

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПОЛУЯЧЕЙКИ ТВЕРДООКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО НИКЕЛЯ И ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ИЗ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДОМ ИТТРИЯ

Р.Е. Бейсенов¹, А.Г. Умирзаков^{2,3}, Ж.Б. Куспанов^{2*}, Е.Е. Бейсенова², А.Д. Кудайберген²

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

²Сатпаев Университет, ул. Сатпаева, 22а, Алматы, Казахстан

³Физико-технический институт, ул. Ибрагимова, 11, Алматы, Казахстан

Аннотация

В работе был получен и исследован пористый никелевый анод тонкопленочного твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ), полученный методом горячего прессования порошка с добавлением порообразователя (ПО). Порошки Ni и ПО смешивали в различном соотношении, прессовали в пресс-форме и дополнительно спекали. Была разработана технология полировки с использованием порошка циркония, стабилизированного иттрием (YSZ), для уменьшения шероховатости поверхности анода на основе Ni с целью нанесения слоя электролита без трещин. На поверхность анода был нанесен тонкопленочный электролит YSZ толщиной 3 мкм методом импульсного лазерного осаждения. Морфологические и элементные анализы образцов были охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии и спектроскопии EDS. Для фазового анализа и определения структурных характеристик использовалась рентгеновская дифракция. Удельные площади поверхности полученных анодов были рассчитаны по их изотермам адсорбции и десорбции N₂ с использованием сорбтометра и рассчитаны методом Брунауэра Эммета-Теллера (BET). В результате наибольшей механической прочностью и удельной площадью поверхности (15,42 м²·г⁻¹) обладал образец с содержанием ПО, равным 40%, в то время как его ионная проводимость при 800 °С достигала 6,4·10⁻² С/см.

Ключевые слова: тонкопленочные твердооксидные топливные элементы, пористый анод, порообразующий агент, электролит, импульсное лазерное осаждение.

1. Введение

В настоящее время быстрые темпы мирового экономического развития оказывают негативное влияние на окружающую среду из-за того, что ископаемое топливо является основным источником энергии в мире [1], и оно оценивается в 80% [2]. Нехватка традиционных ископаемых видов топлива, их низкая эффективность и экологический потенциал привели к активной разработке, изучению и применению альтернативных источников энергии [2-4]. Эта тенденция имеет решающее значение для разработки новых высокоэффективных

энергетических систем и создания экологически чистого общества. В последнее время топливные элементы (ТЭ) активно исследуются как эффективный источник экологически чистой энергии [5].

Твердооксидные топливные элементы в ближайшем будущем имеют прекрасную возможность стать одной из самых "зеленых" и высокоэффективных энергетических технологий в области прямого преобразования химического топлива в электроэнергию [6-8]. Сегодня экономически конкурентоспособные системы ТОТЭ уже существуют, готовые к коммерциализации, но широкое распространение

*Ответственный автор
E-mail: zhenis.kuspanov@gmail.com (Ж. Куспанов)

технологии на рынок требует постоянных инноваций материалов и производственных процессов для увеличения срока службы системы и снижения затрат [9].

Среди многочисленных типов ТЭ, таких как щелочные ТЭ [10, 11], ТЭ с протонообменной мембраной [12-14], ТЭ на основе соединений углерода [15, 16], можно выделить ТОТЭ на основе кислородпроводящих твердых электролитов, обладающих высоким КПД (до 60%) и способных использовать в качестве топлива различные углеводороды, помимо чистого водорода. Основными конструктивными элементами этих ТОТЭ являются пористые электроды (анод и катод) и расположенный между ними твердый газонепроницаемый электролит ($ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ (YSZ)) [1].

Основное преимущество ТОТЭ перед другими ТЭ заключается в том, что они характеризуются высокой эффективностью и обладают способностью преобразовывать химическое топливо непосредственно в электрическую и тепловую энергию без использования дорогостоящих катализаторов [16]. При работе ТОТЭ могут использоваться различные виды топлива, такие как водород или природные газы [17]. Механизм действия ТОТЭ заключается в следующем: на анодной части окисляется водород, а высвобожденные электроны выводятся во внешнюю цепь [18]. Воздух подается в катодную часть, а кислород восстанавливается до O^{2-} путем взаимодействия с электронами из внешней цепи. Ионы кислорода проходят через газонепроницаемый и ионопроводящий электролит между анодом и катодом при условии нагрева электролита до ~ 900 °С, в зависимости от природы материала электролита [19]. Впоследствии на анодной части ионы кислорода соединяются с H_2 с образованием водяного пара. Вода и CO_2 являются основными продуктами реакции на анодной части. Известным наиболее эффективным материалом для создания анодов является так называемый "металлокермет", который представляет собой композитный материал на основе никеля (или NiO) и YSZ [8-20].

Определенные условия, которые должны учитываться при изготовлении анодного слоя ТОТЭ:

1) чтобы не допустить больших омических потерь необходимо обеспечить достаточно прочный контакт между частицами никеля;

2) основным аспектом является газонепроницаемый контакт между частицами твердого электролита, поскольку из-за толщины слоя,

где распределены электрохимически активные центры, зависит соотношение омического сопротивления ионоперевода и поляризационного сопротивления на контакте Ni-YSZ;

3) необходимо обеспечение тесного контакта между Ni и YSZ для долгосрочной стабильной работы материала, так как, если вокруг частиц никеля будет пустое пространство, они начнут спекаться. Чтобы этого не произошло, пространство между ними нужно равномерно заполнить YSZ. Для облегчения транспорта реагирующих и образующихся газов некоторое количество пор все же должно оставаться, так как низкое значение коэффициента диффузии газа оказывает влияние на работоспособность всего ТЭ [9].

Способом снижения рабочей температуры ТОТЭ является изготовление электролитов с размером слоя менее 10 мкм. Такой подход позволит снизить внутреннее сопротивление и увеличить мощность элемента. В нашем исследовании этап уменьшения размера электролитов является основным решением для снижения рабочей температуры ТОТЭ. Однако в традиционных системах ТОТЭ значительное уменьшение слоя электролита может критически повлиять на топливный элемент из-за прочностных характеристик, поскольку электролит действует как опора всего элемента [21, 22]. В связи с этим текущее исследование сосредоточено на изготовлении полуэлементного ТОТЭ с высокопористой структурой анода Ni с частицами циркония, стабилизированного иттрием (YSZ), между анодом и слоем электролита, нанесенным методом импульсного лазерного осаждения (PLD).

2. Экспериментальная часть

2.1 Изготовление макропористого никеля

Макропористый Ni был получен путем смешивания наноразмерного порошка Ni (*Alfa Aesar*, 99,999%, 70-100 нм) с порообразующим агентом (ПО – соединение аммония) в различных соотношениях (95:5, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40), затем следует прессование, выпаривание и отжиг полученной смеси. Смесь помещали в стальную форму и прессовали под давлением 500 кг/см^2 . Полученный образец в форме таблетки диаметром 2 см затем нагревали в течение 2 ч при 80 °С для равномерного испарения ПО. Далее образец спекали и восстанавливали в печи при 900 °С в атмосфере водорода до плотности частиц Ni и полного удаления из ПО.

2.2 Полировка поверхности макропористого никеля порошком Ni-YSZ

Поверхность пористого никеля была отполирована на механической полировальной машине. В качестве полирующего агента использовали наноразмерный порошок Ni-YSZ (60 об.% YSZ) в соотношении 3:1, смешанный со связующим – глицерином. Полученную пасту наносили на поверхность пористого образца Ni, образец полировали в течение 15-30 мин и снова отжигали до 900 °С в атмосфере водорода. Этот процесс помогает закупорить макропоры Ni с помощью YSZ, чтобы обеспечить транзитный слой между анодом и электролитом.

2.3 Нанесение тонкого слоя электролита YSZ на полированный Ni-YSZ методом PLD

Нанесение тонкого слоя выполнялось на оборудовании PLD эксимерным лазером KrF (Lambda Physik, модель LPX210) с длиной волны 248 нм. Слои электролита и катода были нанесены на пористую поверхность никелевого анода при частоте 7 Гц и энергии 380 мДж. Камера из нержавеющей стали была откачана до давления 10^{-6} Па с помощью турбомолекулярного насоса. Поверхность подложки нагревали до 600 °С резистивным нагревателем держателя, мишень располагалась на расстоянии 6 см под держателем подложки. Перед осаждением, чтобы предотвратить выброс капель и удалить поверхностные загрязнения, лазерный луч облучал мишень [23]. Плотный слой электролита YSZ толщиной около 3 мкм

был нанесен на Ni-YSZ при 650 °С в течение 60 мин в смешанной атмосфере аргона и водорода (96:4%) для предотвращения окисления никеля. На рис. 1 представлена схематическая иллюстрация процесса изготовления ячейки ТОТЭ.

2.4 Метод измерения импеданса образца

Импеданс измерялся в однокамерном оборудовании, полностью изготовленном из плавленого кремнезема. Платиновая паста была нанесена на электролит и служила в качестве электродных контактов (рис. 2). Ячейку равномерно нагревали в трубчатой печи и регистрировали спектры импеданса в диапазоне частот от 0,1 Гц до 100 кГц.

Среднеквадратичное значение амплитуды переменного тока составляло 20 мВ, диапазон температур – 500-800 °С [24]. Подача газа (воздух) составляла около 30 куб. см, в то время как давление в камере контролировалось непрерывной прокачкой камеры. Перед измерениями образец нагревали при 800 °С в течение 6 ч для устранения возможных загрязнений [24-26].

2.5 Характеристика образца

Пленка YSZ и пористый никелевый анод были охарактеризованы с использованием нескольких методов. Морфологию поверхности осажденных пленок изучали методами сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии (SEM и AFM). Толщину ячейки и границы раздела пленок



Рис. 1. Схематическая иллюстрация процесса изготовления ячейки ТОТЭ.



Рис. 2. Схема измерения импеданса слоя электролита.

изучали методом СЭМ поперечного сечения. Ориентация и кристалличность нанесенных слоев определялись методом рентгеновской дифракции (XRD). Удельные площади поверхности полученных анодов были рассчитаны по их изотермам адсорбции и десорбции N_2 с использованием сорбтометра и рассчитаны методом Брунауэра Эммета-Теллера (BET).

3. Результаты и обсуждение

Анализ SEM и EDS порошка Ni представлен на рис. 3а и 3б. SEM изображения порошка Ni показывают средний размер частиц 100 нм с хорошей однородностью. Размер зерен порошка является существенным фактором при получении анода с однородной и обширной пористой структурой [27]. Высокая пористость в структуре анода является основным требованием для беспрепятственной доставки водорода в зону реакции анод/электролит. Результаты анализа EDS подтверждают наличие Ni без примесей.

Этапы профиля отжига образцов в печи представлены на рис. 4а. Первым этапом проводилось выпаривание ПО с целью формирования пористой структуры при температуре 50 °C в течение 120 мин. Экспериментально

было установлено, что при скорости нагрева образца 2 °C /мин при выпаривании ПО происходит однородное образование микропор в структуре никеля. В то же время быстрый нагрев (≥ 10 °C/мин) провоцирует активное испарение ПО, которое в дальнейшем приводит к образованию рыхлой макропористой структуры, вызывая растрескивание поверхности и разрушение всего образца [28]. Таким образом, при медленной скорости испарения с формированием микропористой структуры в течение 120 мин, а также последующим спеканием порошка при 900 °C в восстанавливающей атмосфере водорода и времени охлаждения образца в течение 6 ч были получены образцы никелевого анода ТОТЭ. На рис. 4б показаны фотографии образцов пористых никелевых анодов размерами 10×10 мм.

SEM изображение поверхности образца после спекания при 900 °C показал, что порошок никеля образует однородную пористую структуру (рис. 5а). Элементный анализ EDS также показывает наличие безпримесного состояния никелевого анода, что подтверждает полное испарение ПО во время отжига (рис. 5б).

Анализ микроструктуры образцов с различным добавлением ПО показан на СЭМ изображениях рис. 6а-6д. После спекания анодов

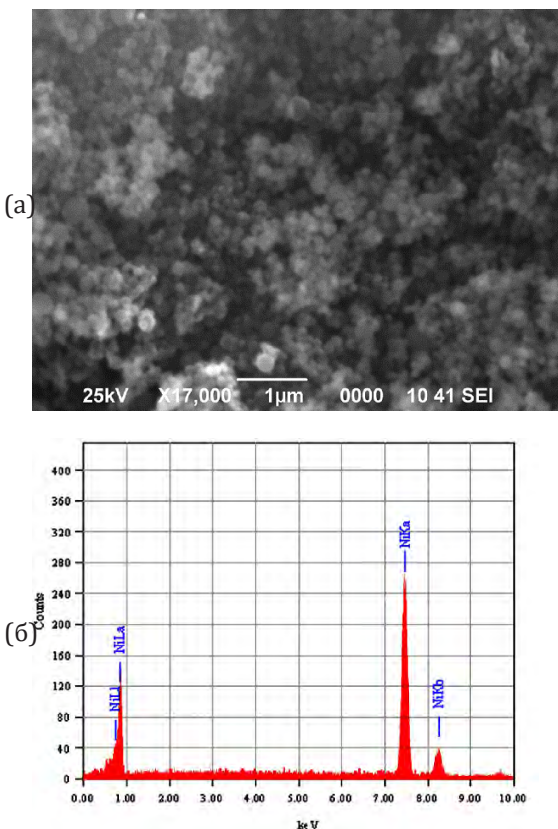


Рис. 3. Изображение SEM (а) и анализ EDS (б) порошка Ni.

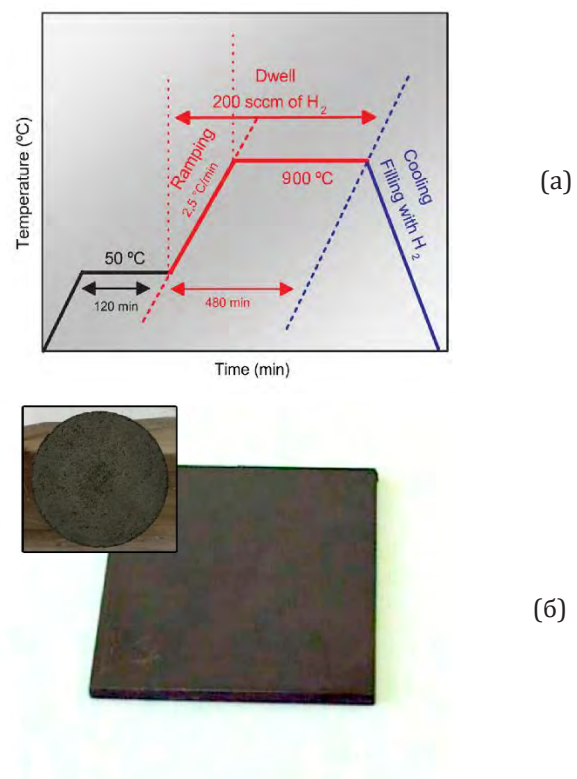


Рис. 4. Температурный профиль (а) для процесса отжига и пористого никелевого анода после полировки (б) 10×10 мм.

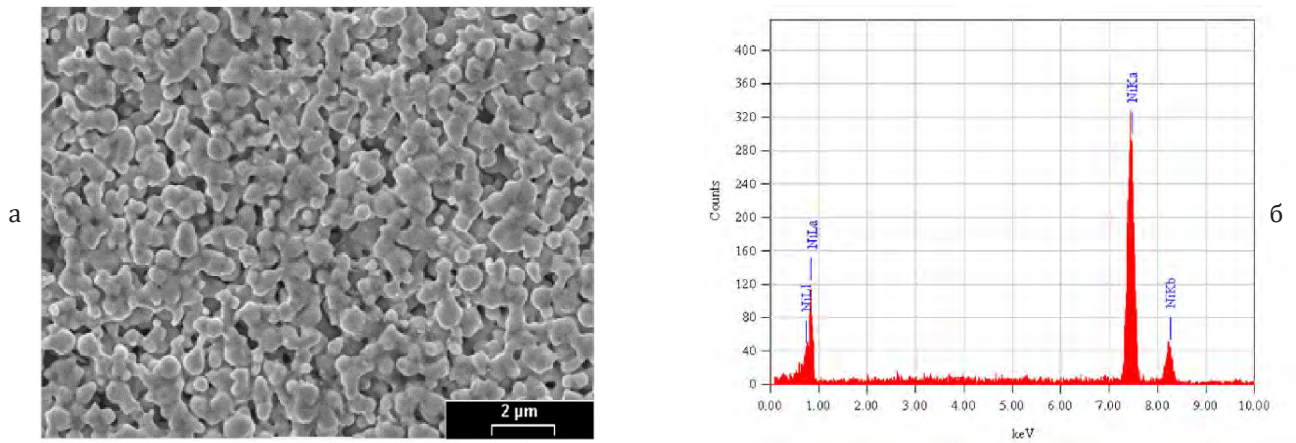


Рис. 5. Морфология поверхности никелевого пористого анода (а) и анализ EDS (б) полированного пористого никелевого анода размером 10×10 мм.

морфология их поверхности была изучена методом SEM. На изображениях видно, что поверхность анода на основе Ni представлена пористой структурой с диаметром пор в диапазоне от 200 нм до 1 мкм. Видно, что частицы порошка никеля были спечены вместе после того, как они достигли фазы плавления, что улучшает механические свойства всего анода. С увеличением количества добавляемого в смесь ПО увеличиваются количество и качество поровых каналов, наблюдаемых на изображениях [29].

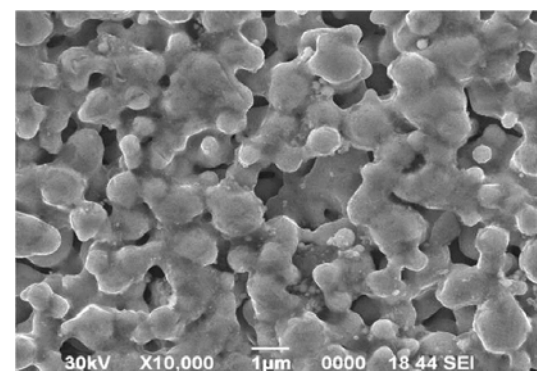
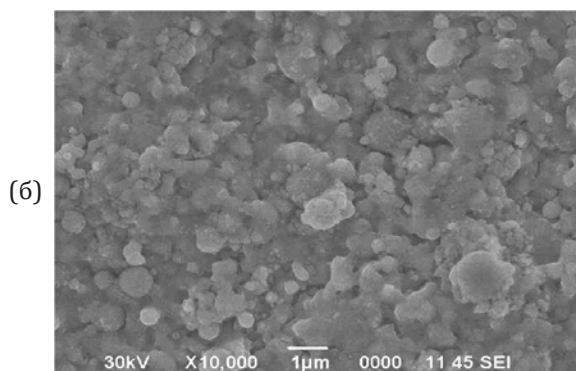
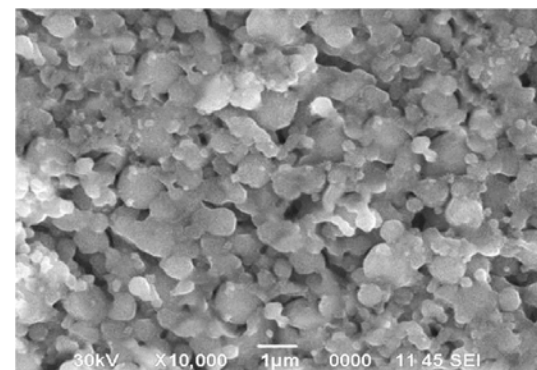
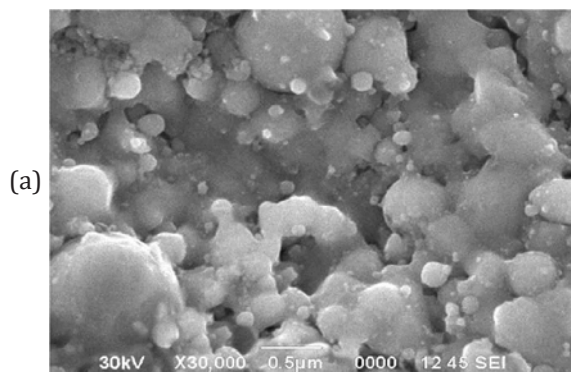
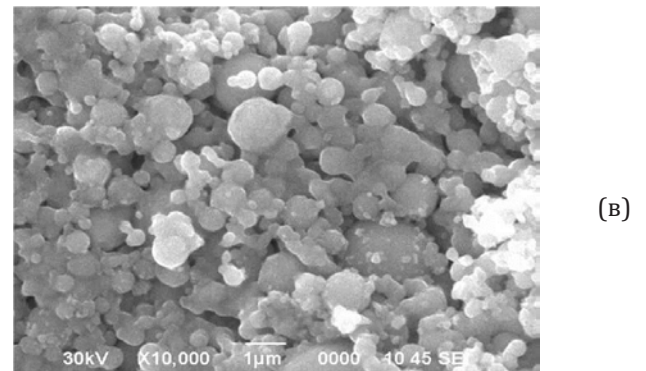


Рис. 6. Изображения SEM пористых никелевых анодов с различными соотношениями Ni: ПО: (а) – 95:5%; (б) – 90:10%; (в) – 80:20%; (г) – 70:30%; (д) – 60:40%.

Адсорбцию газа проводили с использованием сорбтометрического оборудования. В качестве газа использовали N_2 (99,999%). Экспериментально было установлено, что наибольшее значение удельной поверхности ($15,42 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$) продемонстрировал образец с 40% ПО (рис. 7). Из графика видно, что удельная площадь поверхности растет в диапазоне добавления ПО, начиная с 5 до 40%, при котором она достигла самого высокого значения. Дальнейшее увеличение содержания ПО в системе привело к увеличению диаметра пор и снижению механической прочности образцов [30]. PLD-осаждение электролита YSZ проводили на необработанном образце пористого анода на основе Ni, морфология поверхности которого представлена на рис. 8а. Нанесенный слой равномерно покрывал поверхность анода, повторяя зернистость его структуры. На поверхности были обнаружены поры, не покрытые электролитом (рис. 8б), что недопустимо в топливных элементах из-за возможной утечки водорода.

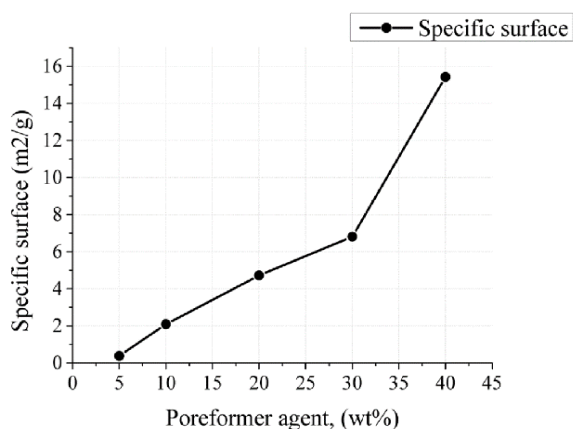


Рис. 7. График зависимости удельной поверхности от ПО.

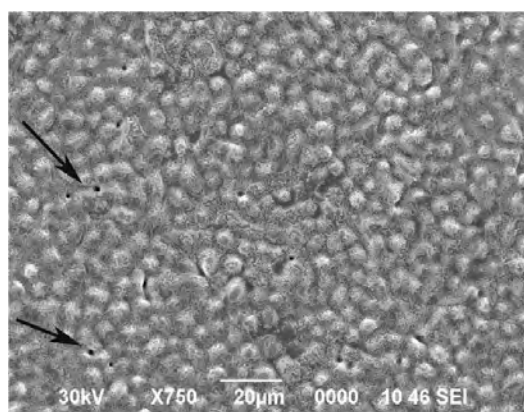
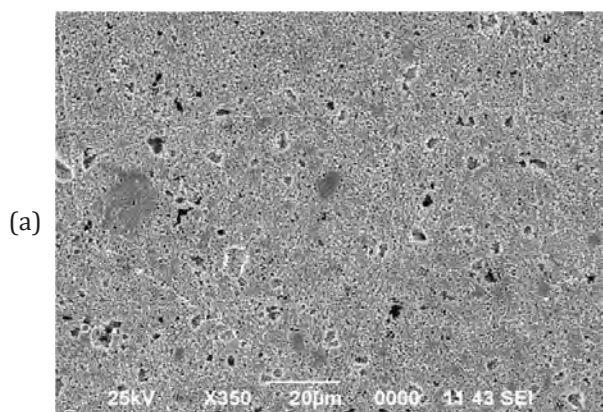


Рис. 8. SEM-изображения морфологии поверхности анода на основе Ni до PLD (а) и после нанесения тонкого слоя электролита YSZ (б).

В связи с этим было решено провести обработку поверхности анода путем полировки и сглаживания его поверхности для нанесения равномерного слоя электролита. Процесс механической обработки поверхности анода был проведен для формирования твердой и плоской поверхности. Диаметры пор анода на основе Ni составляют менее 500 нм, так что тонкий слой электролита может быть нанесен в виде сплошного герметичного слоя, что выгодно для предотвращения прохождения газов из анодной и катодной частей. Полировка проводилась с использованием смеси порошков Ni и YSZ, которые позволяют сформировать гладкую поверхность на границе раздела анод/электролит и увеличить площадь трехфазной границы.

На рис. 9 представлено СЭМ-изображение морфологии поверхности полированного анода на основе никеля. Видно, что поверхность Ni-анода стала более гладкой, диаметр его пор немного уменьшился по сравнению с поверхностью анода на основе Ni без полировки (рис. 6). Таким образом, формирование структуры гладкой поверхности после полировки выгодно для предотвращения деградации топливного элемента из-за коэффициента теплового расширения металлокерамической структуры во время эксплуатации ТОТЭ.

В результате гладкая поверхность анода позволила нанести однородный слой электролита YSZ толщиной $\sim 3 \text{ мкм}$, что эффективно предотвращает попадание водорода в катодную часть ТОТЭ. Поперечное сечение и морфология поверхности полученного ТОТЭ на основе Ni/YSZ были охарактеризованы методом SEM (рис. 1 а и б). Из рис. 10а видно, что нанесенный слой электролита YSZ имеет толщину $\sim 3 \text{ мкм}$ без трещин в структуре. Однако

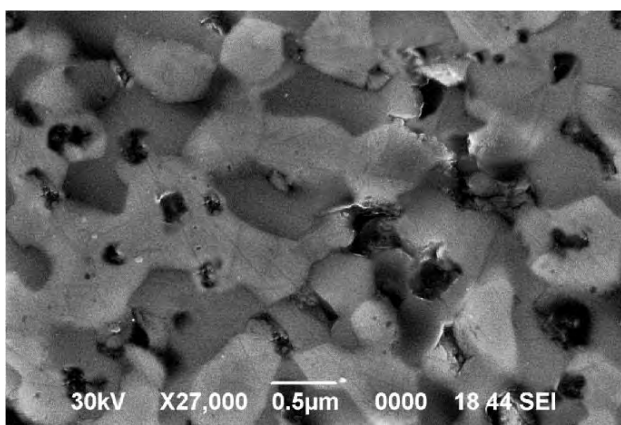
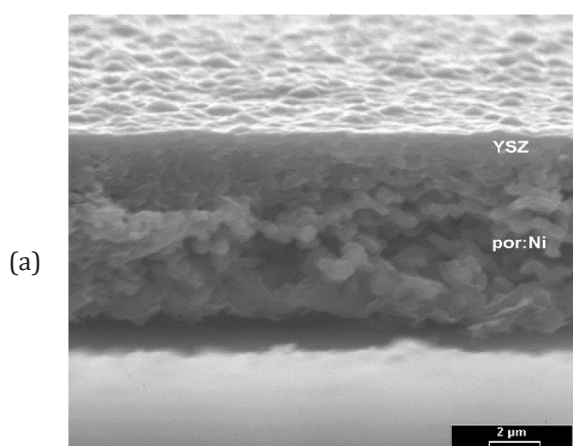
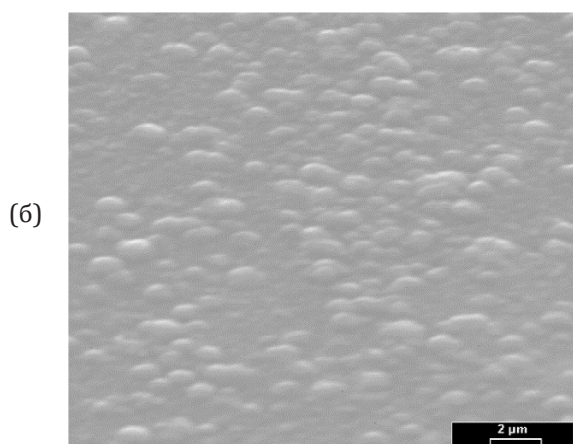


Рис. 9. Морфология SEM анода на основе Ni после полировки порошком YSZ.

поверхность электролита YSZ неоднородна, в некоторых областях она повторяет поверхность пористого никеля. Длительная продолжительность PLD приводит к полному покрытию пористой поверхности Ni электролитом и заполнению пор, тем самым увеличивая трехфазную границу ТОТЭ.



(а)



(б)

Рис. 10. SEM-изображения поперечного сечения полученного пористого анода на основе Ni со слоем электролита YSZ (а) и морфологией его поверхности (б).

На рис. 11 показаны рентгенограммы дифракции пористого анода (черная линия) и результирующего ТОТЭ на основе Ni/YSZ, полученные методом PLD (красная линия). Для обработки данных рентгеновской дифракционной картины использовали X'Pert HighScore с базой данных PDF-2 2013. Из спектров видно, что отражения происходят при 2θ , равном $45,8^\circ$, 53° , $77,3^\circ$, что соответствует плоскостям ориентации Ni (111), (200), (220) (черная линия). Красной линией на рис. 11 представлены отражения при 2θ , равные 30, 35, 46, 50, 53, 59 и 77° , соответствующие YSZ (111), YSZ (200), Ni (111), YSZ (220), Ni (200), YSZ (311) и Ni (220) соответственно. По результатам рентгенографии можно сделать вывод, что после отжига образца в его структуре не было обнаружено посторонних элементов, процесс был химически чистым.

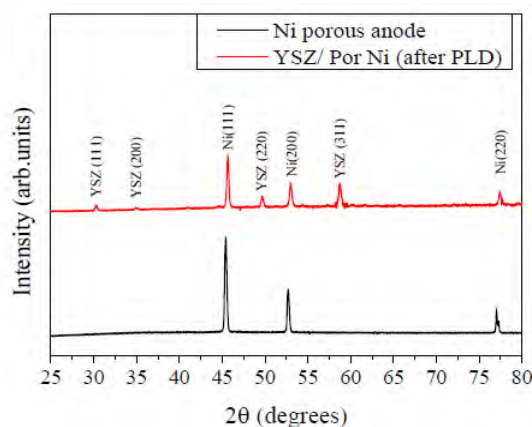


Рис. 11. Рентгенограмма полученных ТОТЭ на основе пористого никелевого анода, покрытого электролитом YSZ (красная линия) и пористым свободным электролитом Ni (черная линия).

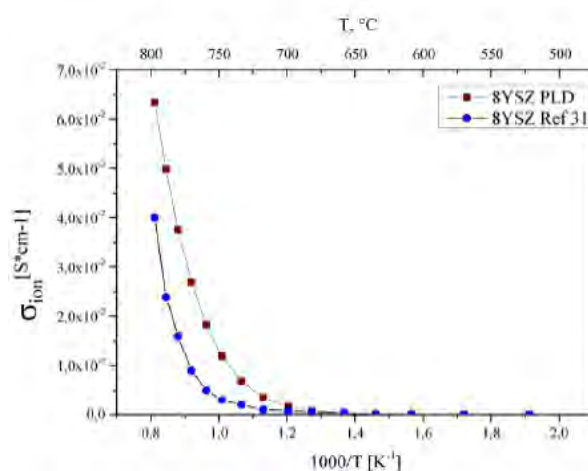


Рис. 12. Ионная проводимость фазы YSZ.

На рис. 12 представлена зависимость ионной проводимости полуэлементного ТОТЭ на основе пористого Ni/YSZ от 1000/T. Значение энергии активации в диапазоне температур от 700 до 800 °С равно 0,42 эВ. Экспериментально установлено, что ионная проводимость фазы YSZ составляет $6,4 \cdot 10^{-2}$ См/см при 800 °С, в то время как значение ионной проводимости YSZ, описанное в [31], ниже, оно достигло примерно $4 \cdot 10^{-2}$ См/см для 8 мол.% YSZ.

4. Заключение

Таким образом, была изучена возможность формирования анода ТОТЭ с использованием нанопорошка никеля и ПО в различных соотношениях. Основываясь на результатах SEM и измерениях удельной площади поверхности, можно отметить, что наиболее развитой пористой структурой в паре с хорошей спекаемостью наночастиц никеля обладал образец с соотношением Ni к ПО 60:40%. Анализ EDS подтверждает чистоту экспериментов и отсутствие элементарных примесей в полученных материалах. Предлагаемая технология полировки макропористого анода на основе Ni порошком Ni-YSZ позволяет наносить равномерный и бездефектный тонкий слой электролита YSZ с помощью PLD, что уменьшает разницу в тепловом расширении и увеличивает границу трехфазного топливного элемента, в то время как полировка анода уменьшает размер пор на стыке с электролитом. Измеренная ионная проводимость тонкопленочного электролита ~ 3 мкм достигла $6,4 \cdot 10^{-2}$ См/см при 800 °С, что на 60% выше по сравнению с существующими аналогами. В то же время увеличение содержания диоксида циркония приводит к уменьшению вклада объемной проводимости в общую ионную проводимость.

References

[1]. Yu F, Han T, Wang Z, Xie Y, Wu Y, Jin Y, Yang N, Xiao J, Kawi S (2021) *Int. J. Hydrogen Energ.* 46:4283-4300. DOI:10.1016/j.ijhydeng.2020.10.259

[2]. Li L, Lin J, Wu N, Xie S, Meng C, Zheng Y, Wang X, Zhao Y (2020) *Energy and Built Environment* 3:139-157. DOI:10.1016/j.enbenv.2020.12.002

[3]. Sultanov FR, Daulbayev C, Bakbolat B, Mansurov ZA (2018) *Eurasian Chem.-Technol. J.* 20:195-200. DOI:10.18321/ectj721

[4]. Sultanov FR, Daulbayev Ch, Bakbolat B, Mansurov ZA, Urazgaliyeva AA, Rabi Ebrahim,

Pei SS, Kun-Ping Huang (2020) *Carbon Lett.* 30:81-92. DOI:10.1007/s42823-019-00073-5

[5]. Yang B, Guo Z, Wang J, Wang J, Zhu T, Shu H, Qiu G, Chen J, Zhang J. (2021) *J. Energy Storage* 34:102153. DOI:10.1016/j.est.2020.102153

[6]. Zeng Z, Qian Y, Zhang Y, Hao C, Dan D, Zhuge W (2020) *Appl. Energ.* 280:115899. DOI:10.1016/j.apenergy.2020.115899

[7]. Ma M, Yang X, Qiao J, Sun W, Wang Z, Sun K (2021) *J. Energy Chem* 56:209-222. DOI:10.1016/j.jechem.2020.08.013

[8]. Abd Aziz AJ, Baharuddin NA, Somalu MR, Muchtar A (2020) *Ceram. Int.* 46:23314-23325. DOI:10.1016/j.ceramint.2020.06.176

[9]. Ding D, Li X, Yuxiu Lai S, Gerdes K, Liu M (2014) *Energ. Environ. Sci.* 7:552-575. DOI:10.1039/c3ee42926a

[10]. Glenn MJ, Allen JA, Donne SW (2020) *J. Power Sources* 453:227662. DOI:10.1016/j.jpowsour.2019.227662

[11]. Benamira M, Ringuedé A, Albin V, Vannier R-N, Hildebrandt L, Lagergren C, Cassir M (2011) *J. Power Sources* 196:5546-5554. DOI:10.1016/j.jpowsour.2011.02.004

[12]. Hou J, Yang M, Zhang J (2020) *Renew. Energ.* 155:1355-1371. DOI:10.1016/j.renene.2020.04.002

[13]. Prykhodko Y, Fatyeyeva K, Hespel L, Marais S (2021) *Chem. Eng. J.* 409:127329. DOI:10.1016/j.cej.2020.127329

[14]. Xu X, Xu Y, Ma J, Yin Y, Fronzi M, Wang X, Bi L (2021) *J. Power Sources.* 489:229486. DOI:10.1016/j.jpowsour.2021.229486

[15]. Sultanov FR, Bakbolat B, Mansurov ZA, Azizov ZM, Pei SS, Ebrahim R, Daulbayev Ch, Urazgaliyeva AA, Tulepov MI (2017) *Eurasian Chem.-Technol. J.* 19:127-132. DOI:10.18321/ectj286

[16]. Beissenov RE, Mereke AL, Umirzakov AG, Mansurov ZA, Rakhmetov BA, Beisenova YY, Shaikenova AA, Muratov DA (2021) *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 121:105360. DOI:10.1016/j.mssp.2020.105360

[17]. Daulbaev CB, Dmitriev TP, Sultanov FR, Mansurov ZA, Aliev ET (2017) *J. Eng. Phys. Thermophys.* 90:1115-1118. DOI:10.1007/s10891-017-1665-z

[18]. Agarwal M, Kumar V, Malladi SRK, Balasubramaniam R, Balani K (2010) *JOM.* 62:88-92. DOI:10.1007/s11837-010-0095-6

[19]. Lv X, Chen H, Zhou W, Cheng F, Li S-D, Shao Z (2020) *Renew. Energ.* 150:334-341. DOI:10.1016/j.renene.2019.12.126

[20]. Fergus JW (2006) *Solid State Ionics.* 177(17-18):1529-1541. DOI:10.1016/j.ssi.2006.07.012

[21]. Ebrahim R, Yeleuov M, Ignatiev A (2017) *Adv. Mater. Technol.* 2:1700098. DOI:10.1002/admt.201700098

- [22]. Zakaria Z, Abu Hassan SH, Shaari N, Yahaya AZ, Boon Kar Y (2019) Int. J. Energ. Res. 44:631-650. DOI:10.1002/er.4944
- [23]. Hidalgo H, Reguzina E, Millon E, Thomann A-L, Mathias J, Boulmer-Leborgne C, Sauvage T, Brault P (2011) Surf. Coat. Tech. 205:4495-4499. DOI:10.1016/j.surfcoat.2011.03.077
- [24]. Nenning A, Gerstl M, Bram M, Opitz AK (2019) ECS Trans. 91:479-490. DOI:10.1149/09101.0479ecst
- [25]. Hauch A, Mogenssen M (2010) Solid State Ionics. 181:745-753. DOI:10.1016/j.ssi.2010.04.001
- [26]. Buyukaksoy A, Birss V (2015) ECS Trans. 66:253-265. DOI:10.1149/06602.0253ecst
- [27]. Sam Zhang (2010) Organic Nanostructured Thin Film Devices and Coatings for Clean Energy, Chapter 5: Thin Coating Technologies and Applications in High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. 1:254. DOI:10.1201/b11846
- [28]. Holtappels P, Sorof C, Verbraeken MC, Rambert S, Vogt U. (2006) Fuel Cells. 6:113-116. DOI:10.1002/fuce.200500116
- [29]. Haslam JJ, Pham A-Q, Chung BW, DiCarlo JF, Glass RS (2005) J. Am. Ceram. Soc. 88:513-518. DOI:10.1111/j.1551-2916.2005.00097.x
- [30]. Walton KS, Snurr RQ (2007) J. Am. Chem. Soc. 129:8552-8556. DOI:10.1021/ja071174k
- [31]. Suci C, Dorolti E, Hoffmann AC (2018) Mater. Sci. Energy Technol. 1:136-145. DOI:10.1016/j.mset.2018.06.007

Production of porous nickel based half-cell solid oxide fuel cell and a thin-film yttrium oxide stabilized with zirconium dioxide electrolyte

R.E. Beisenov¹, A.G. Umirzakov^{2,3}, Z.B. Kuspanov^{2*}, Y.Y. Beisenova², A.D. Kudaibergen²

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

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

³Institute of Physics and Technology, 11 Ibragimova str., Almaty, Kazakhstan

Abstract

In this work, a porous nickel anode for thin-film solid oxide fuel cell prepared by the simple powder hot-pressing method is investigated. Powders of Ni and pore-forming agent (PFA) were thoroughly mixed in different ratios, pressed in a mold and further sintered. The polishing technique with Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ)

powder has been developed to decrease the surface roughness of Ni-based anode in order to deposit a crack-free electrolyte layer. The 3 μm YSZ thin-film electrolyte was deposited by the pulsed laser deposition technique on the surface of the anode. Morphological and elemental analyses of the samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) analyses. X-ray diffraction was used for phase analysis and structural characterization. The specific surface areas of the resulting anodes were calculated from their isotherms of N₂ adsorption and desorption using the Sorbtometer and calculated by Brunauer Emmett-Teller (BET) method. As a result, the highest mechanical strength and specific surface area (15.42 m²g⁻¹) possessed a sample with the content of PFA equal to 40%, while its ionic conductivity at 800 °C reached 6.4·10⁻² S/cm.

Keywords: thin-film solid oxide fuel cells, porous anode, pore-forming agent, electrolyte, pulsed laser deposition.

Иттрий оксидімен тұрақтандырылған цирконий диоксидінен кеуекті никель және жұқа қабатты электролит негізінде қатты оксидті отын элементінің жартылай тотығын дайындау

Р.Е. Бейсенов¹, А.Г. Өмірзақов^{2,3}, Ж.Б. Құспанов^{2*}, Е.Е. Бейсенова², А.Д. Құдайберген²

¹Қазақстан-Британ техникалық университеті, Төле би к-сі, 59, Алматы, Қазақстан

²Сәтпаев университеті, Сәтпаев к-сі, 22а, Алматы, Қазақстан

³Физика-техникалық институт, Ибрагимов к-сі, 11, Алматы, Қазақстан

Аңдатпа

Бұл жұмыста көбік түзетін көбік түзетін (КТ) қоспа қосылған ұнтақты ыстық пресеу әдісімен алынған жұқа қабатты қатты оксидті отын элементінің кеуекті никель аноды алынды және зерттелді. Ni және КТ ұнтақтары әртүрлі арақатынаста араластырылды, пресс түрінде басылды және қосымша пісірілді. Иттриймен (YSZ) тұрақтандырылған цирконий ұнтағын қолдана отырып, Ni негізіндегі анод бетінің кедір-бұдырлығын азайту үшін электролит қабатын жарықсыз жағу үшін жылтырату технологиясы жасалды. Анодтың бетіне импульстік лазерлік тұндыру әдісімен қалыңдығы 3 мкм YSZ жұқа пленкалы электролит

қолданылды. Үлгілердің морфологиялық және элементтік талдаулары сканерлейтін электронды микроскопия (SEM) және EDS спектроскопиясы әдістерімен сипатталды. Фазалық талдау және құрылымдық сипаттамаларды анықтау үшін рентгендік дифракция қолданылды. Алынған анодтардың бетінің меншікті аудандары сорбтометрді пайдалана отырып, олардың адсорбция және N_2 десорбция изотер-

малары бойынша және Брунауэр Эммет-Теллер (BET) әдісімен есептелді. Нәтижесінде 40% - ға тең КТ құрамы бар үлгі ең үлкен механикалық беріктігі мен бетінің меншікті ауданы ($15,42 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$) көрсетті, ал оның иондық өткізгіштігі 800°C кезінде $6,4 \cdot 10^{-2} \text{ С/см-ге}$ жетті.

Кілт сөздер: жұқа қабатты қатты оксидті отын элементтері, кеуекті анод, көбік түзетін қоспа, электролит, импульсті лазерлік тұндыру.