

Высокочастотное магнетронное осаждение тонких пористых пленок на основе LSCF, полученных из мишеней наноразмерных оксидов для катодов твердотельных оксидных топливных элементов

Б.П. Базарбаев^{1*}, Р.Е. Бейсенов¹, М.А. Елеуов¹, А.Д. Кудайберген²,
Э.Н. Дүйсенбек², С. Тұрсынтай¹, Е.Е. Бейсенова²

¹Казахстанско-Британский технический университет, ул. Толе би, 59, Алматы, Казахстан

²Satbayev University, ул. Сатпаева, 22, Алматы, Казахстан

АННОТАЦИЯ

В данной статье представлены пористые нанокристаллические пленки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ (LSCF), полученные с помощью высокочастотного (ВЧ) магнетронного распыления из композитной мишени LSCF. Выбор состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ обусловлен его более высокой электронной и ионной проводимостью, более низкой энергией активации и высокой электрокаталитической активностью. Тонкие пленки LSCF были получены методом осаждения при температуре 550 °С на поверхности коммерческого несущего электролита оксида иттрия-стабилизированного диоксида циркония (YSZ). Проведенные исследования методами рентгеновской дифракции (XRD) и сканирующей электронной микроскопии (SEM) показали, что тонкие пленки LSCF имеют высокую пористость и нанокристаллическую структуру, что делает их перспективными для использования в среднетемпературных или низкотемпературных катодах твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).

Ключевые слова: катод, твердооксидные топливные элементы, водород, энергоэффективность, нанокристаллические пленки

1. Введение

В условиях растущего спроса на энергию и ограниченных запасов ископаемого топлива крайне важно развивать устойчивые альтернативные источники энергии. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), работающие на водороде с энергоэффективностью более 70% и экологически чистыми выбросами, представляют собой многообещающую альтернативу в энергетике [1]. Они могут использоваться на стационарных электростанциях для замены угля и в автомобилях для замены бензина [2]. ТОТЭ работают при высоких температурах, обычно в диапазоне от 600 до 1000 °С, что является их существенным преимуществом. Повышенная рабочая температура ТОТЭ делает их очень гибкими для использования различных видов углеводородного топлива, даже тех, которые не являются чи-

стыми [3]. Однако такая высокая температура (в основном >900 °С) сопряжена с определенными ограничениями и проблемами. Повышенные температуры могут негативно влиять на долговечность материалов, используемых в ТОТЭ, что со временем отражается на их свойствах и эксплуатационных характеристиках [4]. Чтобы снизить рабочую температуру, особое внимание следует уделять катодам, так как они ответственны за большую часть потерь напряжения в ТОТЭ [5]. Для улучшения характеристик катода при низких температурах обычно применяются три подхода: (1) использование редкоземельных элементов для увеличения концентрации вакансий, что значительно улучшает электронный перенос за счет регулирования выделения легирующей примеси и размера зерен [5]; (2) уменьшение толщины катодного слоя для снижения омического сопротивления [5]; (3) применение пористых нанокристаллических пленок усиливает диффузию ионов кислорода через катод по границам зерен [6].

*Ответственный автор

E-mail: bp.bazarbayev@gmail.com

LSCF считается одним из наиболее перспективных катодных материалов [7] для низкотемпературной эксплуатации благодаря своей высокой смешанной ионной и электронной проводимости, а также высокой электрокаталитической активности в реакции восстановления кислорода, которая протекает на всей поверхности катода, а не только на границах трех фаз. Стехиометрический состав $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ (LSCF) представляет собой перовскитный материал с формулой ABO_3 , содержащий молярные соотношения в материале: А (La – 60%; Sr – 40%), В (Co – 80%; Fe – 20%), а также 3 атома O^{2-} на единицу, который обладает высокой каталитической активностью, поэтому часто применяется в качестве катализаторов и катодов ТОТЭ.

По сравнению с объемными материалами, осаждение тонких пленок может обеспечить сравнимые или более высокие характеристики катода [8]. Однако при создании тонкопленочных катодов из LSCF для ТОТЭ существует ряд технологических и фундаментальных проблем. Одной из них является то, что большинство исследованных катодных пленок LSCF имеют толщину 10-50 мкм. До сих пор неясно, как тонкие пленки LSCF ведут себя на наноуровне и могут ли они быть такими же проводящими, как их объемные аналоги [8].

Некоторые ключевые аспекты данной статьи заключаются в демонстрации того, что пористые LSCF-пленки, состоящие из нанокристаллов и обладающие высокой электропроводностью в плоскости, могут быть получены с помощью ВЧ магнетронного распыления из композитной мишени LSCF. ВЧ магнетронное распыление обеспечивает точный контроль состава и толщины LSCF-пленок, работает при низких температурах и подходит для больших площадей [9, 10]. Несмотря на высокие затраты [11] этот метод превосходит CVD и PLD по точности и универсальности [12]. Выбор состава LSCF обусловлен его высокой электронной и ионной проводимостью, низкой энергией активации этих проводимостей, а также низкой энергией поверхностного обмена кислородом [13], что связано с высоким содержанием кобальта.

2. Экспериментальная часть

Стехиометрический состав мишени LSCF был рассчитан с массовой долей компонентов: La_2O_3 – 42,32%; SrO – 9,06%; Co_3O_4 – 41,7%; Fe_2O_3 – 6,91%.

Мишень катода LSCF была изготовлена методом одноосного прессования диаметром 50 мм, синтезированные порошки с добавлением 15 мл этанола измельчали в шаровой мельнице с использованием мелющих шаров и чаш из диоксида циркония при 500 об/мин три раза по 10 минут. Далее порошки проходили процесс кальцинации в муфельной печи при 1000 °С в течение 120 минут. Затем проводили процесс холодного прессования гидравлическим прессом мишеней LSCF под давлением 10 т/см² с последующим отжигом в высокотемпературной трубчатой печи ВТФ-1700 при температуре 1300 °С на воздухе в течение 180 мин (рис. 1 (а)).

Электролит (YSZ) с плотной, газонепроницаемой структурой наносили на пористую поверхность никелевого анода диаметром 30 мм с использованием установки импульсного лазерного осаждения перед осаждением катодного слоя LSCF.

Пористые нанокристаллические пленки LSCF были получены на поверхности слоя электролита YSZ при температуре 300 °С с помощью ВЧ-магнетронного распыления из композитной мишени LSCF. ВЧ-магнетронное распыление проводилось при мощности магнетрона 40 Вт на установке ARC2000. Более высокая мощность (150-200 Вт) может увеличить скорость осаждения, но уменьшить пористость. Низкая мощность способствует образованию пористой пленки. Базовое давление в камере составляло $2,5 \times 10^{-6}$ Торр, а давление в потоке плазменных газов Ar/O_2 в соотношении 4:1 в распылительной камере составляло 4×10^{-3} Торр. Более высокие температуры (500-600 °С) улучшают кристалличность пленок, однако снижают их удельную поверхность.

Полученные пленки (LSFO/YSZ/porous Ni) подвергали отжигу на воздухе в трубчатой печи в течение 2 ч при температуре 500 °С для восстановления кислородного индекса.

Кристаллические фазы в частицах нанокompозита были охарактеризованы методом рентгеновской дифракции (XRD) с использованием излучения Cu-K_α в диапазоне 2θ от 10° до 90°. Исследование осажденных нанокристаллических пленок катода проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM, JEOL JSM-6480LV). Морфология поверхности осажденных пленок LSCF была исследована на атомно-силовом микроскопе COLIBER PRO-M при использовании полуконтактного метода.

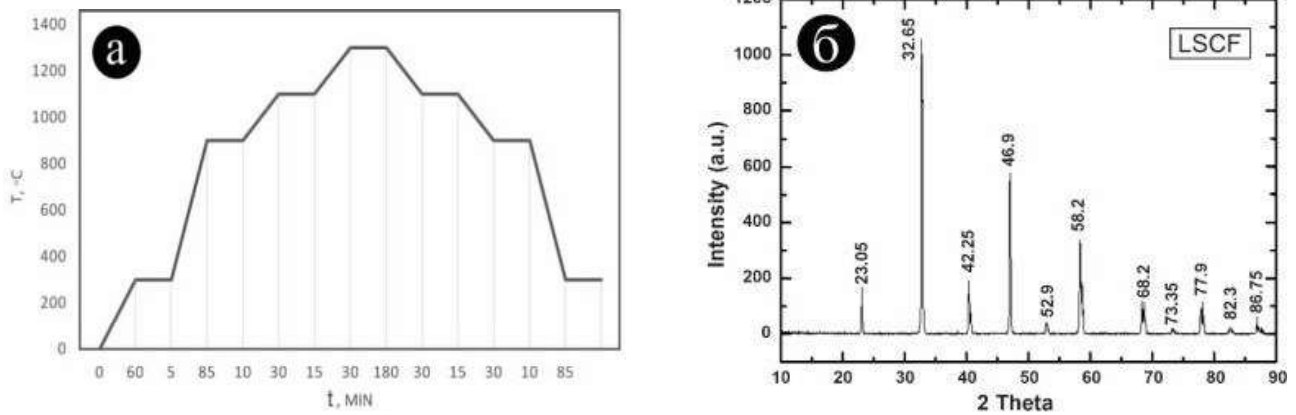


Рис. 1. (а) Температурный профиль спекания мишени LSCF; (б) Рентгенограмма мишени LSCF после прокаливания при 1300 °С в течение 3 ч на воздухе.

3. Результаты и обсуждение

Рисунок 1 (б) демонстрирует, что после прокаливания шихты катодного материала LSCF при 1300 °С в течение 180 мин наблюдаются кристаллические пики примесей, и все они могут быть отнесены к структуре типа ABO_3 Раддлсдена-Поппера $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$.

Рентгеноструктурный анализ показал наличие фазовых составляющих и позволил определить кристаллическую структуру образцов. Кальцинация порошка LSCF при 1000 °С и последующая термическая обработка при 1300 °С после прессования способствуют улучшению формирования желаемой фазы LSCF и снижению присутствия примесных фаз, таких как Sr_2FeO_4 .

На рис. 2 (а) представлено SEM-изображение изготовленного низкотемпературного тонкослойного ТОТЭ в поперечном сечении, где электролит YSZ (рис. 2 (в)) имеет плотную газонепроницаемую структуру, а анод Ni (рис. 2 (б)) и катод LSCF (рис. 2 (г)) выглядят пористыми. SEM-изображение катодного слоя после обжига при температуре 500 °С показано на рис. 2 (г). На SEM-изображении видно, что катодный слой, полученный посредством физического осаждения, а именно ВЧ-магнетронным распылением при вышеуказанных параметрах, имеет более мелкопористую структуру. Установлено, что повышенная шероховатость-пористость имеет важное значение для улучшения свойств LSCF.

После подготовки ТОТЭ был проведен тест на функциональность ячеек, использующих пористые ультратонкие пленки LSCF в качестве катодов. Результаты тестирования показаны на рис. 3 (а). Ячейка была испытана на производительность с использованием водорода в качестве

топлива в программируемой трубчатой печи (BS-NTF-1200С, BesSaiman Group, Казахстан), при этом данные по I-V и электрической мощности были зарегистрированы путем изменения внешней нагрузки на ячейку (0-2 кОм) при фиксированных температурах 450, 500 и 550 °С в потоке водорода 120 ссст. Тонкопленочная ТОТЭ показала увеличение напряжения холостого хода, тока в замкнутой цепи и плотности мощности с увеличением рабочей температуры.

Максимальная мощность, составляющая ≈ 41 мВт на ячейку с эффективной площадью 1 см², была достигнута при 550 °С, что является относительно низкой рабочей температурой для подобных устройств. Такой результат свидетельствует о высокой эффективности выбранных материалов и конфигурации ячейки, позволяя рассматривать данную систему как перспективную для использования в приложениях, требующих компактных и энергоэффективных решений. Такие низкие рабочие температуры значительно снижают вредные электрохимические реакции на интерфейсах YSZ-Ni, YSZ-LSCF как это было отмечено для высокотемпературных ТОТЭ ($T > 850$ °С), что приводит к более длительному сроку службы тонкопленочной ТОТЭ на основе LSCF. Однако, когда рабочая температура превысила 550 °С с нагревом 10 °С в минуту, электролит YSZ начал отслаиваться от пористой никелевой анодной поверхности, хотя слой LSCF остался прикрепленным к электролиту YSZ (рис. 3 (б)). Отслаивание слоя YSZ от подложки Ni связано с различными коэффициентами термического расширения этих двух материалов. Поэтому в качестве анода ТОТЭ для высокотемпературных применений рекомендуется использовать кермет (например, Ni-YSZ, Ni-SDC).

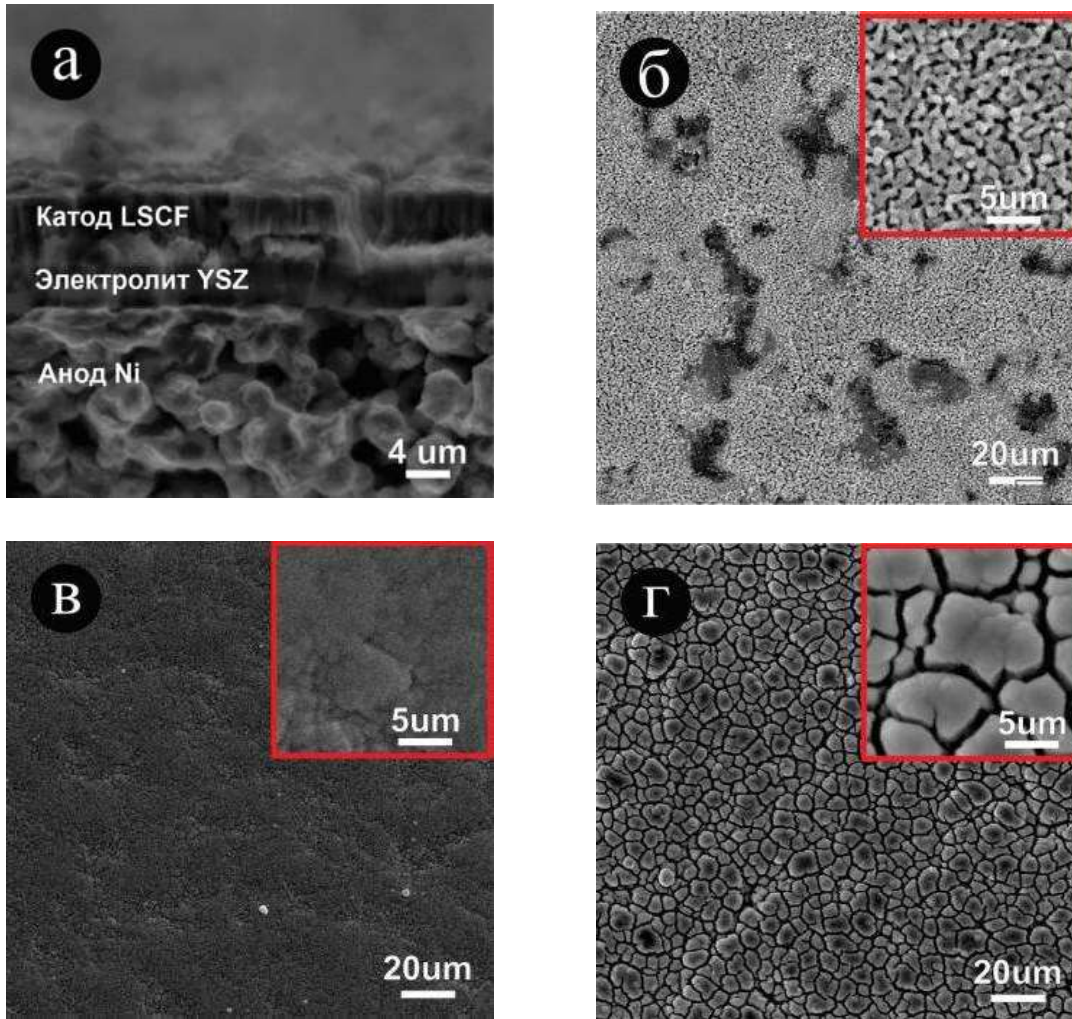


Рис. 2. Микроизображения, полученные с помощью SEM, изготовленного низкотемпературного тонкослойного твердооксидного топливного элемента: (а) вид в разрезе изготовленного ТОТЭ; (б) пористый никелевый анод с модифицированной поверхностью; (в) поверхность электролита YSZ, нанесенного методом PLD; (г) поверхность пористого катода LSCFO, нанесенного методом ВЧ-магнетронного распыления при 300 °С.

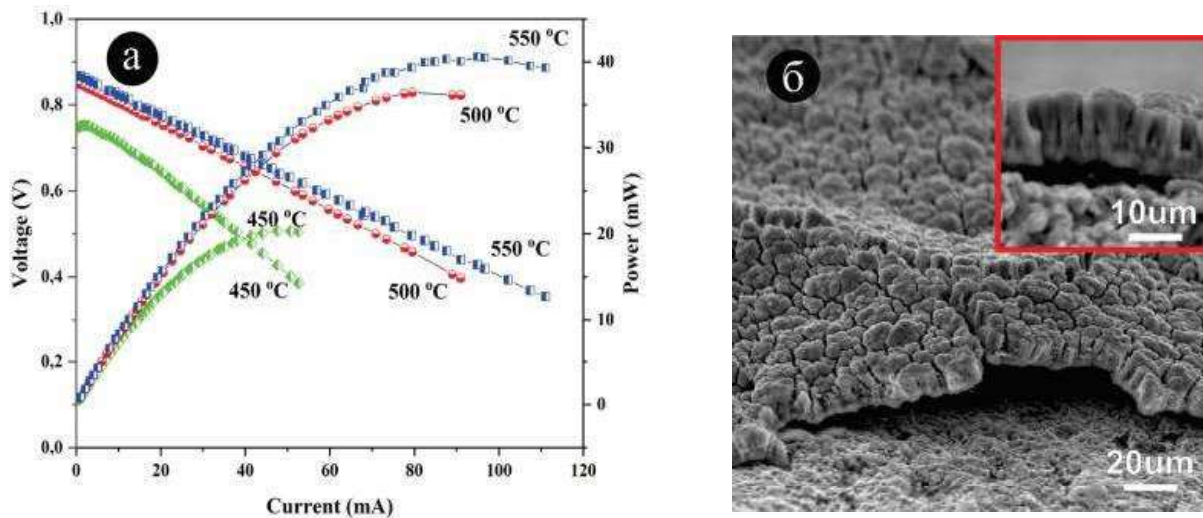


Рис. 3. Влияние рабочих температур на ячейки: (а) производительность ТОТЭ в зависимости от рабочей температуры; (б) изображение поперечного сечения ТОТЭ, полученное с помощью СЭМ после нагрева выше 550 °С со скоростью нагрева 10 °С в минуту.

Результаты исследований показывают, что ультратонкие пленки LSCF могут хорошо подходить для среднетемпературных или низкотемпературных катодов ТОТЭ. Кроме того, ВЧ-магнетронное распыление обеспечивает относительно низкотемпературный, совместимый с микропроизводством, способ синтеза тонких пленок LSCF.

4. Заключение

В данной работе было установлено, что тонкие слои LSCF являются перспективным материалом для катодов ТОТЭ, работающих при пониженных температурах. Тонкие пленки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$, полученные методом ВЧ-магнетронного распыления, обладают высокой пористостью и нанокристаллической структурой, что способствует улучшению их электрохимических свойств.

Полученные результаты исследования показывают, что использование ультратонких пленок LSCF может значительно повысить эффективность и долговечность ТОТЭ при средних и низких температурах. ВЧ-магнетронное напыление представляет собой эффективный метод синтеза таких пленок, обеспечивая относительно низкотемпературный способ получения катодов. В будущем дальнейшие исследования и разработки в области материалов для ТОТЭ могут привести к созданию еще более эффективных и устойчивых энергетических установок, что будет способствовать переходу к экологически чистой энергетике.

Работа выполнена на базе Института проблем горения.

Благодарность

Работа выполнена в рамках гранта Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан АР19676821 «Разработка метода получения пористого катодного материала тонкопленочных твердооксидных топливных элементов на основе соединений лантана».

Список литературы

[1]. Базарбаев Б.П., Бейсенов Р.Е. Прогресс и проблемы катодных материалов ТОТЭ // МРНПК молодых ученых и студентов «XXI век: наука и инновации», посвященной 125-летию академика К. Сатпаева – Талдықорған. – 2024. – С. 12-16.

[2]. Dwivedi S. Solid oxide fuel cell: Materials for anode, cathode and electrolyte // *Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol. 44. – P. 23988-24013.

[3]. Khan M.Z., Song R-H., Mehran M.T., Lee S-B., Lim T-H. Controlling cation migration and interdiffusion across cathode/interlayer/electrolyte interfaces of solid oxide fuel cells: A review // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 47. – P. 5839-5869.

[4]. Wang Q., Fan H., Xiao Y., Zhanga Y. Applications and recent advances of rare earth in solid oxide fuel cells // *Journal Rare Earths*. – 2021. – Vol. 40. – P.1668-1681.

[5]. Tang R., Men X., Zhang L., Bi L., Liu Z. Rational modification of traditional $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Fe}/\text{Mn})\text{O}_3$ cathodes for proton-conducting solid oxide fuel cells: Inspiration from nature // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49. – P.26380-26390.

[6]. Bian L., Liu C., Li S., Peng J., Li X., Guan L., Liu Y., Peng J.H., An S., Song X. Highly stable $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ electrode for reversible symmetric solid oxide cells // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol. 45. – P. 19813-19822.

[7]. Wu M., Cai H., Jin F., Sun N., Xu J., Zhang L., Han X., Wang S., Su X., Long W., Wang L., Zhang L. Assessment of cobalt-free ferrite-based perovskite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (L_n = lanthanide) as cathodes for IT-SOFCs // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 41. – P. 2682-2690.

[8]. Khan M.Z., Song R-H., Mehran M.T., Lee S-B., Lim T-H. Controlling cation migration and interdiffusion across cathode/interlayer/electrolyte interfaces of solid oxide fuel cells: A review // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 47. – P. 5839-5869.

[9]. Бисенова М.А., Бейсенов Р.Е., Мереке А.Л., Бейсенова Е.Е. Разработка пористых структур на основе оксидных полупроводников // *Горение и плазмохимия*. – 2021. – №1. – С.43-51.

[10]. Бейсенов Р.Е., Умирзаков А.Г., Куспанов Ж.Б., Бейсенова Е.Е., Кудайберген А.Д. Изготовление полуячейки твердооксидного топливного элемента на основе пористого никеля и тонкопленочного электролита из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия // *Горение и плазмохимия*. – 2022. – №2. – С.123-132.

[11]. Golkhatmi S.Z., Asghar M.I., Lund P.D. A review on solid oxide fuel cell durability: Latest progress, mechanisms, and study tools // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2022. – Vol. 161. – P. 1123-1139.

[12]. Xu K., Pei K., Zhao B., Zhao Y., Niu Q., Chen Y. An oxygen reduction reaction active and durable SOFC cathode/electrolyte interface achieved via a cost-effective spray-coating // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – Vol. 46. – P. 32242-32249.

[13]. Ke L., Pang S., Long C., Fang T. Quenching-induced surface reconstruction of perovskite oxide for rapid and durable oxygen catalysis // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – Vol. 463. – P. 142.

References

- [1]. Bazarbayev B.P., Beissenov R.E. (2024) Progress and problems of cathode materials of SOFC. Materials of the republican scientific and practical conference of young scientists and students «XXI CENTURY: SCIENCE AND INNOVATION», dedicated to the 125th anniversary of Academician Kanysh Satpayev, Taldykorgan. P. 12-16.
- [2]. Dwivedi S (2020) Hydrogen Energy 44: 23988-24013. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.234>
- [3]. Khan MZ, Song RH, Mehran MT, Lee SB, Lim TH (2020) Ceramics International 47: 5839-5869. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.002>
- [4]. Wang Q, Fan H, Xiao Y, Zhanga Y (2021) Journal Rare Earths 40: 1668-1681. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2021.09.003>
- [5]. Tang R, Men X, Zhang L, Bi L, Liu Z (2023) Ceramics International 49: 26380-26390. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.05.174>
- [6]. Bian L, Liu C, Li S, Peng J, Li X, Guan L, Liu Y, Peng JH, An S, Song X (2020) International Journal of Hydrogen Energy 45: 19813-19822. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.117>
- [7]. Wu M, Cai H, Jin F, Sun N, Xu J, Zhang L, Han X, Wang S, Su X, Long W, Wang L, Zhang L (2021) Journal of the European Ceramic Society 41: 2682-2690. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.11.035>
- [8]. Khan MZ, Song RH, Mehran MT, Lee SB, Lim TH (2020) Ceramics International 47: 5839-5869. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.002>
- [9]. Bisenova MA, Beissenov RE, Mereke AL, Beissenova EE (2021) Development of porous structures based on semiconductor oxides 1: 43-51. (In Russian). <https://doi.org/10.18321/cpc409>
- [10]. Beissenov RE, Umirzakov AG, Kuspanov ZB, Beissenova EE, Kudaibergenov AD (2022) Production of porous nickel based half-cell solid oxide fuel cell and a thin-film yttrium oxide stabilized with zirconium dioxide electrolyte 2: 123-132. (In Russian). <https://doi.org/10.18321/cpc536>
- [11]. Golkhatmi SZ, Asghar MI, Lund PD (2022) Renewable and Sustainable Energy Reviews 161: 1123-1139. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112339>
- [12]. Xu K, Pei K, Zhao B, Zhao Y, Niu Q, Chen Y (2021) International Journal of Hydrogen Energy 46: 32242-32249. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.224>
- [13]. Ke L, Pang S, Long C, Fang T (2023) Chemical Engineering Journal 463: 142. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142509>

ҚООЭ катодтары үшін наноөлшемді оксид нысандарынан алынған жұқа кеуекті LSCF қабықшаларының жоғары жиілікті магнетронды тұндыруы

Б.П. Базарбаев^{1*}, Р.Е. Бейсенов¹, М.А. Елеуов¹,
А.Д. Құдайберген², Ә.Н. Дүйсенбек², С. Тұрсынтай¹,
Е.Е. Бейсенова²

¹Қазақстан-Британ Техникалық Университеті, Төле би к-і 59, Алматы, Қазақстан

²Satbayev University, Сәтпаев к-сі, 22а, Алматы, Қазақстан

АНДАТПА

Бұл жұмыста кеуекті нанокристалды $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ (LSCF) қабықшаларын композиттік LSCF нысанасынан жоғары жиілікті магнетронды бүрку арқылы алуға болатындығы көрсетілген. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ құрамын таңдау оның жоғары электронды және иондық өткізгіштігімен, белсендіру энергиясының төмендігімен және жоғары электрокаталикалық белсенділігімен байланысты. LSCF жұқа қабықшалары коммерциялық иттрий оксиді-тұрақтандырылған цирконий диоксиді (YSZ) электролитінің бетінде 550 °C тұндыру арқылы жүзеге асырылды. Рентгендік дифракция (XRD) және сканерлеуші электронды микроскопия (SEM) талдауы LSCF жұқа қабықшаларының жоғары кеуектілігі мен нанокристалды құрылымы бар екенін көрсетті, бұл оларды орташа немесе төмен температурадағы қатты оксидті отын элементтер (ҚООЭ) катодтарында пайдалану үшін перспективалы етеді.

Түйін сөздер: катод, қатты оксидті отын элементтері, сутегі, энергия тиімділігі, нанокристалды пленкалар

RF-sputtering porous LSCF thin films from oxide nanopowders targets for SOFC cathode application

B.P. Bazarbayev^{1*}, R.E. Beissenov¹, M.A. Yeleuov¹,
A.D. Kudaibergen², A.N. Duisenbek², S. Tursyntay¹,
E.E. Beissenova²

¹Kazakh-British Technical University, 59 Tole bi str., Almaty, Kazakhstan

²Satbayev University, 22a Satbayev str., Almaty, Kazakhstan

ABSTRACT

This paper demonstrates that porous nanocrystalline $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ (LSCF) thin films with nanocrystalline microstructures can be obtained through RF sputtering using an LSCF composite target. The composition $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ was selected for its higher electronic and ionic conductivity, lower activation energy, and high electrocatalytic activity. LSCF thin films were deposited at a temperature of 550°C onto the surface of a commercial yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolyte support. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) analyses revealed that the LSCF thin films exhibit high porosity and a nanocrystalline structure, making them promising candidates for use in medium-temperature or low-temperature solid oxide fuel cell (SOFC) cathodes.

Keywords: cathode, solid oxide fuel cells, hydrogen, energy efficiency, nanocrystalline films