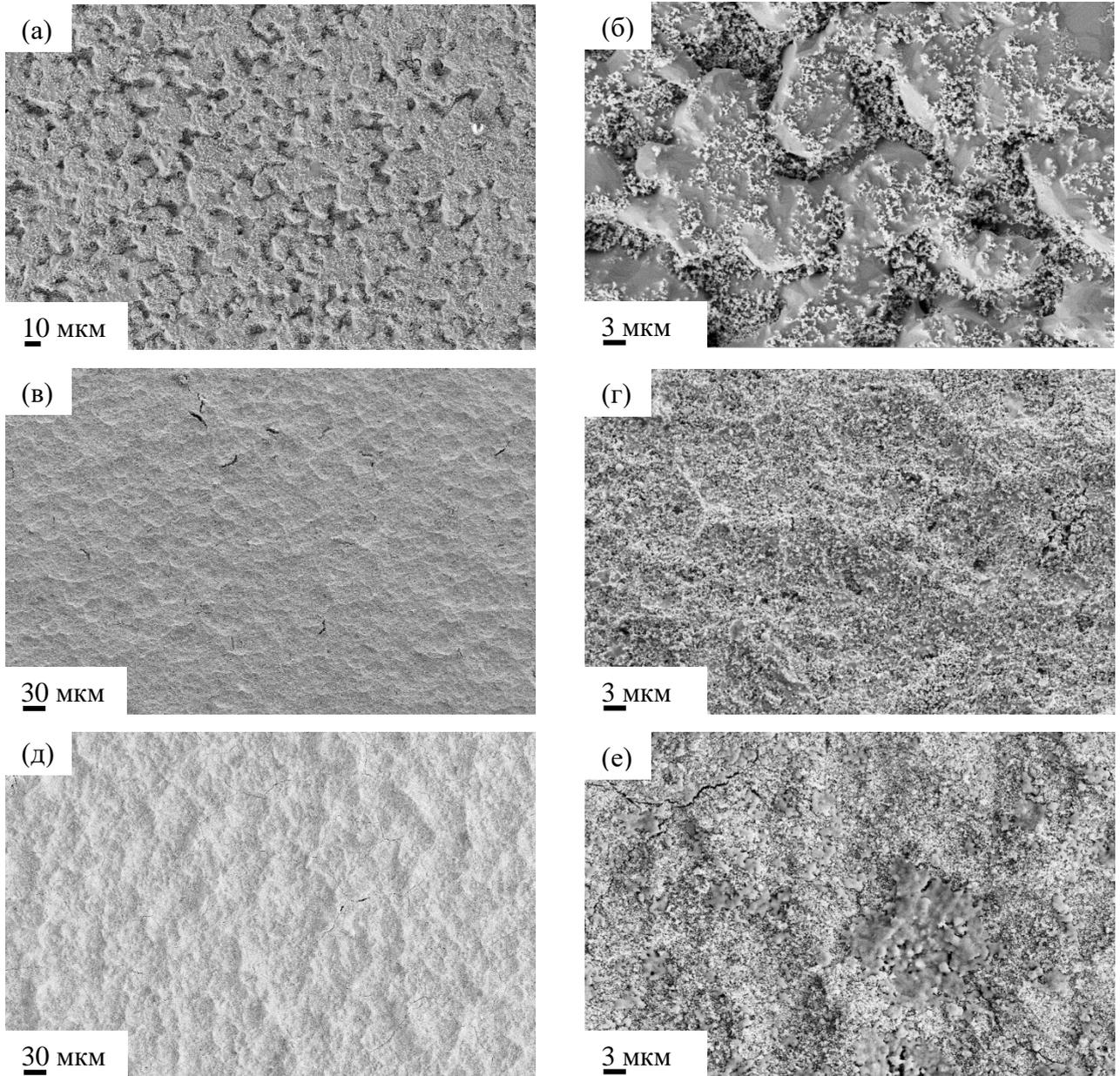


Рисунок 4.4 СЭМ-изображения поверхности анодов NiO/10Sc1YSZ (а-б), Ni/10Sc1YSZ (в-г), Ni/GDC (д-е) после обжига при температуре 1100 °С.

Было обнаружено, что после вакуумного обжига, не смотря на высокую плотность исходного осажденного слоя, анодный слой на основе композита NiO/10Sc1YSZ обладает недостаточной плотностью при низком содержании металлического

никеля. Формирование такой микроструктуры объясняется совместным влиянием двух факторов:

- объемный эффект восстановления оксида никеля до металла составляет 38 %, что понижает плотность электродного слоя;
- диффузия никеля в металлическую подложку приводит к обеднению анода по никелю (рисунок 4.4а-б).

Так как увеличение доли NiO в композите свыше 60 об.% является нецелесообразным вследствие возникновения недостатка объемной доли анионного проводника, дальнейшие работы проводились с композитами, в которых NiO был заменен на металлический никель (10Sc1YSZ/Ni и GDC/Ni). Как видно из рисунка 4.4в-е, в случае композитов Ni/10Sc1YSZ и Ni/GDC после спекания при температуре 1100 °С не наблюдается значительного снижения плотности анода или проявления структуры металлической подложки.

4.1.2 Влияние режима высокотемпературной обработки на морфологию осаждаемых анодных слоев

Для определения оптимальной температуры формирования осажденного слоя анода были проведены исследования зависимости микроструктуры анодов Ni/10Sc1YSZ и Ni/GDC (параметры осаждения представлены в параграфе 4.5, таблица 4.3 – 4.4) от температуры вакуумного обжига.

На рисунках 4.5 – 4.6 представлены СЭМ-изображения поверхности и сечения осажденного методом АД 10Sc1YSZ/Ni анода после вакуумного обжига в диапазоне температур 900 – 1100 °С. Как видно из рисунка, при температуре 900 °С на поверхности анода наблюдается появление агломератов металлического Ni размером до 5 мкм. Повышение температуры вакуумного обжига приводит к перераспределению никеля и формированию однородного композита при температуре 1100 °С.

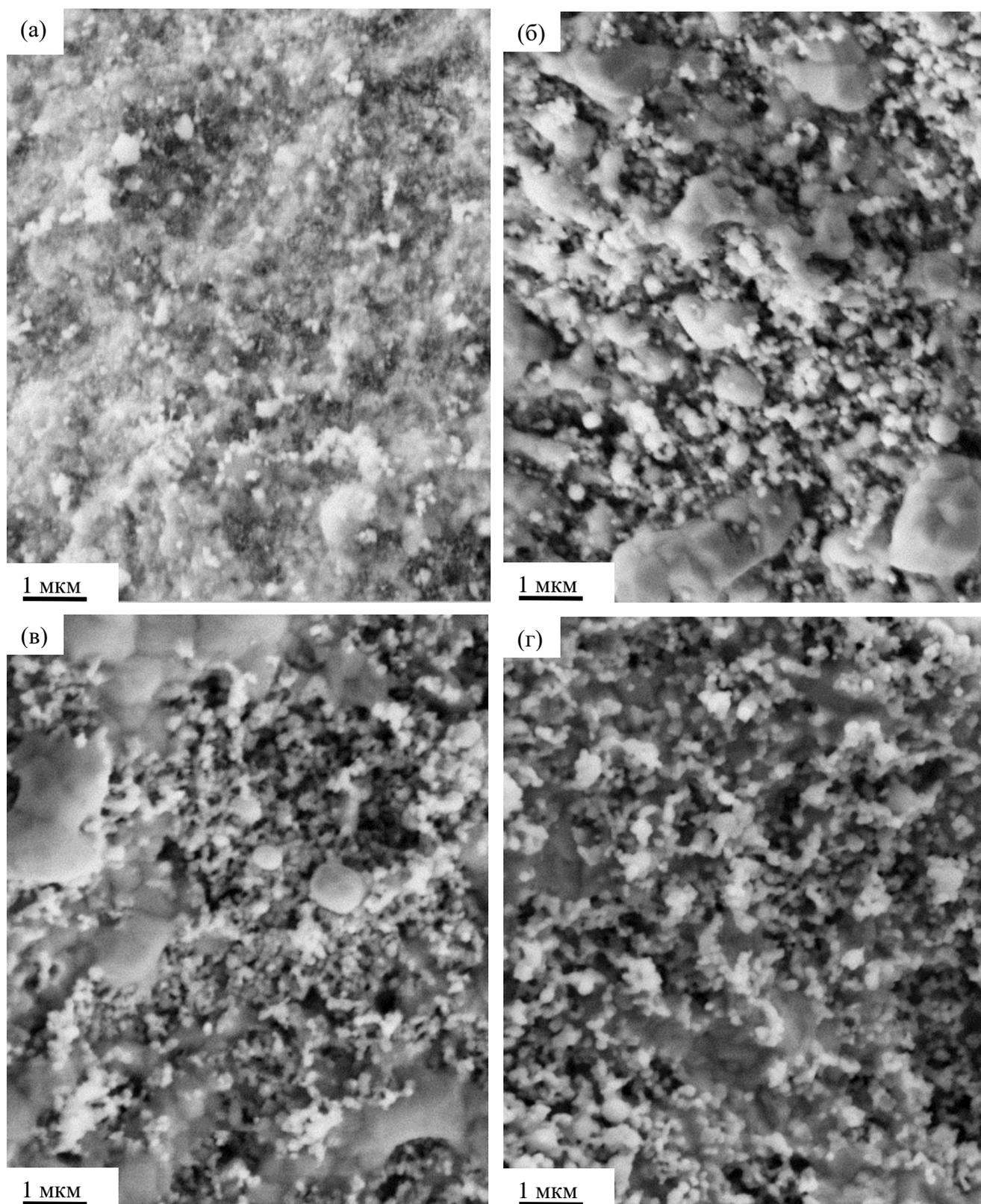


Рисунок 4.5 – Поверхность Ni/10Sc1YSZ после осаждения (а) и после вакуумного обжига при температурах 900 °С (б), 1000 °С (в), 1100 °С (г).

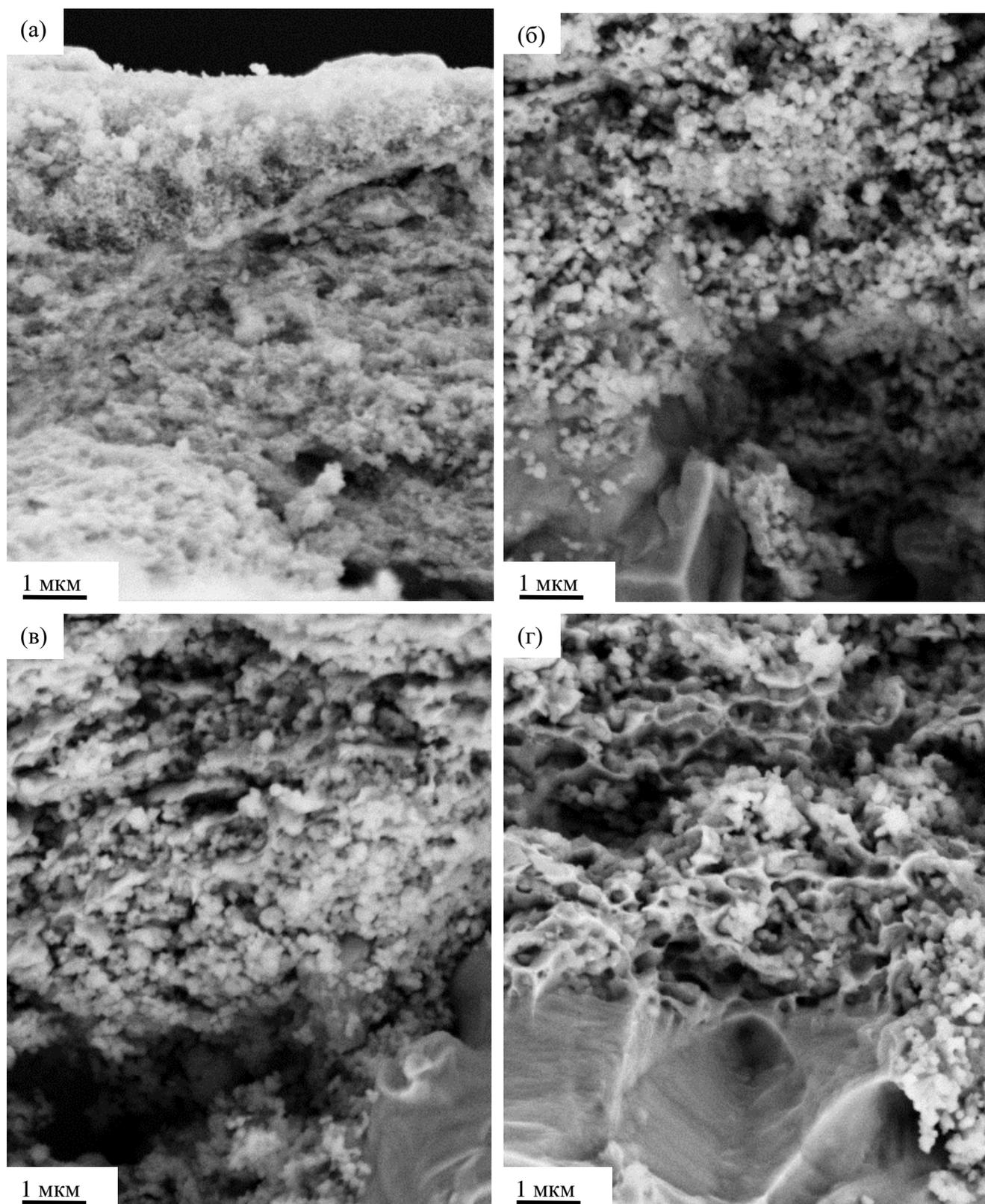


Рисунок 4.6 – Сечения Ni/10Sc1YSZ после осаждения (а) и после вакуумного обжига при температурах 900 °С (б), 1000 °С (в), 1100 °С (г).

Стоит отметить, что рост температуры спекания до 1100 °С не приводит к заметному увеличению размера зерна анион-проводящей фазы. Связанность зерен 10Sc1YSZ наблюдается только при максимальной температуре обжига. На изображениях сечения композита Ni/10Sc1YSZ (рисунок 4.6) при температурах 900 – 1100 °С не наблюдается локальной агломерации Ni как в случае поверхности, кроме того, размер структуры на сечении образца, обожженного при 900°С, указывает на значительно меньшее содержание Ni по толщине анода, чем на поверхности, что может привести к низкой электронной проводимости. На сечении образца после обжига при 1100 °С заметно, что фаза Ni приобретает явно выраженную слоевую структуру. Из представленных результатов спекания композита 10Sc1YSZ/Ni наиболее оптимальной температурой спекания представляется 1100 °С, которая позволяет получить равномерный металл-керамический композит со связными анион- и электро-проводящими кластерами.

На рисунках 4.7 – 4.8 представлены результаты вакуумного обжига при температурах 900-1100 °С осажденного методом AD композиционного Ni/GDC анода. Из рисунков следует, что уже при температуре 900 °С наблюдается укрупнение зерен осажденного анода, при этом агломерации Ni, как в случае слоя на основе Ni/10Sc1YSZ композита, не наблюдается. Повышение температуры вакуумного обжига приводит к улучшению связанности композита и увеличению размера зерен до субмикронного размера, в том числе фазы GDC. При достижении 1100 °С, как следует из рисунка 4.7г, наблюдается значительное агломерирование Ni на поверхности осажденного электрода. При температуре 1000 °С отсутствуют признаки агломерации Ni (рисунок 4.7в, 4.8в) при этом наблюдается заметное укрупнение зерен осажденного композита и образование связанной структуры субмикронного масштаба. Таким образом, оптимальная температура спекания осажденного анода Ni/GDC в вакууме находится в диапазоне 900 – 1000 °С.

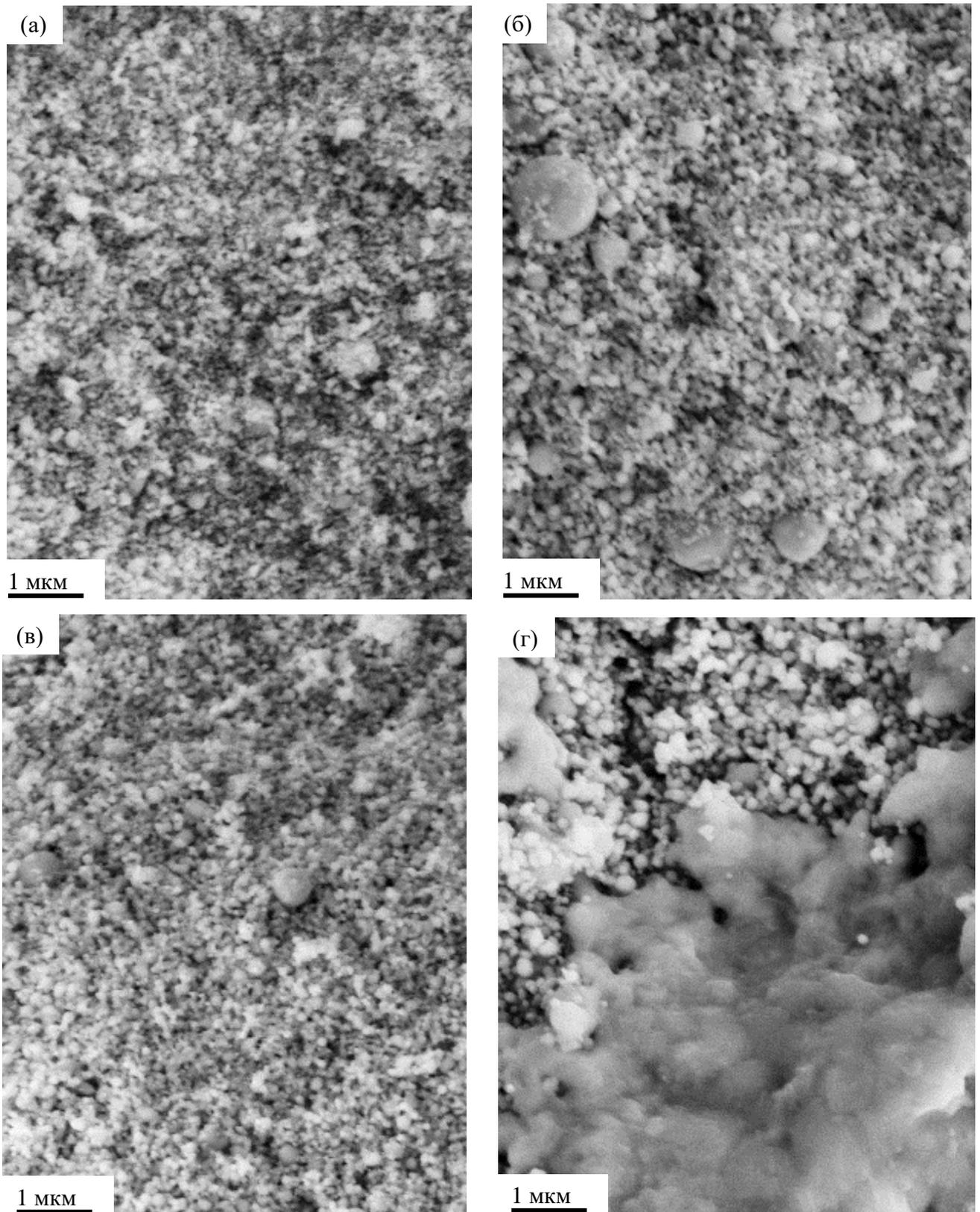


Рисунок 4.7 – СЭМ-изображения поверхности слоя Ni/GDC после осаждения (а) и после вакуумного обжига при температурах 900 °C (б), 1000 °C (в) и 1100 °C (г).

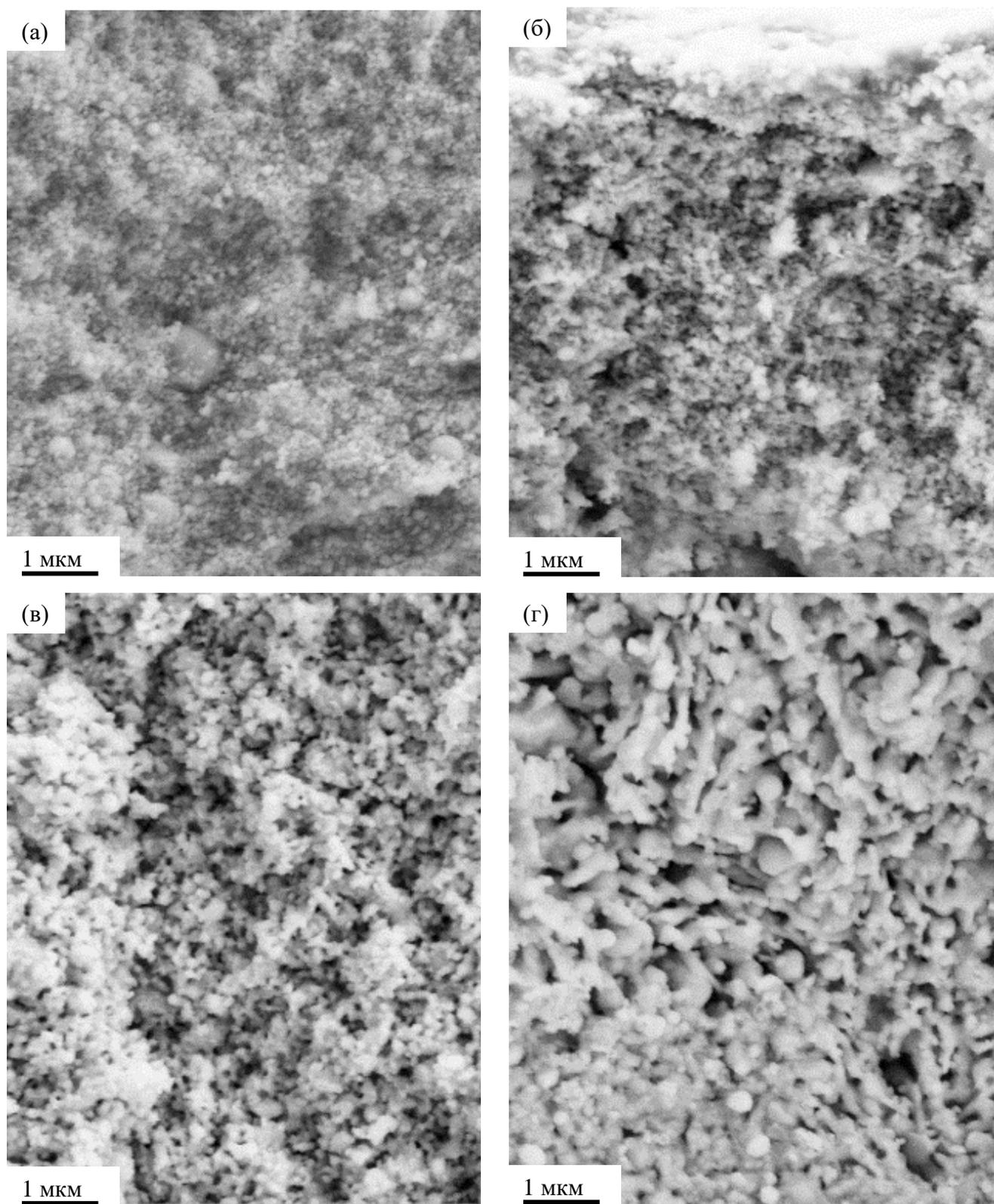


Рисунок 4.8 – СЭМ-изображения поперечного сечения слоя Ni/GDC после осаждения (а) и после вакуумного обжига при температурах 900 °С (б), 1000 °С (в), 1100 °С (г).

Как показано выше, оптимальная температура спекания осажденного анодного слоя лежит в области 1000 ± 100 °С. Возможность спекания анода ТОТЭ при настолько низкой температуре обеспечивается свойствами осажденных АД пленок:

- активная диффузия вследствие достаточно плотной упаковки частиц осажденного АД методом слоя;
- термодинамический стимул, связанный с субмикронным размером частиц.

Как в случае композита Ni/10Sc1YSZ, так и Ni/GDC структура анода является субмикронной, что в случае равномерного распределения фаз будет благоприятным фактором для протекания химической реакции окисления топлива в связи с развитой трехфазной границей.

В связи с большей ионной проводимостью GDC по сравнению с 10Sc1YSZ в температурной области работы металл-поддерживаемого ТОТЭ 500 – 750 °С (рисунок 2.1), а также более низкими температурами спекания (900 – 1000 °С) изготовленного функционального анода Ni/GDC без признаков агломерации Ni, и с учетом того факта что, оксиды церия в отличии от оксидов циркония не образуют непроводящих фаз при контакте с катодами на основе кобальтитов, для изготовления полноценных металл-поддерживаемых ТОТЭ был выбран Ni/GDC (50/50 масс.%) композит.

4.1.3 Влияние режима осаждения на структуру и морфологию осаждаемых анодных слоев

Морфология и структура порошка, пожалуй, являются основными параметрами, влияющими на свойства изготовленной пленки, тем не менее, давление перед соплом и давление в камере осаждения также являются важными параметрами. На рисунке 4.9 представлена поверхность анодного слоя Ni/GDC,

осажденного при давлениях в камере осаждения 0,5 Торр, 1,5 Торр и 6 Торр, абсолютное давление перед соплом при этом равнялось 0,3 бар, 1 бар, 4,2 бар. Из рисунка видно, что осаждение при давлении 0,5 Торр привело к присутствию на поверхности пленки не раздробившихся агломератов. На рисунке 4.10 представлены изображения поверхности и сечения пленки, осажденной при давлении 6 Торр после спекания в условиях вакуума. Из рисунка 4.10 следует, что на поверхности пленки присутствуют отдельные дефекты шириной в несколько микрометров.

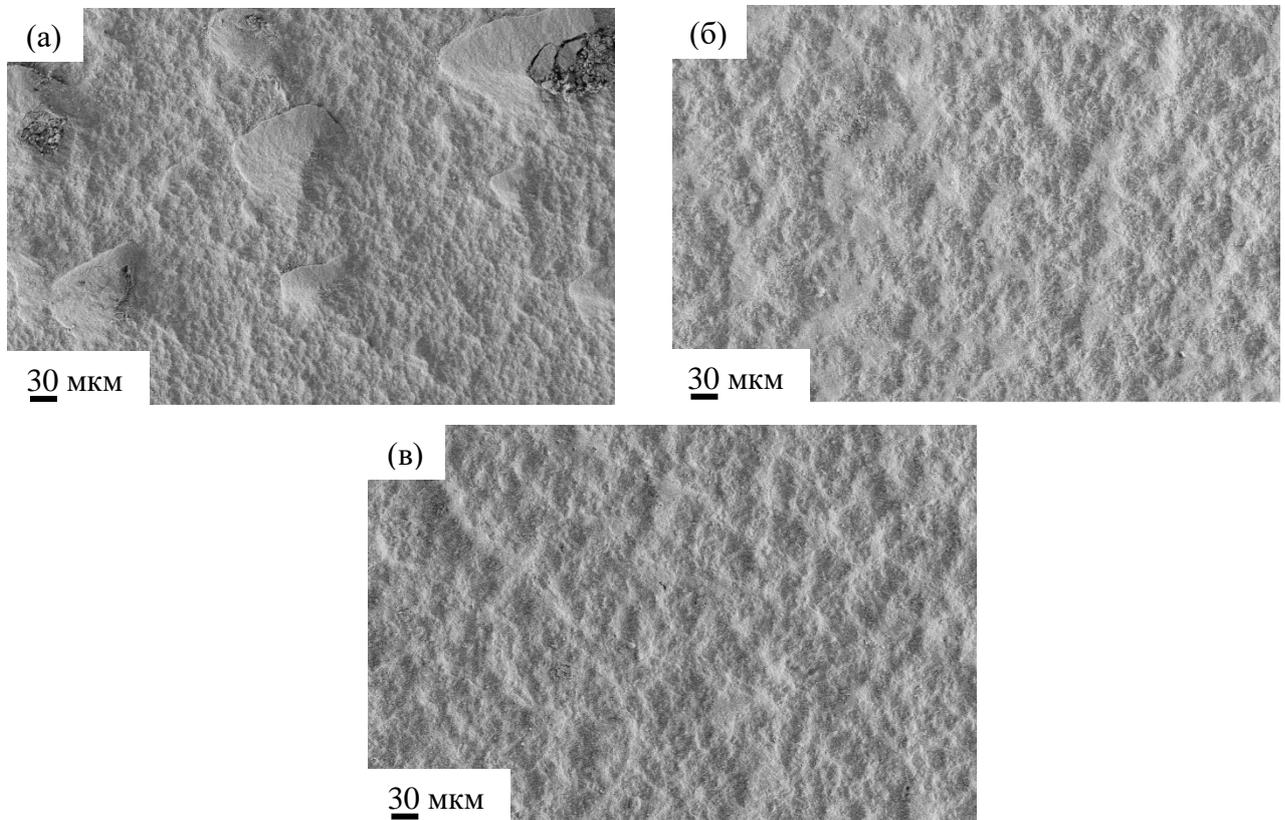


Рисунок 4.9 – СЭМ изображения поверхности Ni/GDC слоя, осажденного при давлениях в камере осаждения 0,5 Торр (а), 1,5 Торр (б), 6 Торр (в).

Таким образом, можно сделать некоторые качественные выводы о влиянии давления в камере осаждения (перед соплом) на свойства пленки при осаждении порошка агломератов низкой плотности. При низких давлениях агломераты низкой плотности не дробятся до составляющих их частиц, что может приводить

как к присутствию данных недофрагментированных агломератов на поверхности, так и к полному отсутствию пленки. При высоких давлениях увеличивается эффект эрозии, а, значит, снижается максимальная достижимая толщина и эффективность осаждения, и, кроме того, при высоких давлениях увеличивается неравномерность свойств пленки (плотность, толщина). Увеличение неравномерности свойств пленки при высоких давлениях может быть вызвано большим количеством причин, таких как: усиление влияния особенностей структуры подложки (в поры осаждается иначе чем на зерна), усиление неравномерности распределения скоростей по сечению струи газа, увеличение среднего размера частиц (см. параграф 1.5) а также ширины диапазона размеров частиц, достигающих подложки, и др.

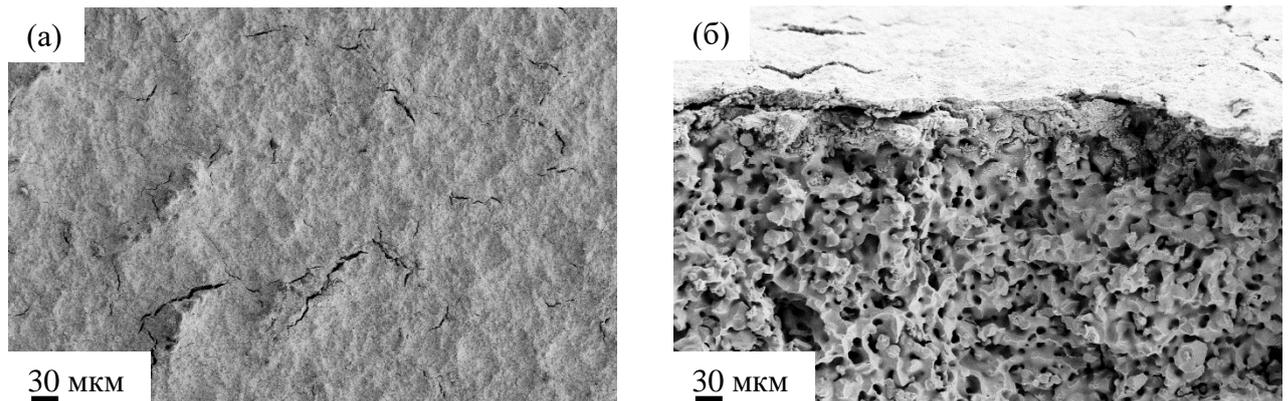


Рисунок 4.10 – СЭМ изображения поверхности (а) и сечения (б) Ni/GDC, осажденного при давлении в камере осаждения 6 Торр после спекания в условиях вакуума.

Следует отметить, что в данном случае не так важны сами значения давлений, так как зависимости будут сдвигаться по шкале давлений при изменении свойств порошка, геометрии сопла, насосной группы, системы генерации аэрозоля и др. В данном случае для изготовления анода было выбрано давление 1,5 Торр.

На рисунках 4.11 – 4.12 представлено СЭМ-изображение поверхности и сечения функционального анодного слоя Ni/GDC после обжига при температуре 1000 °С, итоговые параметры изготовления могут быть найдены в параграфе 4.5 (таблица 4.4). Из рисунка видно, что на поверхности присутствуют трещины длиной в несколько десятков микрон и шириной менее микрона. Данные дефекты не представляют значительной проблемы в связи с тем, что осаждаемый впоследствии с помощью метода магнетронного напыления электролитный слой будет иметь толщину около 5 мкм и перекроет образовавшиеся в аноде трещины. Анодный слой проникает внутрь подложки на толщину около 40 мкм, при этом полная толщина пленки составляет около 50 – 55 мкм. После слома отсутствуют признаки отслоения анодного слоя от металлической подложки, что свидетельствует о высоких показателях адгезии. Неравномерность по толщине анодного слоя над поверхностью металлической подложки составляет до 5 мкм.



Рисунок 4.11 – СЭМ-изображение поверхности функционального анода Ni/GDC, осажденного методом АД и обожжённого в вакууме при температуре 1000 °С.

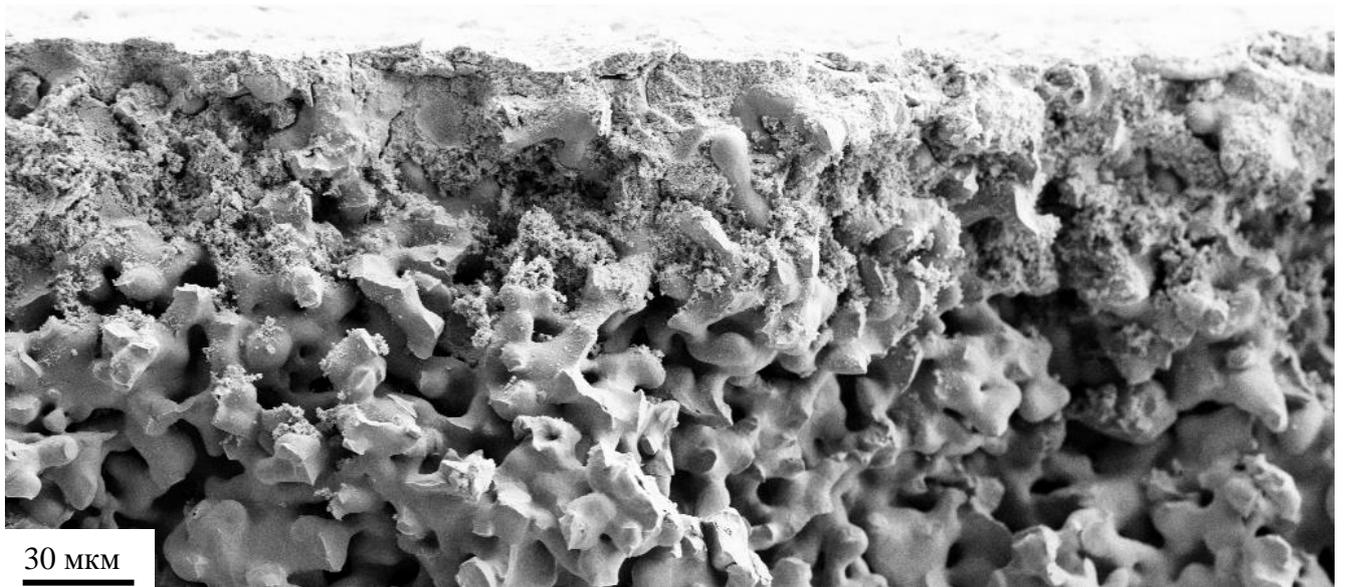


Рисунок 4.12 – СЭМ-изображение поперечного сечения металлической пористой подложки с функциональным анодом Ni/GDC, осажденным методом АД и обожжённым в вакууме при температуре 1000 °С.

4.2 Исследование микроструктуры электролитной мембраны, изготовленной методом магнетронного напыления

Мембрана электролита металл-поддерживаемых ТОТЭ должна иметь толщину в несколько микрометров для обеспечения высокой проводимости при низких температурах работы (550 – 650 °С), при данной толщине мембрана должна обладать минимальной степенью пористости и дефектности для обеспечения высоких показателей газоплотности.

Для изготовления электролитной мембраны металл-поддерживаемых ТОТЭ в данной работе был выбран метод магнетронного напыления. Данный метод позволяет изготавливать электролитные мембраны толщиной от нескольких сотен нанометров до нескольких микрометров с высокой степенью газоплотности без высокотемпературной обработки, что в сочетании с методом АД открывает путь для изготовления всего металл-поддерживаемого ТОТЭ без использования промежуточных обжигов.

В качестве материала электролитной мембраны был выбран GDC. Нанесение слоя GDC электролита осуществлялось методом магнетронного напыления в Институте сильноточной электроники СО РАН. Сформированные данным методом электролитные мембраны обладают требуемым уровнем газоплотности даже без дополнительного обжига в воздушной атмосфере. Однако, стоит отметить, что для полной кристаллизации и выравнивания содержания кислорода до стехиометрических значений напылённые магнетронным методом слои рекомендуется обжечь на воздухе при температуре 950–1200 °С в зависимости от материала электролита [80, 81].

4.2.1 Структура мембраны электролита металл-поддерживаемого ТОТЭ, изготовленной методом магнетронного напыления

На рисунке 4.13 приводится СЭМ-изображение поверхности образца металл-поддерживаемого ТОТЭ с осажденным GDC электролитом на Ni/GDC анод, изготовленный методом АД. Как видно из рисунка, сформированный электролитный слой, в целом, повторяет рельеф исходной поверхности, при этом такие дефекты, как поры и трещины, не наблюдаются.

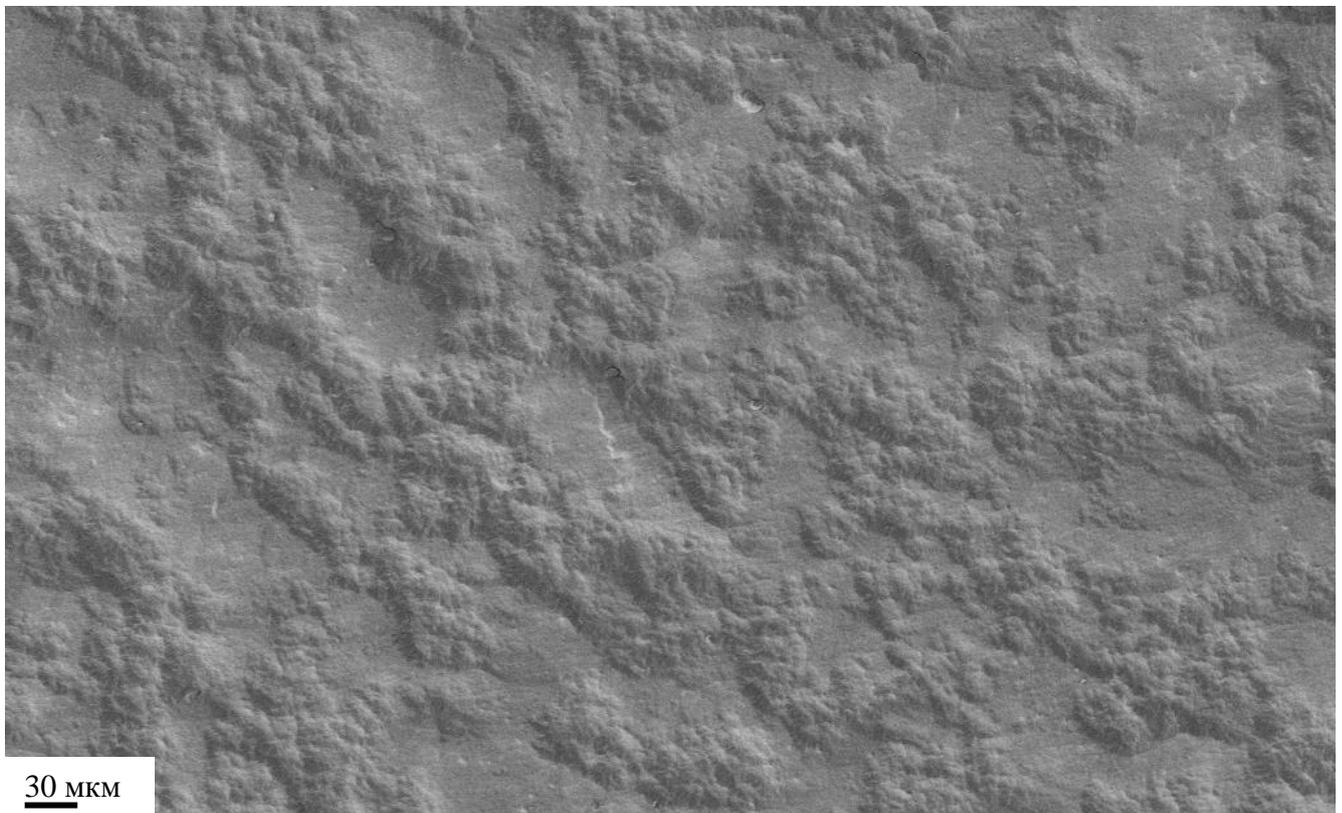


Рисунок 4.13 – СЭМ-изображения поверхности образца с осажденным методом магнетронного напыления GDC электролитом на Ni/GDC анод.

Как можно видеть на рисунке 4.14а, при большем увеличении на поверхности напыленного электролита заметен микрорельеф, являющийся следствием столбчатого роста формируемого слоя. Столбчатая структура пленки хорошо различима при исследовании поперечного сечения осажденных слоев

(рисунок 4.14б), однако, столбчатый рост не приводит к формированию сквозных пор. Также стоит отметить высокую адгезию напыленного электролита к поверхности анодного слоя, сформированного методом АД.

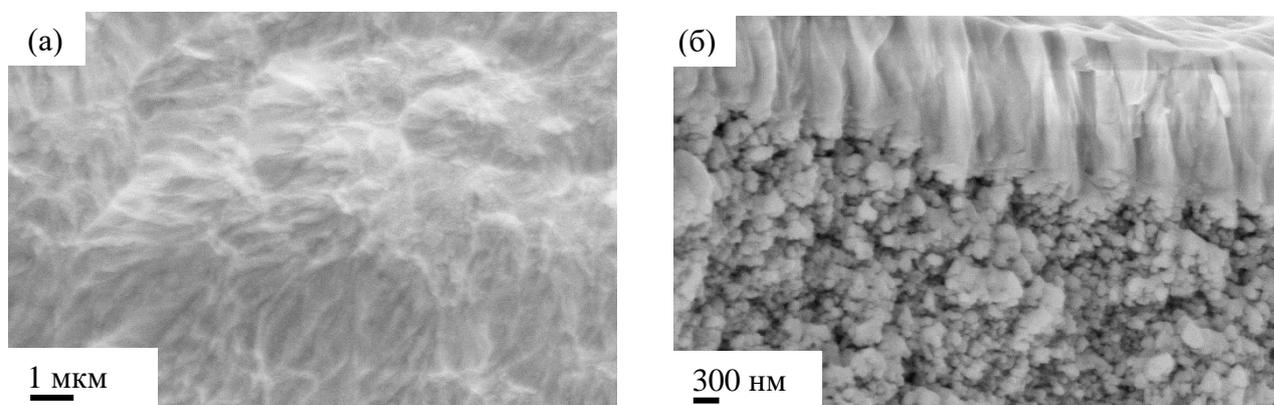


Рисунок 4.14 – СЭМ-изображение поверхности (а) и поперечного сечения (б) образца с осажденным методом АД анодным слоем Ni/GDC и напыленным магнетроном электролитом GDC.

4.2.2 Влияние режима высокотемпературной обработки на структуру и морфологию мембраны электролита металл-поддерживаемого ТОТЭ, изготовленной методом магнетронного напыления

Как было показано ранее, для консолидации анодного слоя, сформированного АД методом, необходим обжиг в вакууме при температуре 900 – 1000 °С. С целью исследования влияния предварительного обжига анодного слоя на структуру напыленного магнетронным методом электролитного слоя, были использованы образцы несущего металла с нанесенным анодным слоем до и после обжига в вакууме при температуре 1000 °С. На рисунках 4.15 – 4.16 представлены СЭМ-изображения сечения элемента с осажденным электролитным слоем на анодный слой без предварительного обжига (рисунок 4.15) и с предварительным обжигом в вакууме при температуре 1000 °С (рисунок 4.16).

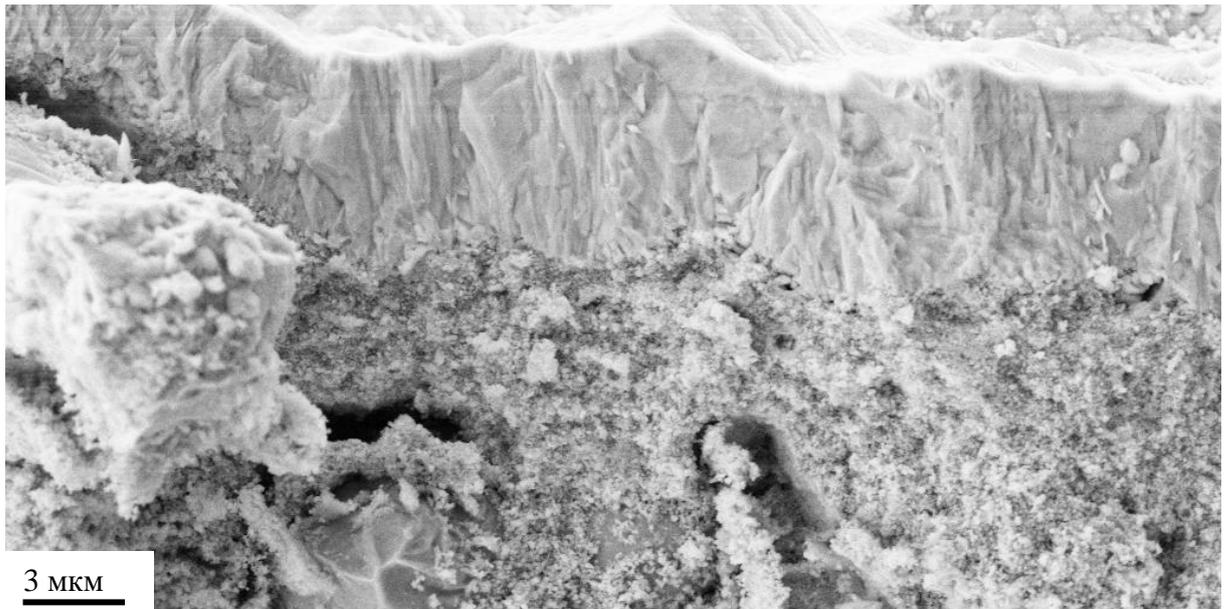


Рисунок 4.15 – СЭМ-изображение поперечного сечения образца с осажденным методом AD слоем Ni/GDC без предварительного обжига в вакууме и напыленным магнетроном электролитом GDC.

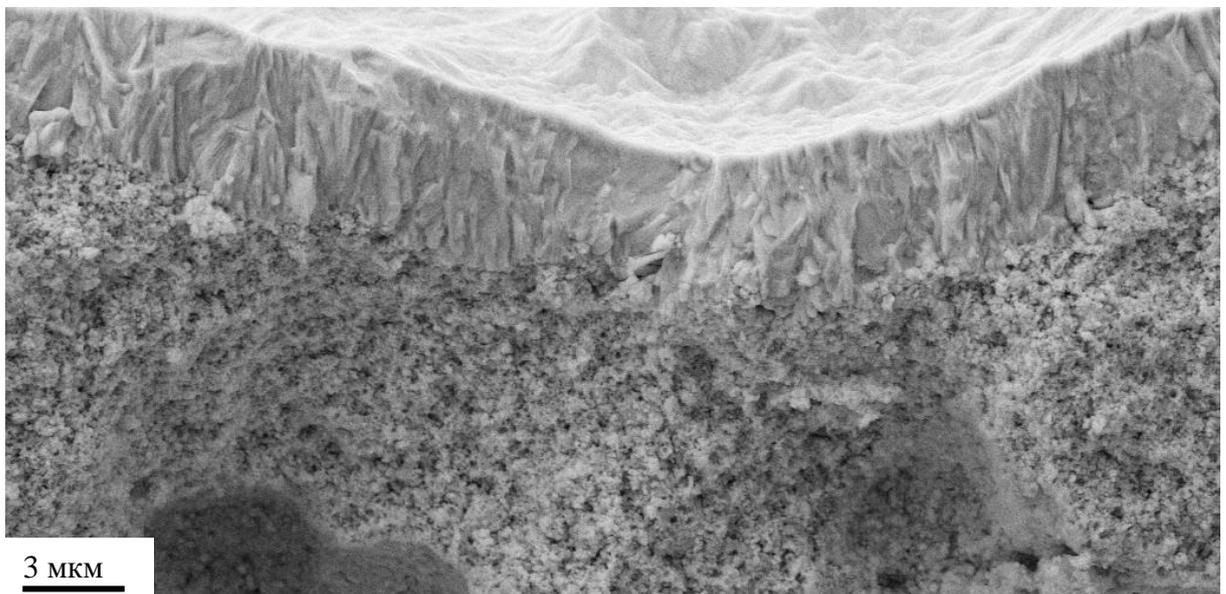


Рисунок 4.16 – СЭМ-изображение поперечного сечения образца с осажденным методом AD слоем Ni/GDC с предварительным обжигом в вакууме при 1000 °C и напыленным магнетроном электролитом GDC.

Как видно из рисунков, электролит обладает хорошей адгезией к анодному слою, без признаков деламинации. Профиль мембраны повторяет рельеф

анодного слоя, при этом не наблюдаются какие-либо дефекты роста. Качество адгезии в случаях предварительно обожженного и не обожженного анодного слоя визуально не отличается.

Как было показано ранее, после обжига в вакууме при 1000 °С на поверхности анодного слоя можно было обнаружить отдельные трещины шириной до 1 мкм, однако, на поверхности осажденной электролитной пленки никаких дефектов обнаружено не было.

Также было исследовано влияние совместного обжига в вакууме образца анод-поддерживаемого ТОТЭ с осажденным методом АД анодом и магнетронным методом электролитом. Для этого производился обжиг в вакууме при оптимальной для анода температуре 1000 °С. Как можно видеть на рисунке 4.17, после обжига в вакууме при 1000 °С на поверхности электролита появляются отдельные образования размером до 1 мкм, выступающие над общей плоскостью сформированной пленки. Среди возможных причин наиболее вероятной представляется фазовое расслоение электролита по причине неполной стехиометричности по кислороду осажденного слоя.

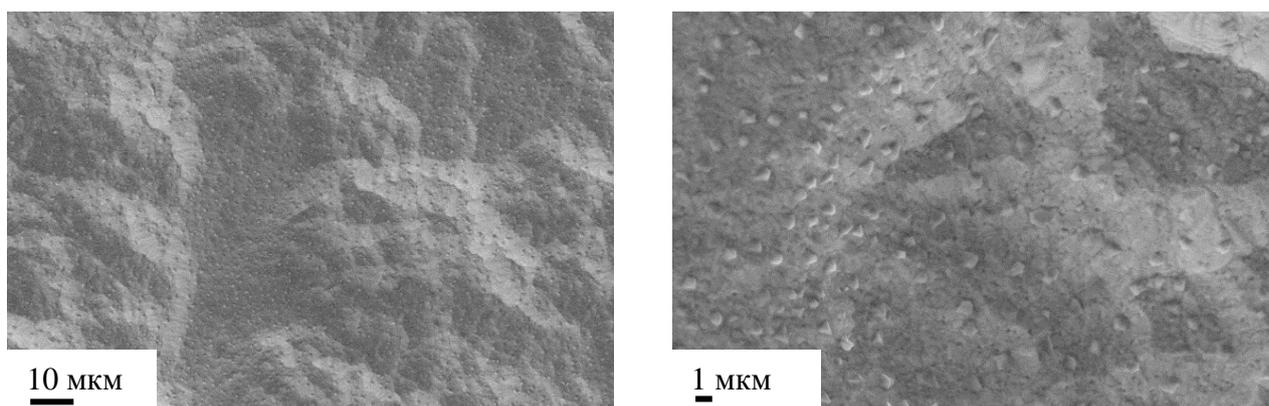


Рисунок 4.17 – СЭМ-изображение поверхности электролита GDC, осажденного магнетронным методом, после обжига в вакууме при 1000 °С.

4.3 Исследование микроструктуры и электрохимических характеристик металл-поддерживаемых ТОТЭ диаметром 23 мм

С целью исследования электрохимических характеристик металл-поддерживаемых ТОТЭ была изготовлена серия образцов диаметром 23 мм с Ni/GDC анодом, осажденным методом АД и спеченным при температуре 1000 °С в условиях вакуума, GDC электролитом, осажденным методом магнетронного напыления, и LSC катодом, изготовленным методом трафаретной печати и спеченным в процессе запуска ТОТЭ в работу. На рисунке 4.18 представлены фотография и СЭМ-изображения сечения металл-поддерживаемого ТОТЭ после проведения электрохимических испытаний.

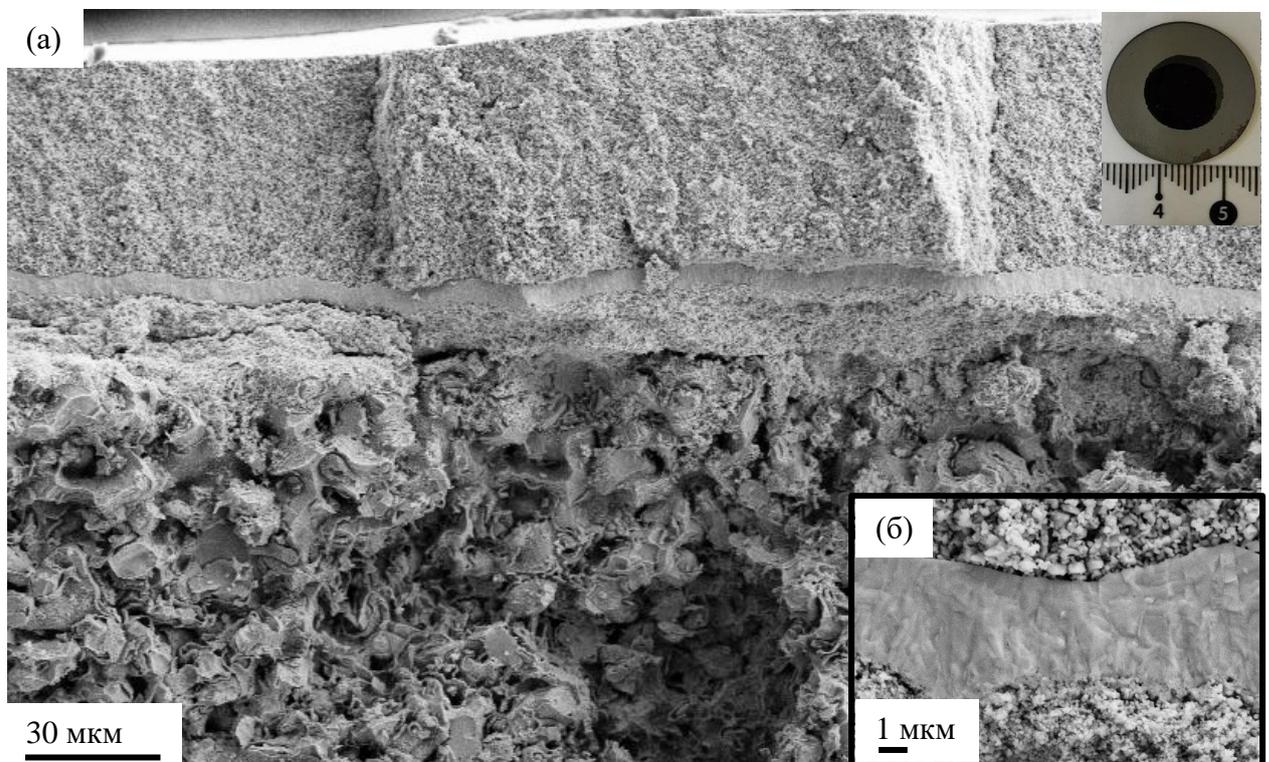


Рисунок 4.18 – Фото до испытаний и СЭМ-изображение поперечного сечения металл-поддерживаемого ТОТЭ после испытаний в меньшем увеличении (а) и при увеличении электролита (б).

На рисунке 4.19 приводятся ВАХ и мощностные зависимости для металл-поддерживаемого ТОТЭ диаметром 23 мм. Исследования проводились в температурном диапазоне (500 – 750 °С). В качестве топлива использовался увлажненный (около 3 % H₂O) водород, а в качестве окислителя – воздух.

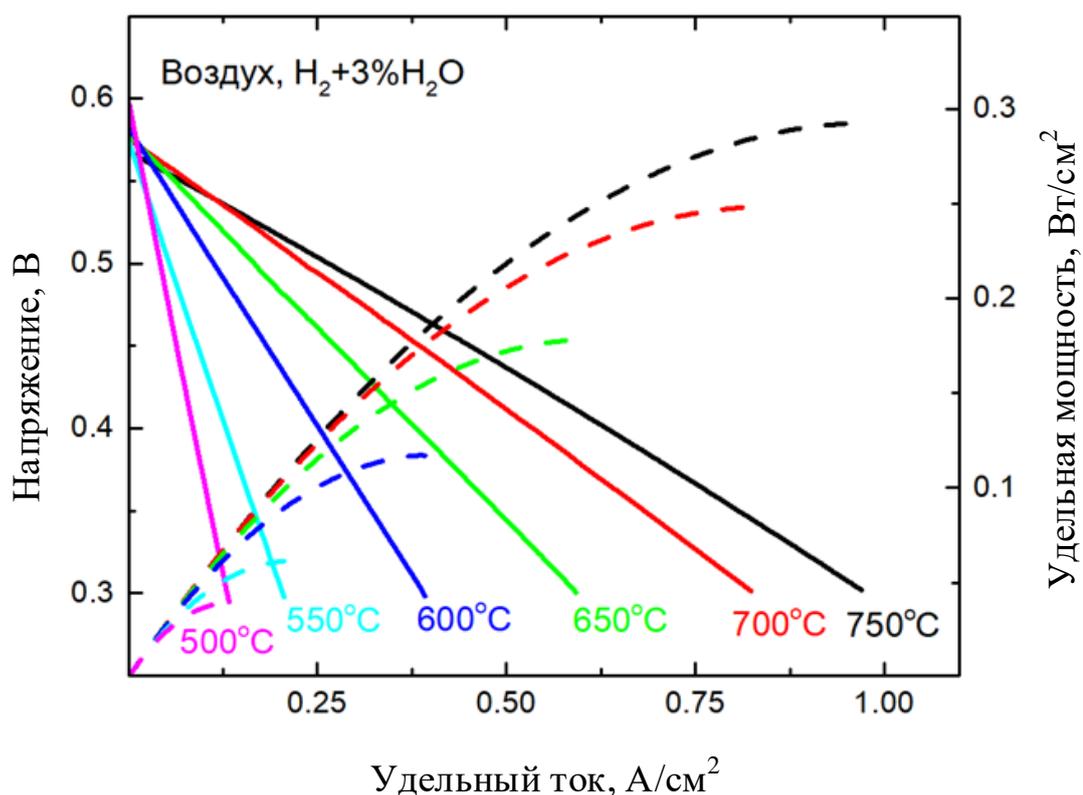


Рисунок 4.19 – ВАХ и мощностные зависимости металл-поддерживаемого ТОТЭ, измеренные при температурах 500 – 750 °С.

ВАХ имеют вид, близкий к линейному, а плотность снимаемой мощности достигает значения 0,3 Вт/см² при температуре 750 °С. Следует отметить, что форма ВАХ свидетельствует о значительном потенциале увеличения плотности снимаемой мощности. В первую очередь, обращают на себя внимание низкие значения НРЦ, не превышающие 0,6 В во всем интервале исследуемых температур, тогда как, согласно уравнению Нернста и исходя из состава окислительной и топливной смесей, напряжение разомкнутой цепи должно

превышать 1,1 В при рабочей температуре 550 °С. Кроме того, зависимость НРЦ от температуры (изменение на менее чем 0,025 В при изменении температуры на 250 °С) значительно слабее ожидаемой.

Низкие значения НРЦ могут быть связаны с двумя основными причинами:

- наличие межкамерной газовой течи, например, недостаточная газоплотность электролитной мембраны;
- существенное значение электронных течей через электролитную мембрану.

Из литературы известно [82], что по причине переменной валентности оксида церия, электролиты на его основе в восстановительной атмосфере могут терять кислород, что приводит к росту величины дырочной проводимости. Ситуация может усугубляться исходной нестехиометричностью по кислороду изготовленной методом магнетронного напыления электролитной мембраны. Как было указано ранее, для выравнивания состава изготовленных магнетронным методом слоев по кислороду рекомендуется проводить высокотемпературные обжиги в атмосфере воздуха.

Для проверки гипотезы необходимости выравнивания содержания кислорода, были проведены исследования электрохимических характеристик образца, в которых в процедуру испытаний был добавлен шаг – нагрев и выдержка в течение часа в условиях разделенных газовых пространств при температуре 1000 °С. Как видно из рисунка 4.20, добавление стабилизирующего обжига позволило поднять значение НРЦ более чем на 200 мВ, что подтверждает сделанное предположение. Полученное значение НРЦ находится в согласии с литературными данными (рисунок 4.21) [77].

Стоит отметить, что потенциал повышения НРЦ не исчерпан. Приблизить значение НРЦ к термодинамическому могут переход на более стабильные составы электролита на основе оксида церия, например, SDC, либо переход к многослойному электролиту, включающему в свою структуру тонкий (< 0.5 мкм) блокирующий электронную проводимость слой на основе оксида циркония.

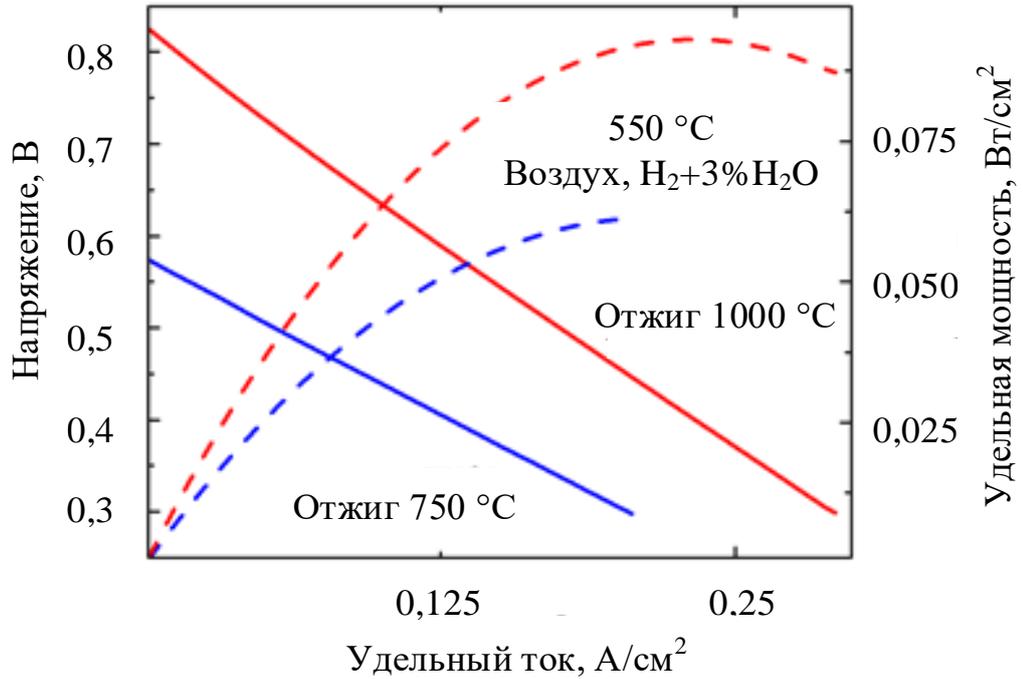


Рисунок 4.20 – ВАХ и мощностные зависимости металл-поддерживаемого ТОТЭ с предварительным нагревом в измерительной ячейке до температуры 750 °С (синие кривые) и 1000 °С (красные кривые), измеренные при температуре 550 °С.

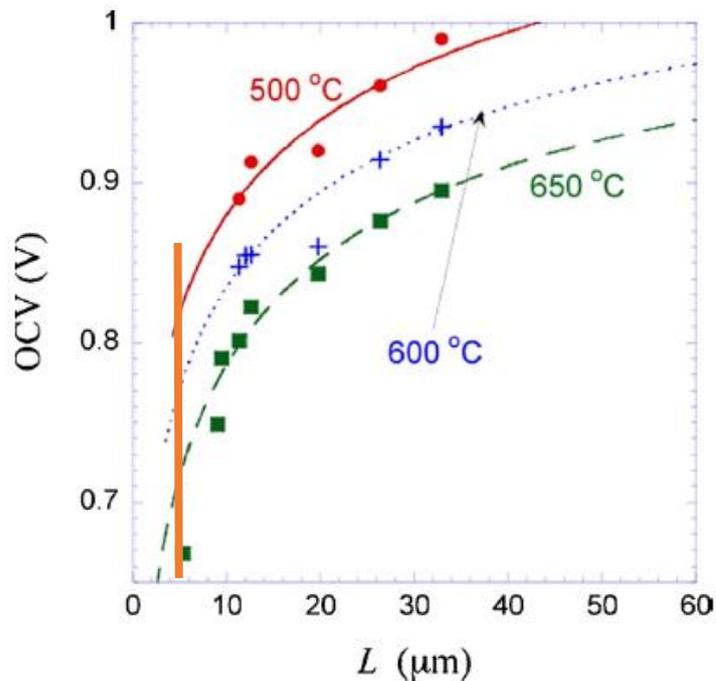


Рисунок 4.21 – Зависимость НРЦ от толщины GDC-электролита. Оранжевым отрезком отмечена толщина электролита около 5 мкм [77].

Для изучения структуры внутреннего сопротивления изготовленных ТОТЭ проводились исследования импедансных спектров образцов. На рисунке 4.22 приводятся годографы (рисунок 4.22а) и частотные зависимости мнимой части (рисунок 4.22б) импедансных спектров испытанного ТОТЭ, измеренные в температурном диапазоне от 550 °С до 750 °С.

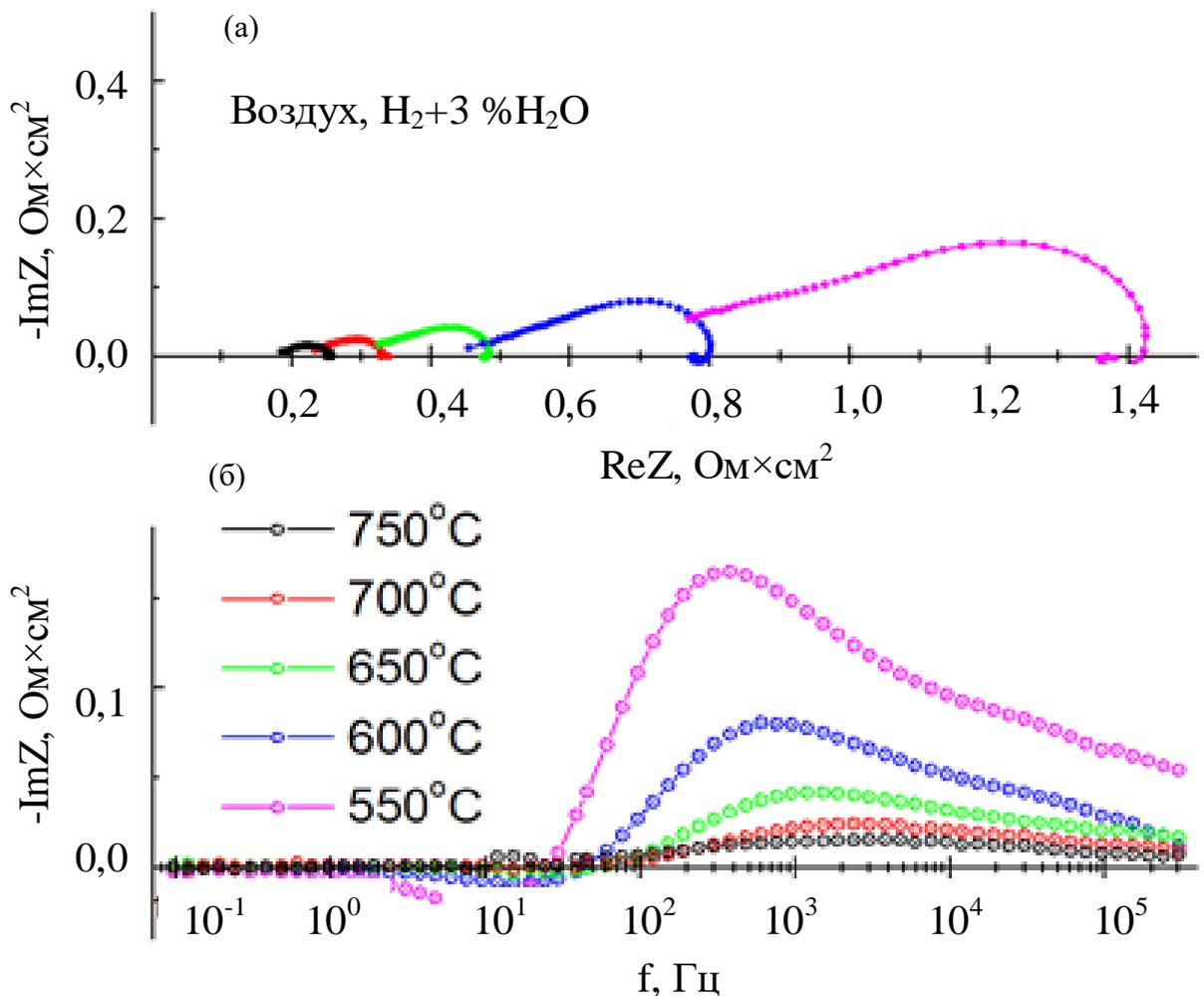


Рисунок 4.22 – Годографы (а) и частотные зависимости мнимой части (б) импедансных спектров металл-поддерживаемого ТОТЭ, измеренные при температурах 550–750 °С.

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, линеаризуется в координатах Аррениуса с энергией активации около 0,5 эВ (рисунок 4.23). Из литературы известно, что энергия активации ионного транспорта в GDC пленках находится в диапазоне 0,66 – 1,04 эВ. [83 – 95].

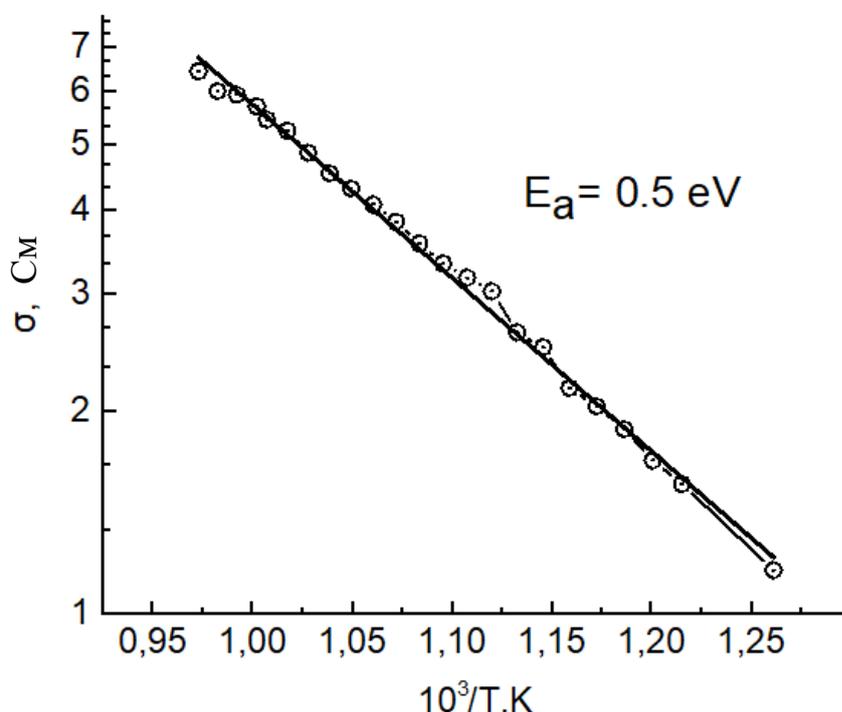


Рисунок 4.23 – Температурная зависимость обратных омических потерь исследуемого образца ТОТЭ.

Сопоставление полученных значений омических потерь с литературными данными показывает [96], что измеренные омические потери превосходят ожидаемые для данной толщины электролита примерно в 20 раз. Стоит также отметить практически полное отсутствие концентрационного вклада в сопротивление элемента (рисунок 4.22), что противоречит наличию в аноде развитой системы субмикронных пор, наблюдаемой на снимках электронной микроскопии.

Анализируя полученные данные, можно сделать два предположения, объясняющие наблюдаемые особенности внутреннего сопротивления изготовленных ТОТЭ:

- совокупность низкой пористости и высокой концентрации паров воды вследствие заметной электронной проводимости электролитной мембраны приводит к частичному блокированию субмикронной пористости анода;
- недостаточная электронная проводимость анода приводит к тому, что электрохимически активным остается только тонкий слой электрода, расположенный вблизи контакта с пористой металлической подложкой.

В обоих случаях, дополнительным наблюдаемым эффектом должна быть недостаточная активность анодного электрода, что должно проявляться в выраженной зависимости активационной части импеданса от потока/давления водорода в анодной камере [97, 98].

Исследования зависимости электрохимических характеристик от потока водорода показали, что при снижении потока водорода наблюдается увеличение активационных потерь (рисунок 4.24), что подтверждает сделанное предположение.

Тем не менее, следует отметить, что, например, энергия активации электронов для оксида хрома с различным содержанием никеля в атмосфере водорода лежит в диапазоне 0,7 – 1 эВ [99]. Данная энергия активации также близка к значениям, полученным для исследованных образцов, что не дает полностью исключить вклад образующихся оксидных пленок на металлической подложке в сопротивление ТОТЭ. Одним из путей решения проблемы высоких сопротивлений независимо от того, вызваны ли они возникновением оксидных пленок на поверхности подложки или недостаточным содержанием никеля в аноде, будет покрытие подложки слоем никеля, например, с помощью метода электродиффузии. Данный подход с одной стороны снизит диффузию никеля из анода в подложку, приводящую к обеднению по никелю, и, с другой стороны,

обеспечит большую проводимость оксидных пленок на поверхности подложки в связи с включением в них никеля [99].

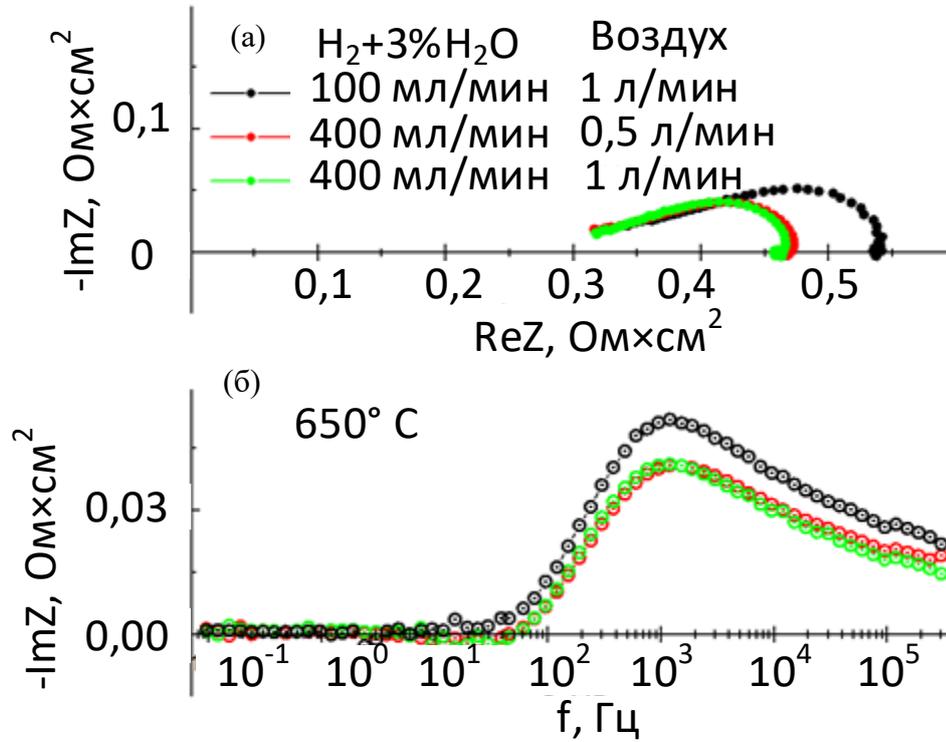


Рисунок 4.24 – Годографы (а) и частотные зависимости мнимой части (б) импедансных спектров металл-поддерживаемого ТОГЭ, измеренные при различных потоках реагентов.

4.4 Исследование электрохимических характеристик сборки металл-поддерживаемых ТОТЭ

Была изготовлена монополярная сборка из двух МЭБ металл-поддерживаемых ТОТЭ размером 20×20 мм. Подробности изготовления сборки указаны в параграфе 2.2.2. Перед проведением серии электрохимических исследований сборки металл-поддерживаемых ТОТЭ, с целью спекания анодного и катодного электродов и выравнивания кислородной стехиометрии анион-проводящей мембраны, проводили первичный обжиг изготовленной сборки непосредственно в горячей зоне измерительного стенда. Сборку нагревали до температуры 950 °С со скоростью 30 °С/час при подаче азота (50 мл/мин) и воздуха (200 мл/мин) по анодной и катодной газовым магистралям, соответственно. После выдержки при максимальной температуре (950 °С) в течение 1 часа производили медленный спуск (30 °С/час) до 750 °С. При достижении температуры 750 °С в анодную камеру начали подавать водород, плавно увеличивая его концентрацию до достижения максимального значения НРЦ. Все дальнейшие измерения проводились на следующих потоках реагентов:

- анодная магистраль – 50 мл/мин водорода + 90 мл/мин азота;
- катодная магистраль – 530 мл/мин кислорода + 2000 мл/мин азота.

Существенная диспропорция в скорости подачи окислительной и топливной смеси объясняется, с одной стороны, малым объемом анодной камеры, что приводит к быстрому росту давления в ней при увеличении скорости подачи топливной смеси, а с другой, открытой конструкцией катодного газораспределения.

Важно обратить внимание, что электрохимические характеристики были получены для сборки с предварительно не спеченными анодными слоями.

На рисунке 4.25 приводятся ВАХ и мощностные характеристики изготовленной сборки, полученные при различных температурах.

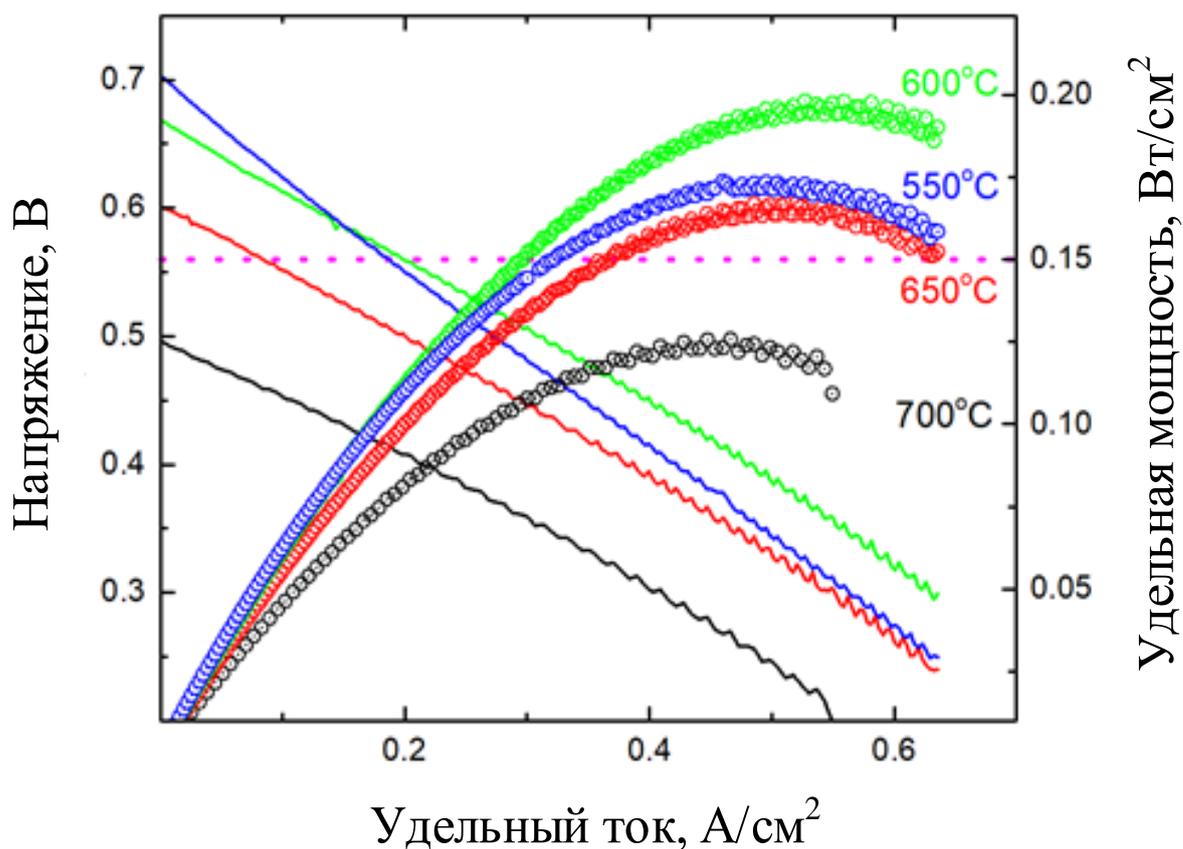


Рисунок 4.25 – ВАХ и мощностные характеристики сборки металл-поддерживаемых ТОТЭ.

Как можно видеть из рисунка, НРЦ существенно растет (от 500 до 700 мВ) при снижении рабочей температуры (от 700 до 550 °С), что указывает на осуществленную стабилизацию электролитной мембраны. Тем не менее, полученные значения НРЦ сборки оказались несколько ниже достигнутых на отдельных образцах диаметром 23 мм с GDC электролитом, что, скорее всего, объясняется большей дефектностью электролитной мембраны.

Из рисунка 4.25 также заметно увеличение внутреннего сопротивления исследуемого образца, выражающееся в росте наклона ВАХ, особенно, при переходе от 600 к 550 °С. Разнонаправленное поведение внутреннего сопротивления и НРЦ приводит к нехарактерной для ТОТЭ зависимости максимальной снимаемой мощности от температуры. Удельная снимаемая

мощность проходит через максимум при рабочей температуре 600 °С и достигает 200 мВт/см².

С целью исследования структуры внутреннего сопротивления изготовленной сборки проводились измерения импедансных спектров. На рисунке 4.26 приводятся годографы (рисунок 4.26а) и частотная зависимость мнимой части импеданса (рисунок 4.26б) исследуемой сборки, полученные при различных рабочих температурах. Как видно из рисунка 4.26а, с понижением рабочей температуры наблюдается монотонный рост как омических, так и активационных потерь. Отмеченное выше резкое увеличение внутреннего сопротивления при переходе от 600 °С к 550 °С выражается, преимущественно, в росте активационных потерь, что объясняется снижением каталитической активности электродов при сверхнизких рабочих температурах. Обращают на себя внимание сниженные значения омического сопротивления сборки по сравнению с единичными ТОТЭ диаметром 23 мм, данный факт может быть связан с покрытием использованных в данной сборке металлических подложек слоем Ni методом электродиффузии, что, вероятно, обеспечило меньшую степень обеднения функционального анода Ni в процессе спекания, а также с более низкой температурой спекания анода. Кроме того, покрытие Ni могло обеспечить большую проводимость оксидных пленок на поверхности подложки в связи с включением в них никеля [99].

Для проверки стабильности электрохимических характеристик изготовленной сборки металл-поддерживаемых ТОТЭ проводились циклирования по температуре с охлаждением до комнатной температуры и нагревом до 550 °С с различной скоростью (30 – 500 °С/час) – 10 циклов.

Программа циклирования по температуре приводится в таблице 4.2. Скорость нагрева изменялась от 30 до 500 °С/час, охлаждения – от 30 до 150 °С/час, а при более высоких скоростях ограничивалась инертностью горячей зоны испытательного стенда. Перед охлаждением ниже 550 °С отключалась подача водорода. Охлаждение проводилось в атмосфере азота в анодной камере,

катод обдувался воздухом. Подачу водорода возобновляли после стабилизации температуры горячей зоны на значении 550 °С.

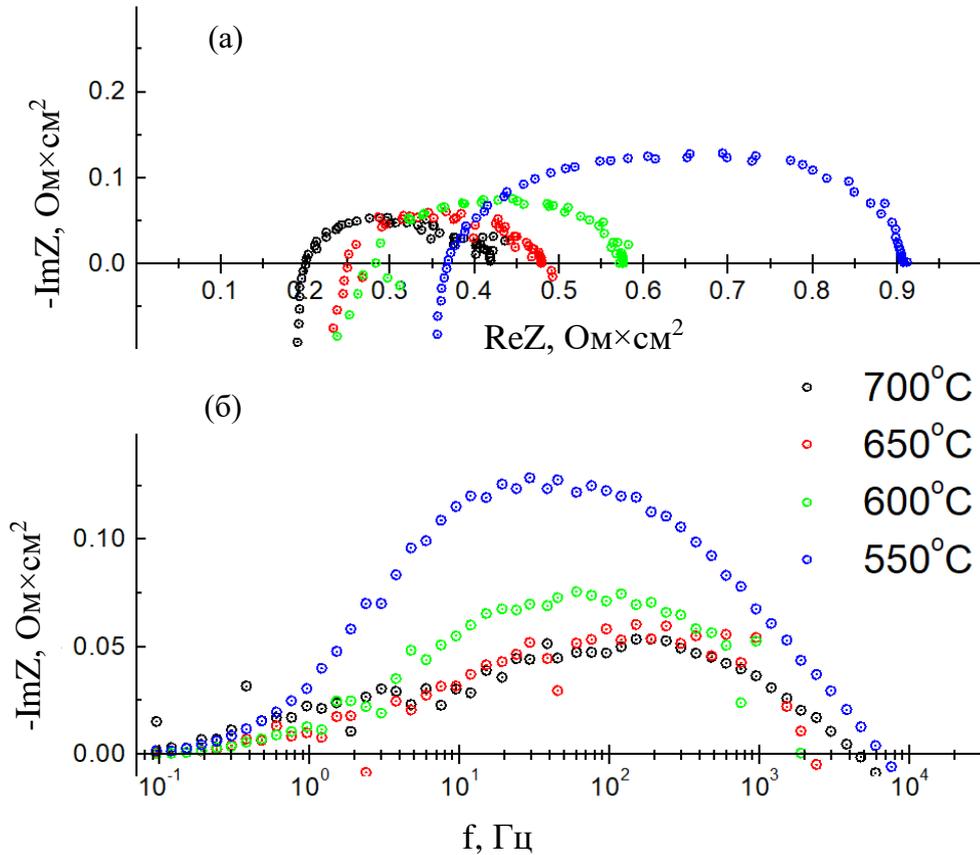


Рисунок 4.26 – Годографы (а) и частотная зависимость мнимой части импеданса (б) сборки металл-поддерживаемых ТОТЭ.

Таблица 4.2 – Программа циклирования по температуре и максимальна мощность.

№ цикла	Скорость нагрева, °С/час	Максимальная Т, °С	Скорость охлаждения, °С/час	Минимальная Т, °С	Максимальная мощность при 550°С, мВт/см ²
1	30	950	30	550	174
2	40	550	40	200	173
3	150	550	150	200	174
4	300	550	с печью	25	90
5	500	550	с печью	25	91
6	500	550	с печью	25	86
7	500	550	с печью	25	73
8	500	550	с печью	25	73
9	500	550	с печью	25	73
10	500	550	с печью	25	34

Характерный график зависимости НРЦ от времени во время цикла охлаждения-нагрев приводится на рисунке 4.27. Синими стрелками отмечены моменты отключения и возобновления подачи водорода. Как видно из графика, после отключения водорода наблюдается длительный процесс релаксации НРЦ с достаточно быстрым падением до 50-60 мВ (~30 минут, медленное вымывание остатков водорода в анодной газовой сети) с последующим спуском практически до 0 мВ. Восстановление значений НРЦ при возобновлении подачи водорода проходит существенно быстрее (менее 10 минут).

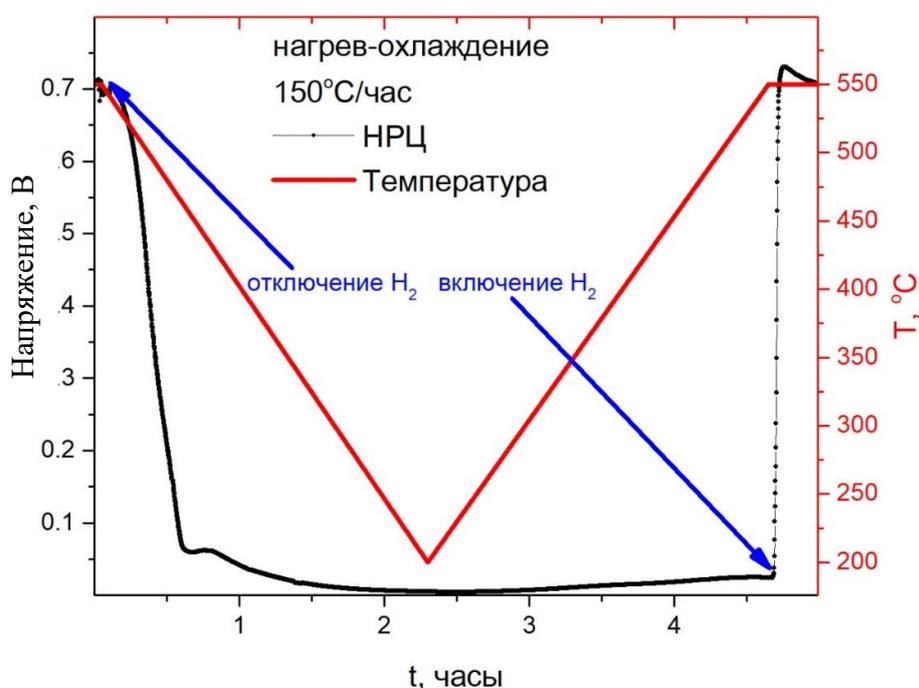


Рисунок 4.27 – График зависимости напряжения разомкнутой цепи (черная) и температуры горячей зоны (красная) от времени во время цикла охлаждения-нагрев №3.

После каждого цикла нагрев-охлаждение производилось измерение ВАХ и импедансных спектров исследуемой сборки. На рисунке 4.28 представлен ряд последовательно измеренных ВАХ и мощностных зависимостей. Цифры на графике обозначают номер цикла. Из графика можно видеть, что максимальная

снимаемая мощность сохраняет свое значение вплоть до 4 цикла охлаждения-нагрев. Нагрев во время цикла №4 проводился при скорости 300 °С/час. Наиболее вероятной причиной снижения характеристик сборки является деградация интерфейса «катод | электролит» и растрескивание катодного электрода по причине почти двукратной разницы величин КТР материалов катода (LSC) и электролита (GDC). Снижение толщины катодного слоя (<1 мкм) и замена катодного материала на материал с меньшим КТР позволит существенно снизить скорость деградации характеристик.

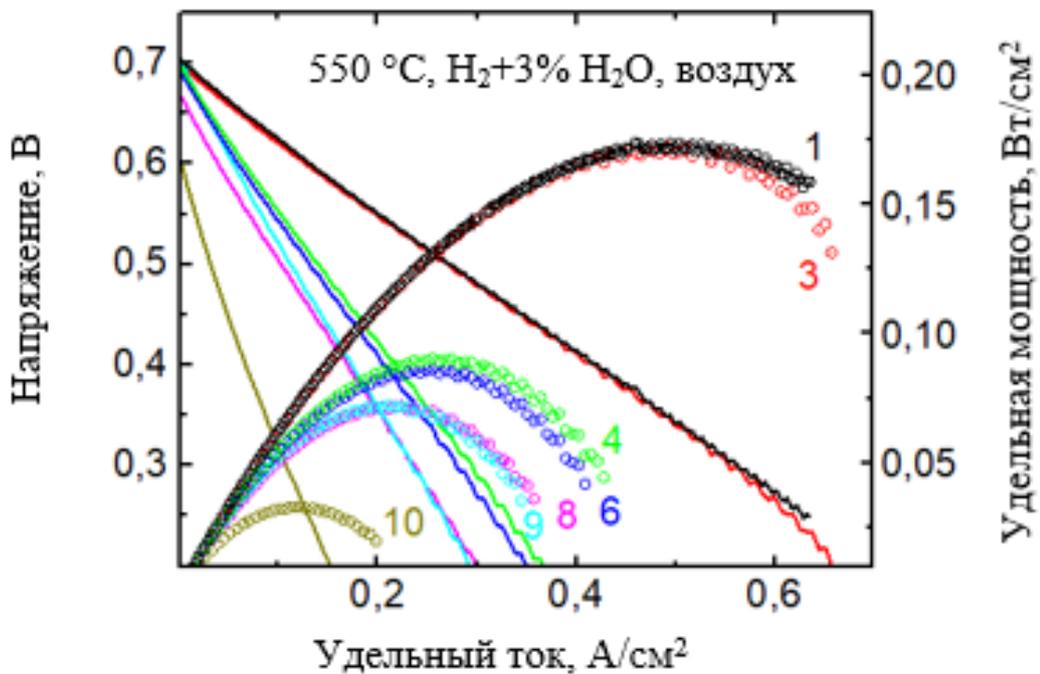


Рисунок 4.28 – ВАХ и мощностные характеристики сборки металл-поддерживаемых ТОТЭ, измеренные после последовательных циклов охлаждения-нагрев. Цифры на графике отвечает номеру цикла.

Сделанное предположение подтверждается также результатами исследования импедансных спектров сборки (рисунок 4.29). Деградация интерфейса «катод | электролит» сопровождается скачкообразным ростом

омических потерь, а изменение микроструктуры электрода приводит к увеличению активационной части спектра.

Стоит отметить, что, не смотря на снижение удельной мощности, НРЦ изготовленной сборки металл-поддерживаемых ТОТЭ сохраняет свое значение даже при скорости нагрева 500 °С/час, что свидетельствует о высокой стабильности изготовленной структуры «пористый металл | анод | электролит». Снижение величины НРЦ наблюдается только после 9 цикла охлаждения-нагрев и сопровождается изменением формы частотной зависимости мнимой части импедансного спектра (Рисунок 4.29б), что, вероятно, свидетельствует об изменении микроструктуры анодного электрода по причине частичного его окисления из-за газовых утечек в изготовленной сборке или электронной проводимости анионной мембраны.

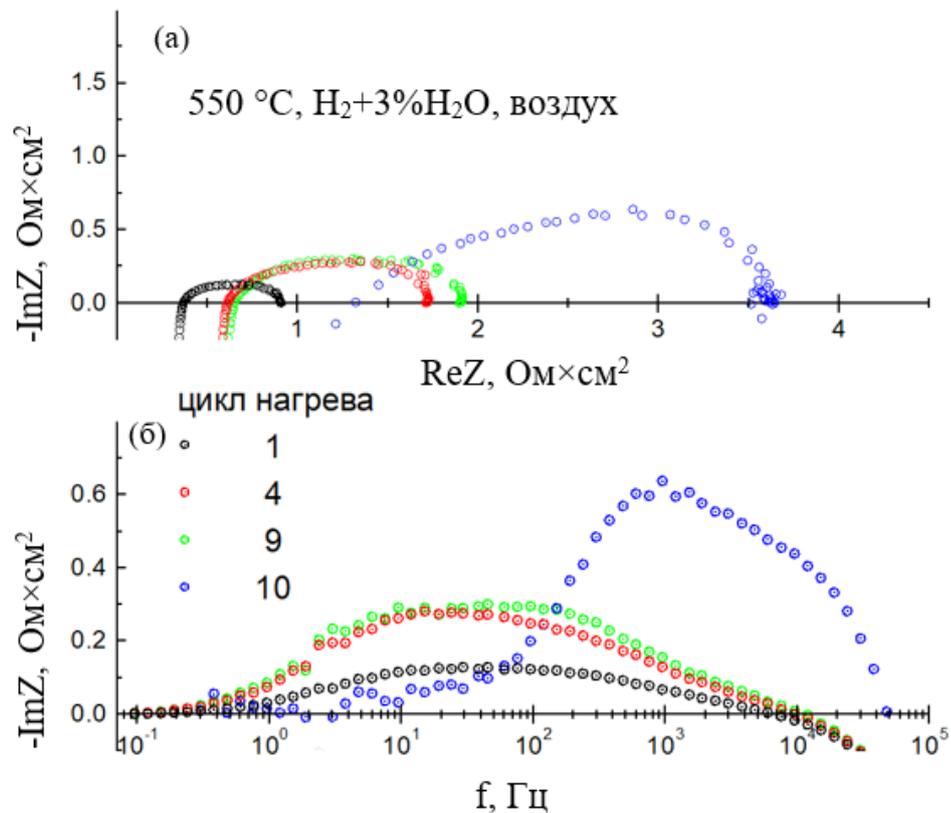


Рисунок 4.29 – Годографы (а) и частотная зависимость мнимой части импеданса (б) сборки металл-поддерживаемых ТОТЭ, измеренные после последовательных циклов охлаждения-нагрев.

4.5 Выводы по данной главе

С помощью метода АД был изготовлен функциональный анодный слой для металл-поддерживаемого ТОТЭ из порошков составов Ni/10Sc1YSZ (50/50 масс.%) и Ni/GDC (50/50 масс.%). Толщины сформированных анодов составляют 20–55 мкм. Анод данной толщины полностью закрывает металлическую подложку, а также проникает вглубь пор на глубину 10–40 мкм, неравномерность по толщине анода составляет около 5 мкм.

Показано, что подходящим типом порошка для изготовления анода металл-поддерживаемых ТОТЭ методом АД является порошок агломератов низкой плотности, состоящий из кристаллитов размером менее 100 нм.

Соотношение компонентов композита Ni/GDC в итоговой пленке составляет около 43/57 масс.%, при составе порошка 50/50 масс.%. Данное соотношение находится в подходящем для функционального анода ТОТЭ диапазоне и обеспечивает надежное формирование взаимопроникающих кластеров анион- и электрон-проводящей фаз.

Определена оптимальная температура вакуумного обжига осажденных АД методом анодных слоев. В случае анода, изготовленного из композита Ni/GDC, оптимальная температура находится в диапазоне 900–1000 °С. При обжиге при температуре 1100 °С наблюдается значительное агломерирование никеля на поверхности с образованием агломератов размером до 10 мкм. После вакуумного обжига при температуре 1000 °С анод характеризуется развитой системой субмикронных пор, а также спеченной структурой. На поверхности спеченных анодных слоев отсутствуют дефекты шириной более 1 мкм.

Наиболее подходящей температурой вакуумного обжига в случае анода, изготовленного из композита 10Sc1YSZ/Ni, является температура 1100 °С. При данной температуре наблюдается наиболее равномерное распределение электрон- и анион-проводящих фаз по толщине слоя, в свою очередь, при температурах 900–1000 °С наблюдалось локальное агломерирование Ni.

Исследование морфологии анодных Ni/GDC слоев в зависимости от режима АД нанесения показало, что:

- При низких давлениях в камере осаждения (перед соплом) агломераты низкой плотности не дробятся до составляющих их частиц, что может приводить как к присутствию остатков данных агломератов на поверхности, так и к полному отсутствию пленки.

- При высоких давлениях в камере осаждения (перед соплом) увеличивается эффект эрозии, а, значит, снижается максимальная достижимая толщина и эффективность осаждения, и, кроме того, при высоких давлениях увеличивается неравномерность свойств (плотность, толщина) пленки, что приводит к дефектности пленки после обжига.

Итоговые параметры осаждения Ni/10Sc1YSZ и Ni/GDC анодов могут быть найдены в таблицах 4.3 – 4.4.

Таблица 4.3 – Параметры осаждения композита Ni/10Sc1YSZ.

Параметр	Значение
Ni/10Sc1YSZ, масс %	50/50
Структура и морфология порошков	10Sc1YSZ – агломераты низкой плотности размером 1 мкм и менее из частиц размером менее 100 нм, Ni – агломераты низкой плотности из частиц менее 100 нм (рисунок 2.7)
Газ-носитель	Азот
Давление в камере осаждения	400 Па
Давление перед соплом	1,5±0,5 бар
Характеристика насоса установки АД №1	(рисунок 2.10)
Геометрия металлической подложки	Диаметр 23 мм, толщина 1 мм
Геометрия сопла	Металлическое сужающееся сопло с круглым поперечным сечением, Ø выхода 1 мм, Ø входа 3 мм, длина 10 мм
Расстояние от сопла до подложки	5 мм
Объем генератора аэрозоля (стальной цилиндрический сосуд)	785 см ³
Угол наклона сопла	90°
Скорость перемещения держателя подложки	3 мм/с
Загрузка порошка	5 грамм
Геометрия области осаждения	Размер раstra 30×30 мм. Шаг раstra 0,25 мм, два взаимно перпендикулярных прохода.

Таблица 4.4 Параметры осаждения композита Ni/GDC (50/50 масс.%).

Параметр	Значение
Ni/GDC, масс. %	50/50
Структура и морфология порошков	Ni, GDC – частицы размером менее 100 нм, собранные в агломераты низкой плотности (рисунок 2.7)
Удельная поверхность порошков	Ni ($8,1 \pm 0,5$ м ² /г), GDC (12,07 м ² /г)
Газ-носитель	Азот
Расход газа-носителя	40±10 нл/мин
Давление в камере осаждения	200 Па
Давление перед соплом	100 кПа
Характеристика насоса установки AD №2	(рисунок 2.11)
Геометрия металлической подложки	Диаметр 23 мм, толщина 1 мм (для единичных образцов) или 20×20 мм, толщина 0,3 мм (для сборки)
Геометрия сопла	Керамическое сужающееся сопло с круглым поперечным сечением, Ø выхода 2,5 мм, Ø входа 12,6 мм, длина 33,5 мм
Расстояние от сопла до подложки	5 мм
Объем генератора аэрозоля (стальной цилиндрический сосуд)	785 см ³
Угол наклона сопла	90°
Скорость перемещения держателя подложки	3 мм/с
Загрузка порошка	3 грамма (для единичных образцов) или 1,5 грамма (для сборки, на одну подложку)
Геометрия области осаждения	Размер раstra 30×30 мм. Шаг раstra 1 мм, четыре взаимно перпендикулярных прохода.

С помощью метода магнетронного напыления на поверхности как обожженных при 1000 °С, так и не обожженных анодов Ni/GDC, изготовленных методом AD, был сформирован слой электролитной мембраны целевого состава GDC. СЭМ-изображения электролита продемонстрировали его локальную газоплотность после осаждения, а также высокую степень адгезии как к предварительно обожжённому, так и не обожжённому аноду.

Была изготовлена серия металл-поддерживаемых ТОТЭ диаметром 23 мм с анодом Ni/GDC толщиной 25 – 30 мкм, осажденным методом AD и обожженным в вакууме при температуре 1000 °С, электролитом толщиной 3,5 – 4,5 мкм с целевым составом GDC, изготовленным методом магнетронного напыления, и LSC катодом толщиной около 40 – 50 мкм, сформированным методом трафаретной печати и спеченным при температуре 750 °С или 1000 °С.

Максимальная удельная мощность образца ТОТЭ с LSC катодом составила $0,3 - 0,05 \text{ Вт/см}^2$ в диапазоне температур $750 - 550 \text{ }^\circ\text{C}$ 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. При этом НРЦ не превышало $0,6 \text{ В}$, кроме того при изменении температуры на $250 \text{ }^\circ\text{C}$, НРЦ изменилось на не более чем $0,025 \text{ В}$, что является нетипичным поведением для ТОТЭ с GDC электролитом.

Было обнаружено, что в случае обжига в условиях разделенных газовых пространств (со стороны анода – азот, со стороны катода – воздух) при температуре $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, НРЦ ТОТЭ с GDC электролитом при температуре $550 \text{ }^\circ\text{C}$ достигает значений $0,82 \text{ В}$, что находится в согласии с литературными данными. Таким образом, был сделан вывод о нестехиометричности по кислороду исходной структуры GDC электролита, осажденного методом магнетронного напыления.

Анализ спектров импеданса показал, что омические потери металл-поддерживаемого ТОТЭ с LSC электролитом составляют $0,2 - 0,8 \text{ Ом}\times\text{см}^2$ в диапазоне температур $750 - 550 \text{ }^\circ\text{C}$. Данные сопротивления примерно в 20 раз превышают ожидаемые сопротивления GDC электролита толщиной около 5 мкм . Также стоит отметить отсутствие наблюдаемых концентрационных потерь в структуре импеданса. Температурная зависимость омических потерь линеаризуется в координатах Аррениуса с энергией активации около $0,5 \text{ эВ}$. Данное значение является близким к энергии активации ионного транспорта в GDC ($0,66 - 1,04 \text{ эВ}$). Исследования зависимости структуры сопротивления от потока водорода показали увеличение активационной части потерь на годографе импеданса при снижении потока водорода, что указывает на низкую активность функционального анода. Приведенные факты могут указывать на недостаточную электронную проводимость анода, связанную с недостаточным содержанием или неарвномерным распределением никеля в аноде, либо на недостаточную пористость анода.

Для повышения электрохимических характеристик металл-поддерживаемых ТОТЭ можно сделать следующие рекомендации:

- использовать блокирующий электронную проводимость электролитной мембраны тонкий слой материалов на основе диоксида циркония;
- использовать защитные покрытия для предотвращения окисления металлической подложки;
- повысить долю и равномерность распределения электропроводящей фазы в аноде;
- увеличить средний размер пор анода.

Была изготовлена сборка из двух металл-поддерживаемых ТОТЭ размером 20×20 мм. ТОТЭ состояли из анода, изготовленного из порошка состава Ni/GDC (50/50 масс.%) методом АД, электролита GDC, осаждённого методом магнетронного напыления, и LSC катода, нанесенного методом трафаретной печати. В качестве токосъема использовалась платиновая сетка со стороны катода.

Электрохимические характеристики были получены со сборки, в которой все функциональные элементы: анод, электролит, катод проходили единственный высокотемпературный обжиг при температуре 950 °C *in-situ*, то есть в условиях разделенных газовых пространств, 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 °C и 550 °C, соответственно. НРЦ находилось в диапазоне 0,5 – 0,7 В при температурах 700 – 550 °C. Значения омического и полного сопротивления находятся в диапазоне 0,2 – 0,38 Ом×см² и 0,4 – 0,9 Ом×см² при температурах 550 – 700 °C, соответственно.

Были проведены термические циклирования сборки от комнатной температуры до 550 °C (10 раз) со скоростью до 500 °C/час. Было определено, что сборка выдерживает нагрев с данной скоростью без нарушения целостности изготовленной структуры, включающей: пористую металлическую подложку, нанесенный АД методом анодный электрод и электролитную мембрану, изготовленную магнетронным методом.

Заключение

Диссертационная работа посвящена исследованию возможности применения метода аэрозольного осаждения в вакууме (AD) 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 AD метода образцов ТОТЭ.

В процессе выполнения работы были получены следующие результаты:

1. В ИФТТ РАН спроектирована и создана установка AD 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 AD, а также барьерного слоя GDC толщиной 0,1 – 1 мкм на 8YSZ мембране методом AD. 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 $12 \pm 2 \text{ м}^2/\text{г}$) 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 °С, а температура достижения локально-газоплотной структуры GDC электролита, осажденного методом AD, не выше 1200 °С. 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 мкм) электролита на подложках площадью 50×50 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 °С для 8YSZ и 1200 °С для GDC. Измерения ВАХ образцов ТОТЭ при использовании увлажненного водорода (около 3 %H₂O) в качестве топлива и воздуха (21 %O₂, 79 %N₂) 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 Вт/см², омические потери 0,15–0,28 Ом×см² в диапазоне температур от 850 до 650 °С. Для образцов ТОТЭ с двухслойной 8YSZ+GDC мембраной и LSC катодом максимальная удельная мощность составила 0,75–0,65 Вт/см², омические потери 0,14–0,095 Ом×см² в диапазоне температур от 750 до 800 °С. 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 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 $8,1 \pm 0,5 \text{ м}^2/\text{г}$, удельная поверхность GDC $12,07 \text{ м}^2/\text{г}$. 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 $950 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

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 $0,3 - 0,05 \text{ Вт}/\text{см}^2$ в диапазоне температур $750 - 550 \text{ }^\circ\text{C}$ при использовании увлажненного водорода в качестве топлива и воздуха в качестве окислителя. НРЦ ТОТЭ после стабилизации GDC электролита путем обжига в атмосфере воздуха составило $0,82 \text{ В}$ при $550 \text{ }^\circ\text{C}$.

6. Изготовлена сборка металл-поддерживаемых ТОТЭ из двух МЭБ размером $20 \times 20 \text{ мм}$ 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 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ в разделенных газовых каналах, при запуске ТОТЭ в работу. ВАХ сборки металл-поддерживаемых ТОТЭ продемонстрировали максимальную удельную мощность, равную $0,2 \text{ Вт}/\text{см}^2$ и $0,15 \text{ Вт}/\text{см}^2$ при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ и $550 \text{ }^\circ\text{C}$, соответственно. НРЦ находилось в диапазоне $0,5 - 0,7 \text{ В}$ при температурах $700 - 550 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 сокращений и условных обозначений

AD	аэрозольное осаждение в вакууме (Aerosol deposition method)
EDX	энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
GDC	$\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$
LSM	$(\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20})_{0.95}\text{MnO}_{3-x}$
LSC	$(\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20})_{0.95}\text{CoO}_{3-x}$
LSCF	$(\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40})_{0.95}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_{3-x}$
LSGM	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$
SDC	$\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$
8YSZ	$(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{ZrO}_2)_{0.92}$
10Sc1YSZ	$(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.01}(\text{ZrO}_2)_{0.89}$
10Sc1CeSZ	$(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{CeO}_2)_{0.01}(\text{ZrO}_2)_{0.89}$
ВАХ	вольт-амперная характеристика
КПД	коэффициент полезного действия
КТР	коэффициент термического расширения
МЭБ	мембранно-электродный блок
НРЦ	напряжение разомкнутой цепи
СЭМ	сканирующая (растровая) электронная микроскопия
ТОТЭ	твёрдооксидный топливный элемент

Список 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. Manufacturing of high performance solid oxide fuel cells (SOFCs) with atmospheric plasma spraying (APS) /R. Vaßen, D. Hathiramani, J. Mertens [et all] // *Surface and Coatings Technology*. — 2007. — Vol. 202, № 3. — P. 499-508. — DOI: [10.1016/j.surfcoat.2007.06.064](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.06.064).
6. Thermal plasma spraying for SOFCs: Applications, potential advantages, and challenges /R. Hui, Z. Wang, O. Kesler [et all] // *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).
7. Plasma sprayed coatings for low-temperature SOFC and high temperature effects on $\text{Li}_x(\text{Ni}, \text{Co})\text{yO}_2$ catalyst layers /K. Yuan, Y. Yu, Y. Wu [et all] // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2018. — Vol. 43, № 28. — P. 12782-12788. — DOI: [10.1016/j.ijhydene.2018.03.215](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.215).
8. Waldbillig, D. Effect of suspension plasma spraying process parameters on YSZ coating microstructure and permeability /D. Waldbillig, O. Kesler // *Surface and*

- Coatings Technology. — 2011. — Vol. 205, № 23-24. — P. 5483-5492. — DOI: [10.1016/j.surfcoat.2011.06.019](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.06.019).
9. Metal supported tubular solid oxide fuel cells fabricated by suspension plasma spray and suspension high velocity oxy-fuel spray /Y. Yoo, Y. Wang, X. Deng [et all] // Journal of Power Sources. — 2012. — Vol. 215. — P. 307-311. — DOI: [10.1016/j.jpowsour.2012.05.031](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.05.031).
 10. A review of thin film electrolytes fabricated by physical vapor deposition for solid oxide fuel cells /F. Liang, J. Yang, Y. Zhao [et all] // 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).
 11. Application of novel aerosol-assisted chemical vapor deposition techniques for SOFC thin films /G. Meng, H. Song, Q. Dong, D. Peng // Solid State Ionics. — 2004. — Vol. 175, № 1-4. — P. 29-34. — DOI: [10.1016/j.ssi.2004.09.038](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.09.038).
 12. Fabrication and characterization GDC electrolyte thin films by e-beam technique for IT-SOFC /Y. S. Hong, S. H. Kim, W. J. Kim, H. H. Yoon // Current Applied Physics. — 2011. — Vol. 11, № 5. — P. 163-168. — DOI: [10.1016/j.cap.2011.03.071](https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.03.071).
 13. Yang, Y. A review on the preparation of thin-film YSZ electrolyte of SOFCs by magnetron sputtering technology /Y. Yang, Y. Zhang, M. Yan // Separation and Purification Technology. — 2022. — Vol.298. — P. 121627. — DOI: [10.1016/j.seppur.2022.121627](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121627).
 14. An overview of the aerosol deposition method: Process fundamentals and new trends in materials applications /D. Hanft, J. Exner, M. Schubert [et all] // J. Ceram. Sci. — 2015. — Vol. 6, № 3. — P. 147-182. — DOI: [10.4416/JCST2015-00018](https://doi.org/10.4416/JCST2015-00018).
 15. Investigation on the potential of high efficiency for internal combustion engines /H. Liu, J. Ma, L. Tong [et all] // Energies. — 2018. — Vol. 11, № 3. — P. 513. — DOI: [10.3390/en11030513](https://doi.org/10.3390/en11030513).

16. Fuel Cell Fundamentals /R. O'Hayre, S. Cha, W. Colella, F. B. Prinz. — John Wiley & Sons., 2016. — 580 p. — DOI: [10.1002/9781119191766](https://doi.org/10.1002/9781119191766).
17. Requirements for designing chemical engines with reversible reactions /S. L. Miller, M. N. Svrcek, K. Y. Teh, C. F. Edwards // Energy. — 2011. — Vol. 36, № 1. — P. 99-110. — DOI: [10.1016/j.energy.2010.11.002](https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.11.002).
18. Effects of methane processing strategy on fuel composition, electrical and thermal efficiency of solid oxide fuel cell /B. Tu, H. Qi, Y. Yin [et all] // International Journal of Hydrogen Energy. — 2021. — Vol. 46, № 52. — P. 26537-26549. — DOI: [10.1016/j.ijhydene.2021.05.128](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.128).
19. Кривобоков, В.П. Электрохимия топливных элементов /В. П. Кривобоков, Н. С Сочугов, А. А. Соловьев. — Томск : Томский политехнический университет, 2008. — 155 с.
20. A review on recent advances in micro-tubular solid oxide fuel cells /X. Zhang, Y. Jin, D. Li, Y. Xiong // Journal of Power Sources. — 2021. — Vol. 506. — P. 230135. — DOI: [10.1016/j.jpowsour.2021.230135](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230135).
21. Chelmehsara, M.E. Techno-economic comparison of anode-supported, cathode-supported, and electrolyte-supported /M. E. Chelmehsara, J. Mahmoudimehr. // International Journal of Hydrogen Energy. — 2018. — Vol. 43, № 32. — P. 15521-15530. — DOI: [10.1016/j.ijhydene.2018.06.114](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.114).
22. Processing of YSZ screen printing pastes and the characterization of the electrolyte layers for anode supported SOFC /P. Ried, C. Lorenz, A. Brönstrup [et all] // Journal of the European Ceramic Society. — 2008. — Vol. 28, № 9. — P. 1801-1808. — DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.018](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.018).
23. Additive manufacturing of thin electrolyte layers via inkjet printing of highly-stable ceramic inks /Z. Zhu, Z. Gong, P. Qu [et all] // Journal of Advanced Ceramics. — 2021. — Vol. 10. — P. 279-290. — DOI: [10.1007/s40145-020-0439-9](https://doi.org/10.1007/s40145-020-0439-9).
24. Anode supported solid oxide fuel cells (SOFC) by electrophoretic deposition /S. M. Majhi, S. K. Behura, S. Bhattacharjee [et all] // International Journal of

- Hydrogen Energy. — 2011. — Vol. 36, № 22. — P. 14930-14935. — DOI: [10.1016/j.ijhydene.2011.02.100](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.100).
25. Pikalova, E.Y. Place of electrophoretic deposition among thin-film methods adapted to the solid oxide fuel cell technology: A short review /E. Y. Pikalova, E. G. Kalinina // International Journal of Energy Production and Management. — 2019. — Vol. 4, № 1. — P. 1-27. — DOI: [10.2495/EQ-V4-N1-1-27](https://doi.org/10.2495/EQ-V4-N1-1-27).
 26. Lee, J. Fabrication of Thickness-Controllable Double Layer Electrolyte Using Roll-to-Roll Additive Manufacturing System /J. Lee, J. Byeon, C. Lee // International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology. — 2020. — Vol. 7. — P. 635-642. — DOI: [10.1007/s40684-020-00200-y](https://doi.org/10.1007/s40684-020-00200-y).
 27. Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells. /N.H Menzler, F. Tietz, S. Uhlenbruck [et all] // Journal of materials science. — 2010. — Vol. 45 — P. 3109-3135. — DOI: [10.1007/s10853-010-4279-9](https://doi.org/10.1007/s10853-010-4279-9).
 28. Slip casting combined with colloidal spray coating in fabrication of tubular anode-supported solid oxide fuel cells /J. Ding, J. Liu, W. Yuan, Y. Zhang // Journal of the European Ceramic Society. — 2008. — Vol. 28, № 16. — P. 3113-3117. — DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.033](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.033).
 29. Dip-coating of 8YSZ nanopowder for SOFC applications /H. Tikkanen, C. Suci, I. Wærnhus, A. C. Hoffmann // Ceramics International. — 2011. — Vol. 37, № 7. — P. 2869-2877 — DOI: [10.1016/j.ceramint.2011.05.006](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.006).
 30. YSZ thin films deposited by spin-coating for IT-SOFCs /X. Xu, C. Xia, S. Huang, D. Peng // Ceramics International. — 2005. — Vol. 31, № 8. — P. 1061-1064. — DOI: [10.1016/j.ceramint.2004.11.005](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.11.005).
 31. Алхимов, А.П. Экспериментальное исследование обтекания тел сверхзвуковым двухфазным потоком /А. П. Алхимов, Н. И. Нестерович, А. Н. Папырин // ПМТФ. — 1982. — Т. 2. — С. 66. — URL: <https://www.sibran.ru/upload/iblock/231/23152a31cfea212699d32b611c975e24.pdf>.

32. High pressure cold sprayed (HPCS) and low pressure cold sprayed (LPCS) coatings prepared from OFHC Cu feedstock: overview from powder characteristics to coating properties /H. Koivuluoto, A. Coleman, K. Murray [et al] // Journal of thermal spray technology. — 2012. — Vol. 21. — P. 1065-1075. — DOI: [10.1007/s11666-012-9790-x](https://doi.org/10.1007/s11666-012-9790-x).
33. Winnicki, M. Advanced functional metal-ceramic and ceramic coatings deposited by low-pressure cold spraying: A review /Winnicki M // Coatings. — 2021. — Vol. 11, № 9. — P. 1044. — DOI: [10.3390/coatings11091044](https://doi.org/10.3390/coatings11091044).
34. Melendez, N.M. Development of WC-based metal matrix composite coatings using low-pressure cold gas dynamic spraying /N. M. Melendez, A. G. McDonald // Surface and Coatings Technology. — 2013. — Vol. 214. — P. 101-109. — DOI: [10.1016/j.surfcoat.2012.11.010](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.11.010).
35. Deposition of ultra fine particles using a gas jet /S. Kashu, E. Fuchita, T. Manabe, C. Hayashi // Japanese journal of applied physics. — 1984. — Vol. 23, № 12A. — P.910. — DOI: [10.1143/JJAP.23.L910](https://doi.org/10.1143/JJAP.23.L910).
36. Jet molding system for realization of three-dimensional micro-structures /J. Akedo, M. Ichiki, K. Kikuchi, R. Maeda // Sensors and Actuators A: Physical. — 1998. — Vol. 69, № 1. — P. 106-112. — DOI: [10.1016/S0924-4247\(98\)00059-4](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(98)00059-4).
37. Akedo, J. New functional ceramic deposition method for MEMS /J. Akedo, Masaakiichiki, R. Maeda // Ferroelectrics. — 1999. — Vol. 224, № 1. — P. 331-337. — DOI: [10.1080/00150199908210584](https://doi.org/10.1080/00150199908210584).
38. Akedo, J. Microstructure and electrical properties of lead zirconate titanate (Pb (Zr52/Ti48) O3) thick films deposited by aerosol deposition method /J. Akedo, M. Lebedev // Japanese Journal of Applied Physics. — 1999. — Vol. 38, № 9S. — P. 5397. — DOI: [10.1143/JJAP.38.5397](https://doi.org/10.1143/JJAP.38.5397).
39. Akedo, J. Room temperature impact consolidation (RTIC) of fine ceramic powder by aerosol deposition method and applications to microdevices /J. Akedo //

- Journal of Thermal Spray Technology. — 2008. — Vol. 17. — P. 181-198. — DOI: 10.1007/s11666-008-9163-7.
40. Mass, momentum, and energy transfer in supersonic aerosol deposition processes /L. Chenxi, N. Singh, A. Andrews [et all] // Journal of Heat and Mass Transfer. — 2019. — Vol. 129. — P. 1161-1171. — DOI: [10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.10.028](https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.10.028).
 41. Bierschenk, S.G. Gas and ceramic particle velocities for micro-cold spray /S.G. Bierschenk, M.F. Becker, D. Kovar // Journal of Aerosol Science. — 2023. — Vol. 169. — P. 106113. — DOI: [10.1016/j.jaerosci.2022.106113](https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2022.106113).
 42. Microstructural evolution of YSZ electrolyte aerosol-deposited on porous NiO-YSZ /J. J. Choi, J. H. Choi, J. Ryu [et all] // Journal of the European Ceramic Society. — 2012. — Vol. 32, № 12. — P. 3249-3254. — DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.024](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.024).
 43. Exner, J. In-and through-plane conductivity of 8YSZ films produced at room temperature by aerosol deposition /J. Exner, J. Kita, R. Moos // Journal of Materials Science. — 2019. — Vol. 54, № 21. — P. 13619-13634. — DOI: 10.1007/s10853-019-03844-7.
 44. Influence of process parameters on the aerosol deposition (AD) of yttria-stabilized zirconia particles /T. P. Mishra, R. Singh, R. Mücke [et all] // Journal of Thermal Spray Technology. — 2021. — Vol. 30. — P. 488-502. — DOI: 10.1007/s11666-020-01101-x.
 45. Spray Pyrolysis-Aerosol Deposition for the Production of Thick Yttria-Stabilized Zirconia Coatings /G. Song, J. Adamczyk, Y. Park [et all] // Advanced Engineering Materials. — 2021. — Vol. 23, № 8. — P. 2100255. — DOI: [10.1002/adem.202100255](https://doi.org/10.1002/adem.202100255).
 46. Low temperature preparation and characterization of solid oxide fuel cells on FeCr-based alloy support by aerosol deposition /J. J. Choi, J. Ryu, B. D. Hahn [et all] // International journal of hydrogen energy. — 2014. — Vol. 39, № 24. — P. 12878-12883. — DOI: [10.1016/j.ijhydene.2014.06.070](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.070).

47. Low-temperature preparation of dense (Gd, Ce) O₂- δ -Gd₂O₃ composite buffer layer by aerosol deposition for YSZ electrolyte-based SOFC /J. J. Choi, D. S. Park, B. G. Seong, H. Y. Bae // International journal of hydrogen energy. — 2012. — Vol. 37, № 12. — P. 9809-9815. — DOI: [10.1016/j.ijhydene.2012.03.148](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.03.148).
48. Enhanced sintering behavior of LSGM electrolyte and its performance for solid oxide fuel cells deposited by vacuum cold spray /L. S. Wang, C. X. Li, G. R. Li [et all] // Journal of the European Ceramic Society. — 2017. — Vol. 37, № 15. — P. 4751-4761. — DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.007](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.007).
49. Dense Y-doped ion conducting perovskite films of BaZrO₃, BaSnO₃, and BaCeO₃ for SOFC applications produced by powder aerosol deposition at room temperature /J. Exner, T. Nazarenus, J. Kita, R. Moos // International Journal of Hydrogen Energy. — 2020. — Vol. 45, № 16. — P. 10000-10016. — DOI: [10.1016/j.ijhydene.2020.01.164](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.164).
50. Solid oxide fuel cells with Sm_{0.2}Ce_{0.8}O₂- δ electrolyte film deposited by novel aerosol deposition method /S. F. Wang, Y. F. Hsu, C. H. Wang, C. T. Yeh // Journal of Power Sources. — 2011. — Vol. 196, № 11. — P. 5064-5069. — DOI: [10.1016/j.jpowsour.2011.01.083](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.01.083).
51. Anode supported SOFC with GDC barrier layer deposited by aerosol deposition method. In International Conference on Fuel Cell Science /B. G. Seong, J. H. Song, Y. M. Park [et all] // Engineering and Technology. — 2010. — Vol. 44045. — P. 351-357. — DOI: [10.1115/FuelCell2010-33288](https://doi.org/10.1115/FuelCell2010-33288).
52. Metal-supported SOFC with an aerosol deposited *in-situ* LSM and 8YSZ composite cathode /S. W. Baek, J. Jeong, H. Schlegl [et all] // Ceramics International. — 2016. — Vol. 42, № 2. — P. 2402-2409. — DOI: [10.1016/j.ceramint.2015.10.039](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.039).
53. Low temperature fabrication of nano-structured porous LSM-YSZ composite cathode film by aerosol deposition /J. J. Choi, S. H. Oh, H. S. Noh [et all] //

- Journal of Alloys and Compounds. — 2011. — Vol. 509, № 5. — P. 2627-2630. — DOI: [10.1016/j.jallcom.2010.11.169](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.169).
54. Gasik, M. Materials for fuel cells /M. Gasik. — Woodhead Publishing., 2008. — 384 p.
55. YSZ–MgO composite electrolyte with adjusted thermal expansion coefficient to other SOFC components /Y. Shiratori, F. Tietz, H. P. Buchkremer, D. Stöver // Solid State Ionics. — 2003. — Vol. 164, № 1-2. — P. 27-33. — DOI: [10.1016/j.ssi.2003.08.019](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.08.019).
56. Thermal expansion of Gd-doped ceria and reduced ceria /H. Hayashi, M. Kanoh, C. J. Quan [et all] // Solid State Ionics. — 2000. — Vol. 132, № 3-4. — P. 227-233. — DOI: [10.1016/S0167-2738\(00\)00646-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00646-9).
57. Structure and transport properties of zirconia crystals co-doped by scandia, ceria and yttria /D. A. Agarkov, M. A. Borik, S. I. Bredikhin [et all] // Journal of Materiomics. — 2019. — Vol. 5, № 2. — P. 273-279. — DOI: [10.1016/j.jmat.2019.02.004](https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.02.004).
58. Løken, A. Thermal and chemical expansion in proton ceramic electrolytes and compatible electrodes /A. Løken, S. Ricote, S. Wachowski // Crystals. — 2018. — Vol. 8, № 9. — P. 365. — DOI: [10.3390/cryst8090365](https://doi.org/10.3390/cryst8090365).
59. Thermal expansion of nickel-zirconia anodes in solid oxide fuel cells during fabrication and operation /M. Mori, T. Yamamoto, H. Itoh [et all] // Journal of the Electrochemical Society. — 1998. — Vol. 145, № 4. — P. 1374. — DOI: 10.1149/1.1838468.
60. VDM Metals: [сайт]. — URL: https://www.vdm-metals.com/fileadmin/user_upload/Downloads/Data_Sheets/Data_Sheet_VDM_Crofer_22_APU.pdf (дата обращения: 28.03.2023).
61. Jacob, A. Revised thermodynamic description of the Fe-Cr system based on an improved sublattice model of the σ phase /A. Jacob, E. Povoden-Karadeniz, E. Kozeschnik // Calphad. — 2018. — Vol. 60. — P. 16-28. — DOI: [10.1016/j.calphad.2017.10.002](https://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.10.002).

62. Chipman, J. Thermodynamics and phase diagram of the Fe-C system /J. Chipman // Metallurgical and Materials Transactions B. — 1972. — Vol. 3. — P. 55-64. — DOI: 10.1007/BF02680585.
63. Silman, G.I. Compilative Fe–Ni phase diagram with author’s correction /G. I. Silman // Metal Science and Heat Treatment. — 2012. — Vol. 54, №3-4. — P. 105-112. — DOI: 10.1007/s11041-012-9463-x.
64. Sahu, A.K. Characterization of porous lanthanum strontium manganite (LSM) and development of yttria stabilized zirconia (YSZ) coating /A. K. Sahu, A. Ghosh, A. K. Suri // Ceramics International. — 2009. — Vol 35., № 6. — P. 2493-2497. — DOI: [10.1016/j.ceramint.2008.11.012](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.11.012).
65. Zhu, J.H. Cathode-side electrical contact and contact materials for solid oxide fuel cell stacking: A review /J. H. Zhu, H. Ghezal-Ayagh // International Journal of Hydrogen Energy. — 2017. — Vol. 42, № 38. — P. 24278-24300. — DOI: [10.1016/j.ijhydene.2017.08.005](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.005).
66. Characterization of Sr-Doped LaMnO₃ and LaCoO₃ as cathode materials for a doped LaGaO₃ ceramic fuel cell /K. Huang, M. Feng, J. B. Goodenough, M. Schmerling // Journal of the Electrochemical Society. — 1996. — Vol 143., № 11. — P. 3630. — DOI: 10.1149/1.1837262.
67. Rapid fabrication of lanthanum strontium cobalt ferrite (LSCF) with suppression of LSCF/YSZ chemical side reaction via flash light sintering for SOFCs /Y. Lim, J. Park, H. Lee [et all] // Nano Energy. — 2021. — Vol. 90. — P. 106524. — DOI: [10.1016/j.nanoen.2021.106524](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106524).
68. Tucker, M.C. Selection of cathode contact materials for solid oxide fuel cells /M. C. Tucker, L. Cheng, L. C. DeJonghe // Journal of Power Sources. — 2011. — Vol. 196, № 20. — P. 8313-8322. — DOI: [10.1016/j.jpowsour.2011.06.044](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.06.044).
69. 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.

70. Magnetron sputtering of gadolinium-doped ceria electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells /A.A. Solovyev, S.V. Rabotkin, A.V. Shipilova, I.V. Ionov // International Journal of Electrochemical Science. — 2019. — Vol. 14, № 1. — P. 575-584. — DOI: 10.20964/2019.01.03.
71. Vernon-Parry, K.D. Scanning electron microscopy: an introduction /K. D. Vernon-Parry // III-Vs Review. — 2000. — Vol. 13, № 4. — P. 40-44. — DOI: [10.1016/S0961-1290\(00\)80006-X](https://doi.org/10.1016/S0961-1290(00)80006-X).
72. Mhadhbi, M. Electron Microscopy /M. Mhadhbi — IntechOpen, 2022. — 162 p. — DOI: 10.5772/intechopen.97922.
73. Lebedev, M. Patterning properties of lead zirconate titanate (PZT) thick films made by aerosol deposition /M. Lebedev, J. Akedo // IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines. — 2000. — Vol. 120, № 12. — P. 600-601. — DOI: [10.1541/ieejsmas.120.600](https://doi.org/10.1541/ieejsmas.120.600).
74. The aerosol deposition method: a modified aerosol generation unit to improve coating quality /D. Hanft, P. Glosse, S. Denneker [et al] // Materials. — 2018. — Vol. 11, № 9. — P. 1572. — DOI: [10.3390/ma11091572](https://doi.org/10.3390/ma11091572).
75. Enhancing SOFC cathode performance by surface modification through infiltration /D. Ding, X. Li, S. Y. Lai [et al] // Energy & Environmental Science. — 2014. — Vol. 7, № 2. — P. 552-575. — DOI: 10.1039/c3ee42926a.
76. Understanding the electrochemical behaviour of LSM-based SOFC cathodes. Part I—Experimental and electrochemical /M. P. Carpanese, D. Clematis, A. Bertei [et al] // Solid State Ionics. — 2017. — Vol. 301. — P. 106-115. — DOI: [10.1016/j.ssi.2017.01.007](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.01.007).
77. 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).
78. Electronic Conductivity Measurement of Gd-and Sm-Doped Ceria Ceramics by Hebb-Wagner Method /T. Shimonosono, Y. Hirata, Y. Ehira [et al] // Journal of

- the Ceramic Society of Japan. — 2004. — Vol. 112-1. — P. S616-S621. — DOI: [10.14852/jcersjsuppl.112.0.S616.0](https://doi.org/10.14852/jcersjsuppl.112.0.S616.0).
79. Microstructural and electrochemical study of charge transport and reaction mechanisms in Ni/YSZ anode /I. Bredikhin, V. Sinitsyn, A. Aronin [et all] // ECS Transactions. — 2007. — Vol. 7, № 1. — P. 1533. — DOI: 10.1149/1.2729259.
80. Preparation of YSZ films by magnetron sputtering for anode-supported SOFC /H. Wang, W. Ji, L. Zhang [et all] // Solid State Ionics. — 2011. — Vol. 192, № 1. — P. 413-418. — DOI: [10.1016/j.ssi.2010.05.022](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.05.022).
81. The effect of pulsed electron beam pretreatment of magnetron sputtered ZrO₂:Y₂O₃ films on the performance of IT-SOFC /N. S. Sochugov, A. A. Soloviev, A. V. Shipilova [et all] // Solid State Ionics. — 2013. — Vol. 231. — P. 11-17. — DOI: [10.1016/j.ssi.2012.11.001](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.11.001).
82. A brief review on ceria based solid electrolytes for solid oxide fuel cells /N. Jaiswal, K. Tanwar, R. Suman [et all] // Journal of Alloys and Compounds. — 2019. — Vol. 781. — P. 984-1005. — DOI: [10.1016/j.jallcom.2018.12.015](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.015).
83. Comparison of solid oxide fuel cell (SOFC) electrolyte materials for operation at 500 C /J. Zhang, C. Lenser, N.H Menzler, O. Guillon // Solid State Ionics. — 2020. — Vol. 344. — P. 115138. — DOI: [10.1016/j.ssi.2019.115138](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115138).
84. Electrical properties of gadolinia-doped ceria for electrodes for magnetohydrodynamic energy systems /M. S. Bowen, M. Johnson, R. McQuade [et all] // SN Applied Sciences. — 2020. — Vol. 2. — P. 1-9. — DOI: 10.1007/s42452-020-03280-2.
85. 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).

86. Duncan, H. Influence of the electrode nature on conductivity measurements of gadolinia-doped ceria /H. Duncan, A. Lasia. // *Solid State Ionics*. — 2005. — Vol. 176, № 15-16. — P. 1429-1437. — DOI: [10.1016/j.ssi.2005.03.018](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.03.018).
87. Chourashiya, M.G. Synthesis and characterization of electrolyte-grade 10% Gd-doped ceria thin film/ceramic substrate structures for solid oxide fuel cells /M G. Chourashiya, S. R. Bharadwaj, L. D. Jadhav // *Thin Solid Films*. — 2010. — Vol. 519, № 2. — P. 650-657. — DOI: [10.1016/j.tsf.2010.08.110](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.08.110).
88. TEM and impedance spectroscopy of doped ceria electrolytes /A. Jasper, J. A. Kilner, D. W. McComb // *Solid State Ionics*. — 2008. — Vol. 179, № 21-26. — P. 904-908. — DOI: [10.1016/j.ssi.2008.02.001](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.02.001).
89. Reis, S. L. Solid solution formation, densification and ionic conductivity of Gd- and Sm-doped ceria /S. L. Reis, E. C. Souza, E. N. Muccillo // *Solid State Ionics*. — 2011. — Vol. 192, № 1. — P. 172-175. — DOI: [10.1016/j.ssi.2010.06.017](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.06.017).
90. 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).
91. Synthesis and characterization of Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95} nanopowder via an acetic-acrylic method /A. Z. Liu, J. X. Wang, C. R. He [et all] // *Ceramics International*. — 2013. — Vol. 39, № 6. — P. 6229-6235. — DOI: [10.1016/j.ceramint.2013.01.044](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.01.044).
92. Arabacı, A. Preparation and characterization of 10 mol% Gd doped CeO₂ (GDC) electrolyte for SOFC applications /A. Arabacı, M. F. Öksüzömer // *Ceramics International*. — 2012. — Vol. 38, № 8. — P. 6509-6515. — DOI: [10.1016/j.ceramint.2012.05.030](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.030).
93. Kuo, Y. L. Sintering behaviour and electrical properties of gadolinia-doped ceria modified by addition of silicon oxide and titanium oxide /Y. L. Kuo, Y. M. Su // *Micro & Nano Letters*. — 2012. — Vol. 7, № 5. — P. 472-475. — DOI: [10.1049/mnl.2012.0178](https://doi.org/10.1049/mnl.2012.0178).

94. Synthesis of GDC electrolyte material for IT-SOFCs using glucose & fructose and its characterization /S. Mediseti, J. Ahn, S. Patil [et all] // Nano-Structures & Nano-Objects. — 2017. — Vol. 11. — P. 7-12. — DOI: [10.1016/j.nanoso.2017.05.009](https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2017.05.009).
95. Ralph, J. A study of doped ceria electrolytes: Thesis of dissertation, PhD /James Ralph Michael; Imperial College London (University of London). — London, 1998. — 286 P. — URL: <https://spiral.imperial.ac.uk/handle/10044/1/7782>.
96. Hong, T. Enhanced oxygen electrocatalysis in heterostructured ceria electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells /T. Hong, Y. Zhang, K. Brinkman // ACS omega. — 2018. — Vol. 3, № 10. — P. 13559-13566. — DOI: [10.1021/acsomega.8b02127](https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02127).
97. Nenning, A. The relation of microstructure, materials properties and impedance of SOFC electrodes: a case study of Ni/GDC anodes /A. Nenning, C. Bischof, J. Fleig [et all] // Energies. — 2020. — Vol. 13, № 4. — P. 987. — DOI: [10.3390/en13040987](https://doi.org/10.3390/en13040987).
98. Bessler, W.G. Gas concentration impedance of solid oxide fuel cell anodes: I. Stagnation point flow geometry /W.G Bessler // Journal of The Electrochemical Society — 2006. — Vol. 153, № 8 — P. A1492. — DOI: 10.1149/1.2205150.
99. 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).