

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА ИМЕНИ Ю.А. ОСИПЬЯНА РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Екатерина Алексеевна Агаркова

**Многослойные Ni-керметные аноды с тонкопленочными электролитами
для высокоэффективных твердооксидных топливных элементов**

Специальность 1.3.8 — «Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, доцент
Бредихин С.И.

Черноголовка – 2022

Оглавление

Введение	4
Глава 1 Обзор литературы	13
1.1 Принцип работы ТОТЭ	13
1.2 Геометрия и типы конструкций единичных ТОТЭ	15
1.3 Методы изготовления единичных планарных ТОТЭ, использованные в работе	18
1.3.1 Метод пленочного литья	20
1.3.2 Метод трафаретной печати	22
1.3.3 Метод магнетронного напыления	25
1.3.4 Метод одноосного прессования	26
Глава 2 Экспериментальная часть	29
2.1 Изготовление образцов единичных элементов	29
2.1.1 Материалы	29
2.1.2 Методики изготовления образцов	35
2.1.2.1 Одноосное прессование	35
2.1.2.2 Литье на движущуюся ленту	36
2.1.2.3 Термическая обработка отлитой ленты	36
2.1.2.4 Метод трафаретной печати	36
2.2 Аттестация двухслойных анодных подложек и ТОТЭ на их основе	37
2.2.1 Сканирующая электронная микроскопия	37
2.2.2 Термогравиметрический анализ	38
2.2.3 Спекаемость композитных материалов	39
2.2.4 Механические характеристики	39
2.2.5 Электрохимические характеристики	41
2.2.5.1 Стенд для испытаний	41
2.2.5.2 Методика электрохимических измерений	43
2.2.5.3 Анализ импедансных спектров. Построение эквивалентных схем	46

Глава 3 Результаты и обсуждение	50
3.1 Технология изготовления двухслойных анодных подложек методом литья на движущуюся ленту.....	50
3.1.1 Оптимизация микроструктуры токосъемного слоя анодных подложек .	50
3.1.2 Оптимизация состава суспензии на основе органических растворителей	69
3.1.2 Оптимизация режима спекания двухслойных анодных пластин	74
3.1.3 Обжиг двухслойных анодных подложек размером 100x100 мм	83
Выводы по разделу 3.1	85
3.2 Изготовление тонкой пленки электролита на спеченной анодной подложке	87
3.2.1 Метод магнетронного напыления	87
3.2.2 Метод трафаретной печати	91
Выводы по разделу 3.2	95
3.3 Изготовление катода.....	97
3.4 Аттестация электрохимических характеристик единичных ТОТЭ.....	98
Выводы по разделу 3.3	110
Заключение.....	112
Список сокращений и условных обозначений	115
Список литературы	116

Введение

В настоящее время, в основном, 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 сгорания топлива (через механическую энергию) имеют ряд существенных недостатков, главным из которых является низкий коэффициент полезного действия (КПД) традиционных генераторов, который, безусловно, растет с повышением мощности систем, достигая значения 60 % в энергоустановках мощностью 600-1500 МВт, работающих по парогазовому циклу.

Альтернативная энергетика призвана найти способы получения электроэнергии из возобновляемых источников энергии с высоким КПД и без вреда для окружающей среды. К наиболее известным альтернативным источникам энергии относятся ветроэнергетические установки, солнечные панели. В обоих случаях для генерации электроэнергии необходимы особые условия окружающей среды. Солнечные панели неэффективны на большей части заселенной территории России из-за малого количества солнечных дней, газовой задымленности больших промышленных центров. Ветер же еще более непредсказуем и не гарантирует генерации электроэнергии в нужном объеме. Хотя, безусловно, данные методы обладают основным преимуществом – экологичностью, и в ряде применений будут востребованы.

Топливные элементы (ТЭ) также относятся к альтернативным источникам электроэнергии. Они напрямую преобразуют энергию, высвобождающуюся в результате протекания окислительных и восстановительных реакций на электродах, в электричество. Топливные элементы для своей работы могут использовать ископаемые топлива или их производные, а КПД энергоустановок на их основе достигает гораздо более высоких значений, нежели КПД традиционных источников энергии, что позволяет существенно снизить

потребление углеводородного топлива и, как следствие, углеродный след по сравнению с традиционными источниками энергии. Одним из наиболее перспективных видов ТЭ являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ).

ТОТЭ представляют собой электрохимические генераторы электрической энергии и высокопотенциального тепла [1]. Эти устройства вырабатывают энергию, преобразуя энергию химической реакции окисления углеродсодержащего топлива, при этом вредные выбросы CO и NO_x в атмосферу не превышают допустимые нормы, установленные ВОЗ [2,3]. Это объясняется тем, что CO из состава синтез-газа, получаемого из углеводородов, являясь топливом, окисляется до углекислого газа (выбросы в расчете на кВт·ч электроэнергии кратно ниже, чем в традиционных генераторах, за счет кратно более высокого КПД), а NO_x не образуется при рабочей температуре ТОТЭ.

Такие преимущества ТОТЭ, как автономность и длительный межсервисный интервал обслуживания делают данные устройства незаменимыми в условиях отсутствия центральной сети энергоснабжения и при использовании в качестве автономных источников питания. Масштабируемость технологии позволяет изготавливать на основе ТОТЭ энергоустановки с широким мощностным диапазоном – от единиц кВт до МВт.

В настоящее время ведутся работы по разработке ТОТЭ, работающих на биогазе и свалочном газе, что еще больше расширяет области применения ЭУ на ТОТЭ [4-7].

Наиболее широкое развитие получила технология ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции – ТОТЭ первого поколения. По большей части это связано с особенностями изготовления единичного ТОТЭ. В электролит-поддерживающей конструкции основную механическую нагрузку несет на себе мембрана твердого электролита – анионный проводник, расположенный в центре элемента. Температура формирования мембраны лежит выше 1450 °С. В свою очередь, стандартные материалы электродов, которые изготавливаются на обеих поверхностях керамической мембраны (толщиной 150-200 мкм),

формируются при существенно более низких температурах (1200-1300 °С), что позволяет изготавливать плоскопараллельные бездефектные ТОТЭ [8-10].

В 1989 году группой исследователей из Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН был создан прототип энергоустановки мощностью 1 кВт на основе трубчатых ТОТЭ первого поколения [11]. Прототип состоял из 6 стеков по 16 единичных элементов. При рабочей температуре 900 °С плотность мощности составляла 200 мВт/см². Одним из недостатков, препятствующих дальнейшему развитию и внедрению данной технологии, являлось использование платины в качестве электродов.

К ТОТЭ второго поколения относят элементы анод-поддерживающей конструкции. Основное отличие от ТОТЭ первого поколения заключается в переходе от анионных мембран толщиной 150-200 мкм к тонкопленочным мембранам толщиной 5-10 мкм [12-15]. За счет этого существенно уменьшается общее сопротивление элемента, т.к. в электролит-поддерживающих ТОТЭ большая часть омических потерь происходит именно в мембране твердого электролита, это позволяет понизить рабочую температуру и, как следствие, замедлить деградацию элемента. В случае анод-поддерживающих ТОТЭ механическую нагрузку несет на себе анод элемента. Помимо этого, анод должен быть электрохимически активным и газопроницаемым, поскольку помимо поддерживающей функции он должен обеспечивать свои основные функции – окисление и перенос топлива (H₂ и СО) в зону реакции, а также обратный транспорт продуктов реакции H₂O и СО₂ через трехмерную систему пор.

Помимо очевидных преимуществ переход к ТОТЭ второго поколения влечет за собой ряд проблем:

1. Для функционирования ТОТЭ необходимо сформировать несущий механически прочный анод с достаточной открытой пористостью (около 30 %), при сохранении его электронной и анионной проводимости.

2. При уменьшении толщины слоя электролита становится сложнее выполнить требование к его газоплотности, т.е. увеличиваются требования к качеству слоя, сужается выбор методов его изготовления.

С этим связан интерес большого количества российских исследователей к применению и развитию известных методик для изготовления тонкопленочного электролита. В Институте теплофизики им С.С. Кутателадзе СО РАН получил развитие один из методов CVD (chemical vapor deposition, химическое осаждение из газовой фазы) – процесс, в котором прекурсорами являются летучие комплексы металлов с органическими лигандами (MOCVD) [16]. Данным методом удастся получать газоплотные тонкие пленки 8YSZ-электролита на поверхности пористого анодного электрода [16-17].

В Физико-энергетическом институте им. А.И. Лейпунского с 1996 года ведутся разработки планарных ТОТЭ и энергоустановок на их основе. В 2002 году основным направлением разработок стали планарные среднетемпературные ТОТЭ второго поколения. В рамках исследований были разработаны основы оригинальной технологии электростатического распыления для нанесения тонкопленочного электролита и защитных покрытий [18].

Несмотря на постоянно возрастающий интерес к твердооксидным топливным элементам и большое количество работ, направленных на их разработку, уровень развития технологии в России существенно отстает от мировых достижений. В большой степени это связано с наличием дотационной поддержки в ряде государств, которая позволяет новой технологии выйти на рынок и быть конкурентоспособной. В России же большая часть исследований остается на уровне единичных макетных образцов.

По этим причинам проведенные в настоящей работе исследования по следующим основным направлениям: изучение влияния микроструктуры двухслойных анодных подложек на механические и электрохимические характеристики единичных ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции, разработка технологии изготовления двухслойных анодных подложек с улучшенными механическими характеристиками, а также технологии изготовления ТОТЭ на несущем двухслойном аноде, направленные на создание высокоэффективных ТОТЭ второго поколения, безусловно являются актуальными.

Основной целью данной работы являлось изучение влияния микроструктуры токосъемных и функциональных слоев на электрохимические и механические характеристики двухслойных анодных подложек для планарных ТОТЭ второго поколения.

Для достижения поставленной Цели был решен ряд **Задач**:

1. Были определены оптимальные параметры изготовления двухслойных анодных подложек методом литья на движущуюся ленту: состав суспензии (вид и количество растворителей, диспергатора, связующего и пластификатора) с целью получения бездефектной сырой ленты; режим предварительной подготовки порошков (NiO, 8YSZ, крахмал) и режим высокотемпературной обработки с целью получения бездефектных механически прочных спеченных двухслойных анодных подложек.
2. Оработана методика изготовления газоплотного двухслойного тонкопленочного электролита толщиной 5-10 мкм на поверхности спеченной анодной подложки.
3. Для оценки работоспособности анодных подложек на их основе были изготовлены единичные ТОТЭ, для чего на поверхности газоплотного электролита методом трафаретной печати был изготовлен двухслойный катод состава LSCF-GDC/LSCF.
4. Изучены электрохимические характеристики изготовленных образцов с помощью метода импедансной спектроскопии и измерены вольтамперные характеристики в зависимости от рабочих условий (температура, токовая нагрузка). Определен вклад поляризационных потерь во внутреннее сопротивление единичного ТОТЭ.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Созданы научно-технологические основы разработки технологии изготовления двухслойных анодных подложек размером 100x100 мм для планарных ТОТЭ второго поколения.

2. Предложен и запатентован новый способ получения двухслойных анодных подложек с закругленными углами размером 100x100 мм, с использованием шлифованных огнеупорных пластин-пригрузов с рельефом в виде выступов и углублений.

3. Предложен способ изготовления тонкопленочного двухслойного 8YSZ/GDC электролита размером 100x100 мм методом реактивного магнетронного напыления на поверхности спеченных двухслойных анодных подложек.

4. Результаты электрохимической аттестации твердооксидных топливных элементов, изготовленных по предложенным технологиям.

Новизна работы заключается в следующем:

Предложены новые способы оптимизации микроструктуры двухслойных анодных подложек размером 100x100 мм и разработана собственная технология их изготовления, включая способ термической обработки сырых двухслойных анодных пластин, который позволяет получать прочные бездефектные спеченные керамические пластины.

Предложен способ обеспечения механической стабильности пористых анодных подложек при окислительно-восстановительных циклированиях NiO/Ni. В частности, наиболее часто используемый в качестве прекурсора для изготовления анодной подложки оксид никеля заменен солью никеля, что обеспечивает механическую стабильность системы за счет мелкой дисперсности зерен NiO/Ni и высокую электронную проводимость.

Предложен способ предотвращения изгибовых деформаций анодных подложек размером 100x100 мм, возникающих во время их обжига. Он заключается в использовании плоских пластин-пригрузов в процессе спекания анодных пластин. Пластины-пригрузки представляют собой шлифованные пластины из Al₂O₃ с выполненным на их поверхности рельефом в виде углублений и выступов, что демпфирует изгибовые напряжения [Пат. 2735327].

Практическая ценность работы заключается в следующем:

В результате проведенной работы совместно с АО «НЭВЗ-Керамикс» (г. Новосибирск) была разработана и запатентована технология изготовления двухслойных анодных подложек размером 100x100 мм с улучшенной прочностью для батарей планарных твердооксидных топливных элементов второго поколения. Созданная технология позволяет впервые в РФ организовать серийное производство анодных подложек для батарей ТОТЭ второго поколения на производственной базе АО «НЭВЗ-Керамикс».

Единичные ТОТЭ, созданные на основе разработанных анодных подложек, показывают высокие электрохимические характеристики. В настоящее время они используются для сборки батарей ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции.

Личный вклад автора

Представленные результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Автор принимал участие в постановке задач, проведении экспериментов, анализе полученных результатов, написании статей, оформлении патента. Автор лично занимался оптимизацией режима обжига пластин, проведением механических и электрохимических испытаний, анализом результатов электрохимических испытаний. Автор внес основной вклад в написание статей и оформление Патента. Автор докладывал полученные результаты на конференциях, в том числе международных.

Апробация работы

Достоверность результатов подтверждается их воспроизводимостью на различных образцах и соответствием полученных результатов результатам, полученным другими исследователями, опубликованными в периодических изданиях.

Основные результаты диссертационной работы были доложены на следующих конференциях: 17th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells

(SOFC-XVII, Digital meeting, 2021), Восьмая Всероссийская конференция с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе" (Черноголовка, Россия, 2021), 6th Asian SOFC Symposium and Exhibition (Jeju Island, South Korea, 2021), BRICS Young Scientist Forum Conclave 2021 (Bangalore, India, 2021), Седьмая Всероссийская конференция с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе" (Черноголовка, Россия, 2020), Шестая Всероссийская конференция с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе" (Черноголовка, Россия, 2019), 62-ая научная конференция МФТИ (Долгопрудный, Россия, 2019), Пятая Всероссийская конференция с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе" (Суздаль, Россия, 2018).

Публикации

Всего у диссертанта опубликовано 15 научных работ в высокорейтинговых научных журналах, 3 из которых по теме Диссертации:

1. Bilayered anode supports for planar solid oxide fuel cells: fabrication and electrochemical performance / E.A. Agarkova, I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov [et al.] // *Materials Letters*. – 2021. – V. 283. – P. 128752.
2. Relationships between mechanical stability of the anode supports and electrochemical performance of intermediate-temperature SOFCs / E.A. Agarkova, O.Yu. Zadorozhnaya, I.N. Burmistrov [et al.] // *Materials Letters*. – 2021. – V. 303. – P. 130516.
3. Layered solid-electrolyte membranes based on zirconia: production technology / O.Yu. Zadorozhnaya, E.A. Agarkova, O.V. Tiunova, Yu.K. Nepochatov // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2020. – V. 56, № 2. – P. 124-131.

По результатам, представленным в Диссертации, опубликован патент на изобретение:

1. **Пат. 2735327 Российская Федерация, МПК H01M 8/1213 H01M 4/88.** Способ изготовления двухслойной анодной подложки с тонкопленочным

электролитом для твердооксидного топливного элемента / С.И. Бредихин, И.Н. Бурмистров, Д.А. Агарков, Е.А. Агаркова, Ю.К. Непочатов, О.Ю. Задорожная, О.В. Тиунова; заявитель и патентообладатель ИФТТ РАН; заявл. 12.05.2020, опубл. 30.10.2020, Бюл. №31. – 11с.: ил.

Результаты диссертационной работы были получены в рамках следующих проектов, в которых Е.А. Агаркова являлась грантополучателем или основным исполнителем:

1. УМНИК: «Разработка высокоэффективного мембранно-электродного блока для батареи твердооксидных топливных элементов», 2018-2020 гг.
2. СТАРТ: «Разработка полупромышленной технологии изготовления высокоэффективных анод-поддерживающих ТОТЭ с тонкопленочным электролитом», 2021 г.
3. РФФИ 19-38-90194 «Исследование влияния микроструктуры анодных подложек на электрохимические характеристики единичных анод-поддерживающих ТОТЭ», 2019-2022 гг.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы из 101 наименования, изложена на 127 страницах, содержит 43 рисунка и 5 таблиц.

Глава 1 Обзор литературы

1.1 Принцип работы ТОТЭ

ТОТЭ представляет собой многослойный керамический пакет, состоящий из газоплотного электролита и пористых анода и катода. Принцип работы ТОТЭ представлен на рисунке 1.

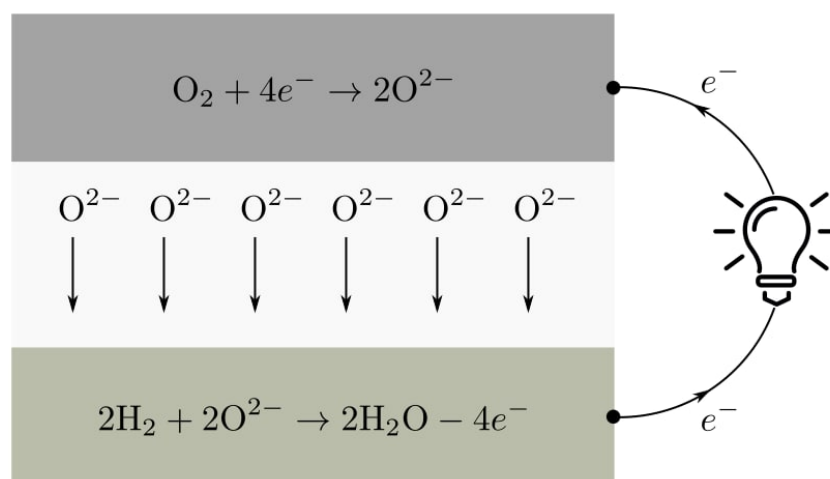


Рисунок 1 – Схема работы ТОТЭ.

На катод элемента подается воздух, где происходит восстановление молекулярного кислорода до O^{2-} -анионов. За счет разницы химического потенциала кислорода через электролитическую мембрану происходит миграция анионов кислорода, образовавшихся на катоде элемента, к аноду, где, в свою очередь, происходит окисление топлива (H_2 или синтез-газ, получаемый из углеводородов) с образованием воды, углекислого газа и свободных электронов. При подключении к элементу нагрузки по замкнутой цепи протекает электрический ток [19].

Из-за перечисленных выше условий работы к микроструктуре элемента предъявляются следующие требования:

1. Для функционирования системы электролит должен быть полностью газоплотным. При наличии сквозных пор в его слое будет происходить

смешение воздушной и топливной смесей, что может привести к горению и локальному разогреву структуры. Впоследствии это приведет к быстрому разрушению структуры и выходу из строя топливного элемента.

2. Катод и анод, наоборот, должны быть пористыми для обеспечения подачи воздушной и топливной смесей в зону реакций. К тому же, и первый, и второй электроды должны обладать смешанной проводимостью.

На рисунке 2 схематично представлен электрохимический процесс, протекающий на аноде топливного элемента. Реакция протекает на трехфазных границах (ТФГ, triple phase boundary – TPB). Они представляют собой место контакта электронного проводника, анионного проводника и газовой фазы. Поляризационное сопротивление элемента зависит не только от используемых материалов, но и от качества изготовления электродов – плотности трехфазных границ в объеме электрода.

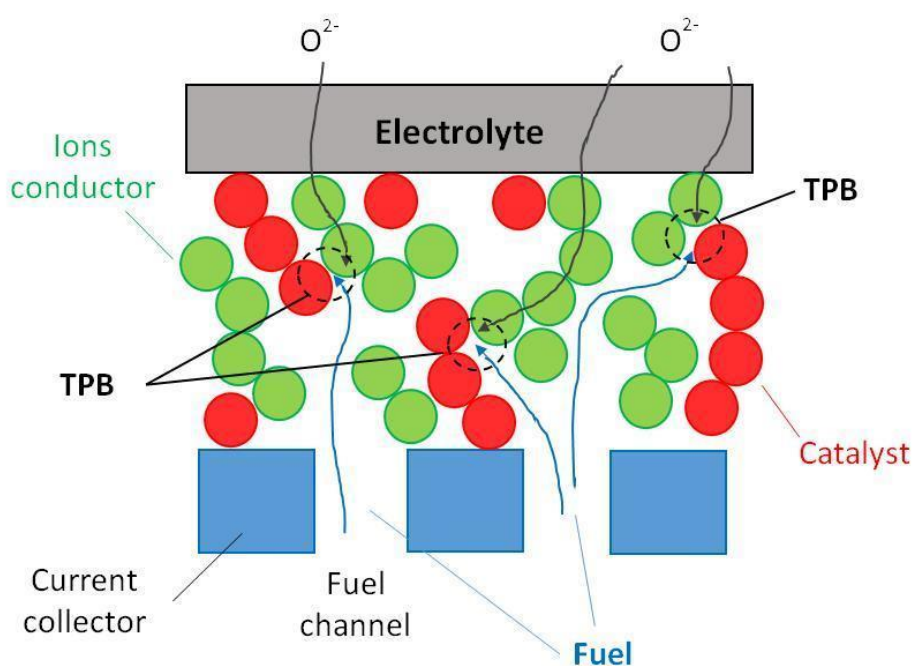


Рисунок 2 – Графическое представление трехфазной границы в композитном электроде ТОТЭ [20].

Помимо этого, ко всем материалам многослойного керамического пакета предъявляются требования совместимости коэффициентов термического расширения (КТР) и отсутствия химического взаимодействия между слоями, которое может привести к деламинеции структуры и образованию непроводящих фаз.

1.2 Геометрия и типы конструкций единичных ТОТЭ

По типу конструкции различают планарные и трубчатые элементы (рисунок 3) [21-23].

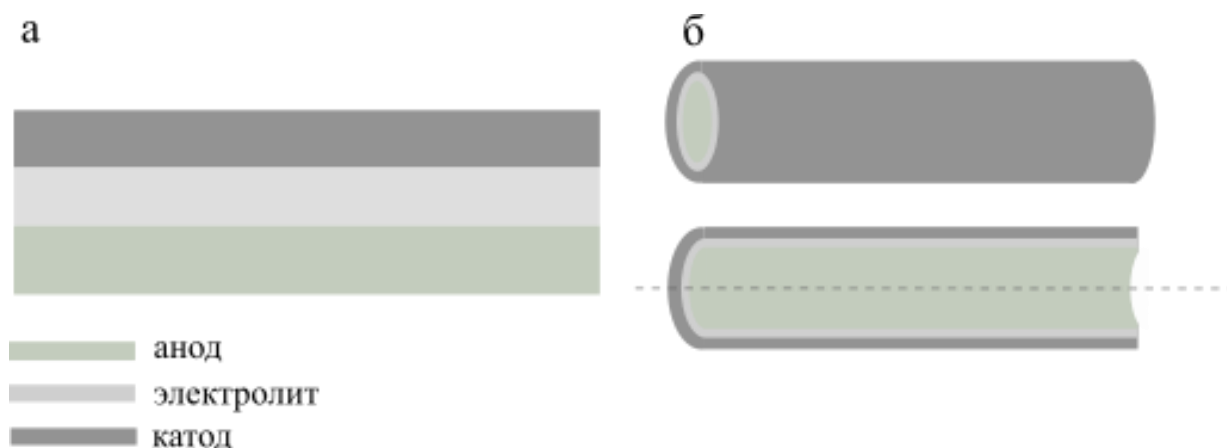


Рисунок 3 – Схематичное изображение ТОТЭ планарной (а) и трубчатой (б) геометрии.

Трубчатая конструкция имеет несколько существенных преимуществ:

- во-первых, трубчатые элементы более стабильны при окислительно-восстановительном и температурном циклировании, что повышает длительность их службы [24-25],

- во-вторых, особенности трубчатой конструкции позволяют получать элементы с повышенной плотностью мощности (за счет уменьшения диаметра трубки) [26].

- в-третьих, более простая герметизация из-за возможности вывести герметизирующие соединения из горячей зоны [27].

Тем не менее, большее распространение получила планарная конструкция ТОТЭ. Это объясняется следующими недостатками трубчатых элементов:

- сложность нанесения электродных слоев. Из-за особенностей конструкции существует ограниченное число методов, позволяющих организовать равномерное нанесение функциональных слоев и их направленную оптимизацию по внешней и, особенно, внутренней поверхности трубки. В случае планарных ТОТЭ нанесение, сушка, спекание многослойных структур не вызывает больших трудностей в организации технологического процесса;

- сложность осуществления токосъема, особенно с внутреннего электрода;

- сложность коммутации единичных трубчатых ТОТЭ в сборке.

Единичные ТОТЭ могут изготавливаться в одной из четырех наиболее распространенных конструкций: электролит-поддерживающие, анод-поддерживающие, металл-поддерживающие и ТОТЭ с внешней поддержкой (рисунок 4).

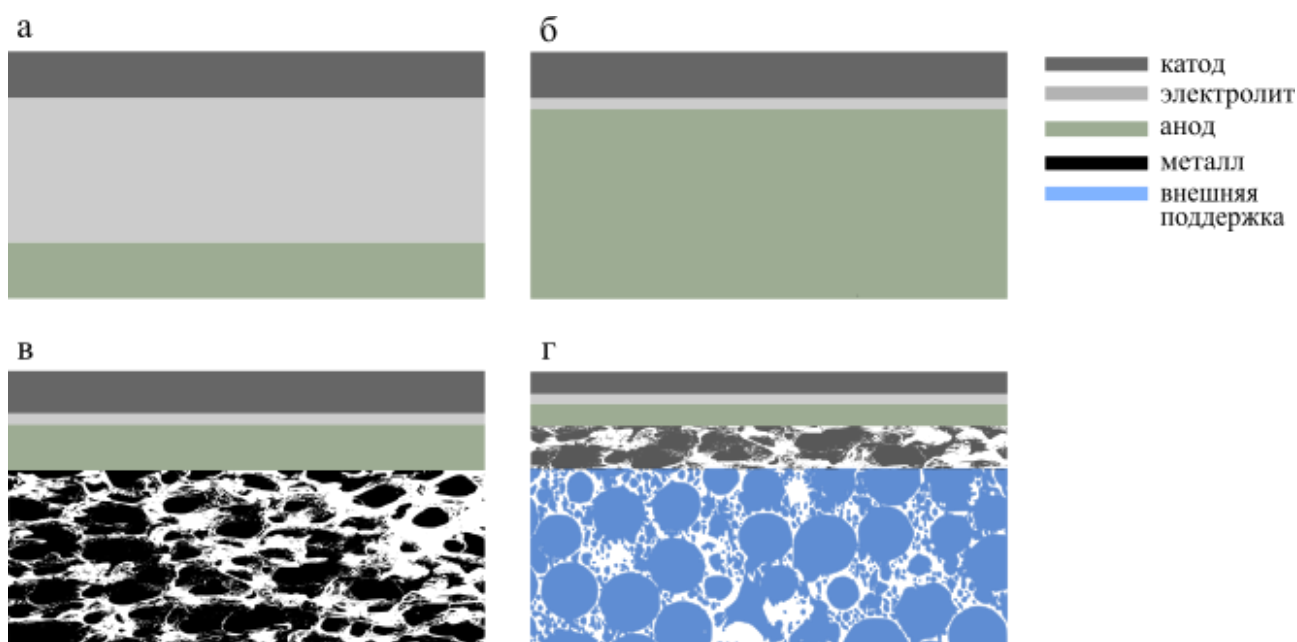


Рисунок 4 – Типы конструкций ТОТЭ: а – электролит-поддерживающая конструкция, б – анод-поддерживающая конструкция, в – металл-поддерживающая конструкция, г – элемент с внешней поддержкой.

Электролит-поддерживающая конструкция ТОТЭ является самой простой в исполнении за счет того, что в первую очередь происходит изготовление газоплотной мембраны твердого электролита, температура формирования которого лежит в температурном диапазоне выше 1400 °С [28-30]. В свою очередь, температура формирования анодного и катодного композитных материалов лежит в области существенно более низких температур (1100-1350 °С) [9-10,31], что позволяет без существенных технологических трудностей изготавливать многослойные керамические структуры на основе спеченной подложки электролита.

Несмотря на относительную простоту изготовления данный вид ТОТЭ имеет ряд существенных недостатков. Во-первых, относительно большая толщина электролитической мембраны (150-250 мкм) определяет высокое омическое сопротивление всего элемента ТОТЭ. Во-вторых, в данном случае чаще используются дорогостоящие высокопроводящие составы электролитов (проводимость 8YSZ – 8 моль. % Y_2O_3 , 92 моль. % ZrO_2 – при температуре 850 °С составляет 0,05 См/см [32], а проводимость дорогостоящего 10Sc1YSZ – 10 моль. % Sc_2O_3 , 1 моль. % Y_2O_3 , 89 моль. % ZrO_2 – приблизительно 0,1-0,13 См/см [10, 32-33]).

Относительно невысокие значения проводимости твердых электролитов на основе диоксида циркония определяют высокую рабочую температуру ТОТЭ – 800-850 °С, что негативно влияет на срок службы батарей ТОТЭ из-за их возможной деградации.

Следующие три типа конструкции имеют одну выраженную особенность – большинство функциональных слоев имеют толщину не более 10-15 мкм. Своего рода рекордсменом является ТОТЭ с внешней поддержкой. В данном элементе основную механическую нагрузку несет внешний носитель – пористая подложка, не участвующая непосредственно в работе элемента, что позволяет получать максимальную мощность с элемента за счет небольшой толщины многослойного керамического пакета. Роль внешней поддержки может выполнять как непроводящая подложка (например, из Al_2O_3),

так и проводящая подложка на основе ферритных нержавеющей сталей. В случае использования непроводящей подложки затруднена организация токосъема с поверхности одного из электродов, во втором случае возникает проблема деградации контактной области, а также возникают сложности с высокотемпературной обработкой – наличие металлических слоев означает необходимость использования высоковакуумных отжигов для формирования стабильной многослойной структуры, что очень энергозатратно.

Наиболее распространенными среднетемпературными ТОТЭ (работающими в диапазоне температур 600-800 °С) являются анод-поддерживающие элементы. Это связано с тем, что структурно-поддерживающий элемент – анод ТОТЭ, имеет высокую температуру формирования (около 1300-1400 °С) [9-10, 34-38], что позволяет изготавливать на нем все остальные функциональные слои без больших технологических трудностей:

1. не требуется применять высоковакуумную технику для проведения процедуры спекания;
2. возможно проведение повторных процедур спекания (например, при формировании газоплотной пленки электролита на уже спеченной анодной подложке), поскольку в подложке не происходят микроструктурные изменения.

1.3 Методы изготовления единичных планарных ТОТЭ, использованные в работе

Методы изготовления функциональных слоев для планарных ТОТЭ в целом технологичны и недороги. Выбор подходящего метода изготовления для каждого компонента зависит от структуры ячейки и её конструкции. Методы изготовления ТОТЭ делятся на две группы. Первая группа предполагает формирование компонентов ячейки из порошка (в том числе порошка композитного) и последующее спекание при повышенных температурах. К данной группе методов относятся пленочное литье и одноосное прессование. Вторая группа предполагает процесс осаждения керамических частиц на

подложку. Данные методы более сложные, они состоят из химических и физических процессов, которые напрямую влияют на формирование требуемого слоя на подложке, зачастую они предполагают использование более дорогого оборудования из-за необходимости создания вакуума. К данной группе методов относятся трафаретная печать, электрохимическое осаждение из газовой фазы, центрифугирование (spin coating), золь-гель осаждение, лазерное осаждение, магнетронное напыление, плазменное распыление, спрей-пиролиз, электрофоретическое осаждение, лазерное осаждение, электростатическое осаждение из паров и др.

Также все методы можно разделить на две большие группы: коллоидные методы и вакуумные методы. К наиболее часто применяемым коллоидным методам относятся пленочное литье [8,12,29-31,34-36], трафаретная печать [9-10,39-41], электрофоретическое осаждение [11,13,42-44]. К наиболее распространенным используемым вакуумным методам относят магнетронное напыление [35,45-48].

Производство планарных ТОТЭ обычно начинается с изготовления структурного опорного слоя, а затем происходит последовательное изготовление остальных керамических слоев на несущую подложку. В случае анод-поддерживающих ТОТЭ процесс начинается с изготовления несущей анодной подложки толщиной 400-600 мкм. При выборе метода изготовления исходят не только от рентабельности, но и от характеристик ТОТЭ, полученного тем или иным методом.

В таблице 1 приведены сводные данные по методам, применяемым для изготовления анод-поддерживающих элементов ТОТЭ.

В работе были использованы следующие методы:

1. Методы пленочного литья и одноосного прессования для изготовления анодной подложки ТОТЭ.
2. Метод трафаретной печати для изготовления тонкопленочного электролита и катода ТОТЭ.

3. Метод магнетронного напыления для изготовления двухслойного тонкопленочного электролита.

Таблица 1. Методы, применяемые для изготовления анод-поддерживающих элементов ТОТЭ.

Компоненты	Метод изготовления
Подложка токосъемного анода	Литье на движущуюся ленту
	Одноосное прессование
Функциональный анодный слой	Литье на движущуюся ленту
	Графаретная печать
Тонкопленочный электролит	Графаретная печать
	Электрофоретическое осаждение
	Метод погружения
	Магнетронное напыление
	Центрифугирование
	Осаждение из газовой фазы
	Плазменное напыление
	«Холодное» аэрозольное напыление
Катод	Графаретная печать

1.3.1 Метод пленочного литья

Формирование подложки (в случае анод-поддерживающих ТОТЭ – анода) является первой технологической процедурой в цикле изготовления единичного ТОТЭ. Требования к спеченной подложке следующие: плоскостность, отсутствие сквозных дефектов (пор, трещин, включений), а также механическая прочность, сохраняющаяся во время изготовления и работы ТОТЭ, и газопроницаемость [29-31].

Литье на движущуюся ленту (tape casting) [49-50] является методом коллоидного формирования плоских керамических изделий заданной геометрической формы и размера. Схематично он изображен на рисунке 5.

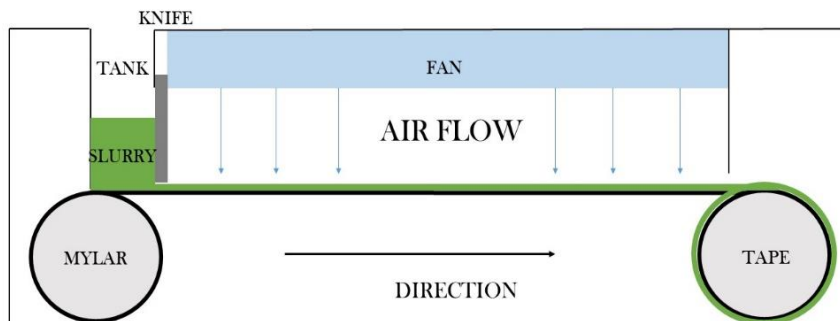


Рисунок 5 – Схематичное изображение процесса литья на движущуюся ленту. Slurry – суспензия на основе керамических порошков, mylar – несущая ПЭТФ (полиэтилентерефталат) пленка, tank – резервуар для суспензии, knife – ракельный нож, регулирующий толщину получаемой сырой ленты, fan – вентилятор, air flow – потоки воздуха. Направление движения несущей ПЭТФ пленки – слева направо.

Процесс начинается с изготовления суспензии. Состав суспензии и процедура её изготовления являются важными параметрами при литье ленты. Органические суспензии и суспензии на водной основе – два основных типа суспензий, применяемых в литье. Суспензия на органической основе состоит из исходных порошков, связующего, которым чаще всего выступает поливинилбутираль – PVB, диспергирующего агента (чаще рыбий жир, поливинилпирролидон – PVP), пластификатора (полиэтиленгликоль, дибутилфталат) и растворителей (толуол, бутанол, этанол, метилэтилкетон, изопропиловый спирт) или их смесей. В случае изготовления анодной подложки для среднетемпературных ТОТЭ в суспензию добавляется порообразователь.

В водных суспензиях в качестве растворителя всегда выступает вода. В водных суспензиях также присутствуют связующее (в том числе стирол-акриловые полимеры), диспергирующий агент (например, полиакрилат

аммония) и различные поверхностно-активные вещества (ПАВы). В такие суспензии добавляются агенты, препятствующие образованию пены во время предварительного перемолла керамических порошков.

Гомогенизация суспензии проходит в две и более стадий, каждая из которых длится от 24 часов и осуществляется с использованием циркониевых мелющих тел. Если требуется предварительный сухой помол исходных порошков, он осуществляется от 4 до 8 часов.

Готовая суспензия подается в литьевую коробку, при начале движения из-под ножа выходит несущая ПЭТФ-пленка (полиэтилентерефталат) с находящейся на ней суспензией. По мере её продвижения происходит контролируемое высыхание до образования сырой ленты. Толщина получаемой сырой ленты контролируется высотой ракеля над несущей подложкой и скоростью движения ленты. Чем толще сырая лента, тем сложнее получить бездефектную структуру. Связано это с тем, что при достаточно больших толщинах (более 600 мкм) сложно обеспечить равномерное подсыхание ленты, из-за чего могут образовываться трещины. Таким образом, для получения керамической структуры большой толщины используется ламинирование [29-31,34-36] – необходимая толщина достигается путем набора нескольких сырых листов заданной толщины.

Метод пленочного литья известен своей универсальностью. Он подходит для получения сырых лент из любых оксидных, металлических, стекольных систем. Толщина получаемой керамики варьируется от нескольких десятков микрометров до единиц миллиметров. При освоении методики для нового материала необходимо провести поисковые работы по подбору органических компонентов и выявлению их оптимальных соотношений в суспензии.

1.3.2 Метод трафаретной печати

Метод трафаретной печати активно используется для изготовления единичных ТОТЭ [9-10,39-41]. Метод трафаретной печати относят к коллоидным методам, поскольку он предполагает использование пасты,

содержащей частицы композитного материала, помещенные в органическую матрицу, которую наносят на несущую подложку. На первой стадии происходит перемешивание порошков со связующим и растворителем с использованием мелющих тел. Гомогенизация таких паст происходит в планетарных миксерах: в процессе перемешивания происходит равномерное распределение порошка в объеме.

Процесс изготовления керамического слоя методом трафаретной печати представлен на рисунке 6.

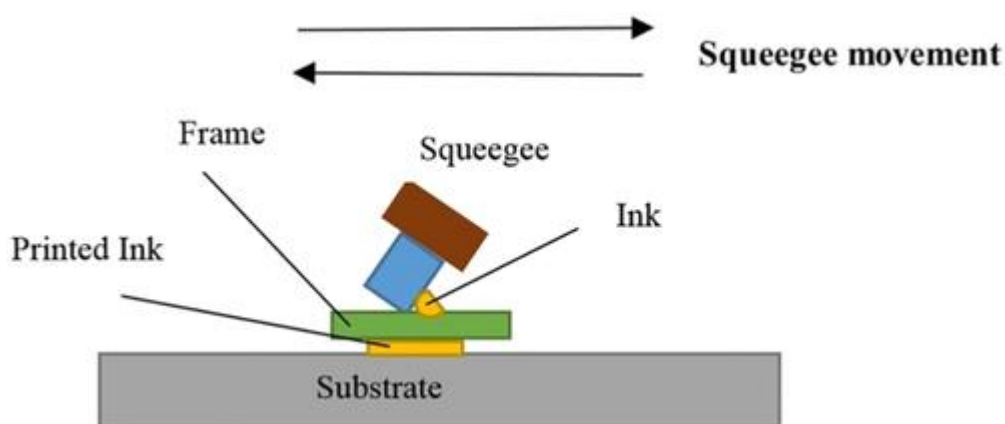


Рисунок 6 – Схематичное представление метода трафаретной печати [51].
Printed ink – нанесенная паста, Frame – трафарет, Substrate – подложка,
Squeegee – ракедь, Ink – паста для печати.

Рамка с необходимыми геометрическими параметрами (плетение сетки, толщина нити и пр.) помещается над подложкой, на край сетки наносят пасту. Сначала при помощи ракели пасту наносят равномерно по всей площади сетки. Затем при помощи того же ракели или шпателя (в зависимости от используемого принтера) с приложением большего усилия распределенная по трафарету паста выдавливается на поверхность подложки.

Количество твердого компонента в пасте зависит от размера частиц и их физико-химической природы, обычно не превышает 50 об. %. Это связано с реологическими свойствами пасты и, как следствие, с качеством получаемого слоя.

В связи с данной особенностью, этот метод хорошо подходит для создания пористых слоев (катода и анода). Для создания же тонких газоплотных слоев необходимо проводить дополнительные исследования. Например, Zhao и соавторы обнаружили, что для получения плотных пленок SDC на анодной SDC-NiO подложке необходимо семь или более нанесений, поскольку паста, подходящая для получения тонкого слоя, содержала 40 мас. % порошка SDC, но такого низкого содержания твердой фазы электролита в пасте не хватало для получения газоплотного слоя при однократном нанесении [52].

Ried и соавторы изучали влияние вязкости пасты на двух типах порошков 8YSZ [41]. Во время подготовки пасты каждый порошок электролита смешивали с двумя различными диспергаторами (Solsperse 3000 и поливинилпирролидон), двумя разными органическими полимерными связующими (поливинилбутираль, PVB): PVB B30H и PVB B20H, и терпинеолом в качестве растворителя. Слои электролита 8YSZ были получены методом трафаретной печати на аноде Ni/8YSZ. Их исследование показало, что оба вида паст, которые содержали 0,1 мас. % и 0,25 мас. % PVB (B30H), имели низкую вязкость и были пригодны для трафаретной печати. Между тем, паста с диспергатором Solsperse 3000 демонстрировала низкую вязкость при скоростях сдвига $>10 \text{ c}^{-1}$ и показывала дилатантное поведение (увеличение вязкости суспензии при увеличении скорости) по сравнению с пастой, в составе которой был другой диспергатор. Было обнаружено, что дилатантное поведение позволяет частицам свободно перемещаться в суспензии, не прерывая связь в гибкой цепочке. Кроме того, было обнаружено, что связующее PVB (B30H) лучше устраняет дефекты сегрегации в слоях, чем PVB (B20H) связующее.

Механические дефекты в пленках ТОТЭ, изготовленных методом трафаретной печати, можно свести к минимуму, используя подходящую твердую загрузку в пасте. Например, Ried с соавторами в своих исследованиях обнаружили, что твердая загрузка в 45 об. % и 50 об. % пригодна для паст с микро- и наноразмерными порошками 8YSZ [41]. В двух случаях в качестве связующего использовался PVB (B30H). В результате в пленках было меньше

изгибов и трещин, чем можно было ожидать из-за несоответствия усадки между анодом и электролитом.

1.3.3 Метод магнетронного напыления

Магнетронное напыление является одной из разновидностей физического газофазного осаждения. Во многих случаях тонкие пленки, изготовленные данным методом, превосходят по своим характеристикам пленки, созданные другими вакуумными методами. Основными преимуществами данного метода являются возможность нанесения тонких пленок сложного состава, многослойных пленок, возможность покрытия подложки большой площади с высокой однородностью и требуемой плотностью.

Для магнетронного напыления необходимы: мишень, состоящая из требуемого материала, и подложка, на которой происходит образование тонкого слоя. Магнетронный разряд создает высокоэнергетичные ионы, которые бомбардируют мишень. Вследствие этого происходит её распыление. Выбитые из мишени частицы осаждаются на подложке в виде пленки. Особенностью магнетронного напыления, в отличие от других методов физического осаждения, является тот факт, что магнитное поле, направленное параллельно катоду, ограничивает движение вторичных электронов в окрестностях катода, данное обстоятельство достигается определенным расположением магнитов под мишенью: один полюс располагается на центральной оси мишени, а второй образован из кольца магнитов вокруг внешнего края мишени. Захват электронов, таким образом, значительно увеличивает вероятность ионизирующего взаимодействия электронов с атомами по сравнению со случаем отсутствия магнитного поля-ловушки. Интенсивная ионизация в области магнитной ловушки увеличивает поток бомбардирующих мишень ионов и тем самым увеличивает поток распыленных атомов на подложку.

Существуют различные виды магнетронного напыления: на постоянном токе, на переменном токе или в импульсном режиме, в свою очередь, напыление на переменном токе зависит от диапазона используемых частот. В [53] было

отмечено, что импульсные методы нанесения пленок обладают преимуществами: они характеризуются повышенной скоростью осаждения пленок и сниженным количеством образующихся во время напыления дефектов, в связи с чем в настоящее время они чаще применяются для формирования слоев ТОТЭ.

Напыление тонких пленок 8YSZ и GDC электролитов на несущую анодную подложку происходит путем бомбардировки и напыления металлических мишеней-катодов состава Zr/Y (84/16 ат. %) и Ce/Gd (90/10 ат. %), соответственно.

Формирование пленки электролита с помощью метода магнетронного напыления позволяет формировать плотные тонкие слои (0,5 – 5 мкм) на анодной подложке без необходимости в последующем высокотемпературном спекании и возможностью доведения образца до рабочего состояния в процессе выхода ТОТЭ на рабочий режим [53].

К недостаткам магнетронного напыления можно отнести относительно высокую стоимость оборудования, высокую энергоемкость процесса, низкую скорость роста пленки по сравнению с коллоидными методами, а также по сравнению с методом «холодного» аэрозольного напыления. Кроме того, данный метод крайне чувствителен к рельефу подложки и степени ее пористости.

1.3.4 Метод одноосного прессования

Одноосное прессование – это технология формовки керамик. Использование одноосного прессования позволяет получать компакты с гладкой ровной поверхностью и высокой плотностью [54]. Схематично процесс прессования представлен на рисунке 7.

При изготовлении ТОТЭ метод одноосного прессования обычно используется для изготовления поддерживающего слоя, потому что он прост, доступен, производителен и экономически эффективен.

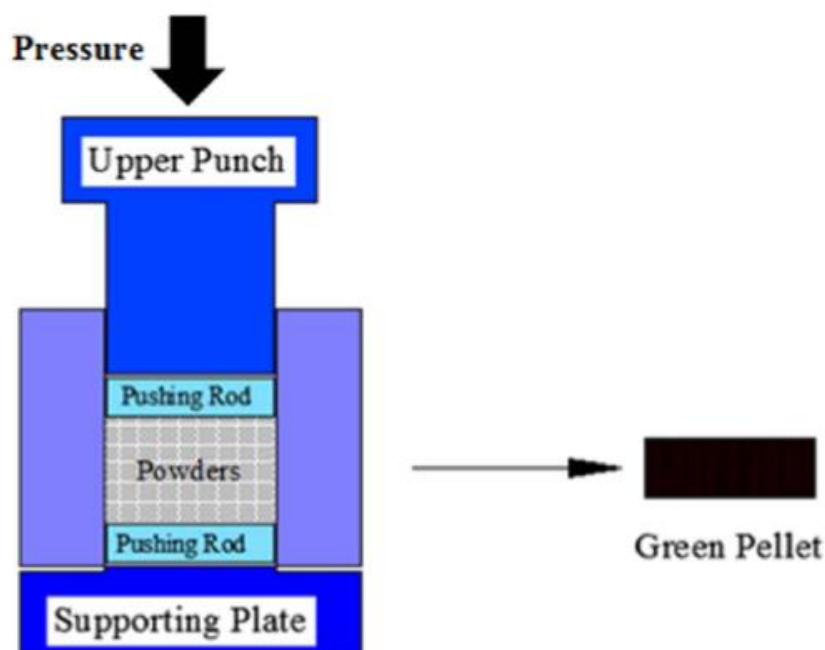


Рисунок 7 – Схема процесса одноосного прессования для получения компактов (green pellet) [55].

Зачастую данный метод применяется для изготовления единичных модельных образцов ТОТЭ диаметром 20-30 мм [56-58]. Например, в работе Kong и соавторов [56] методом одноосного прессования был изготовлен элемент, состоящий из Ni-8YSZ анодной подложки, Ni-8YSZ функционального анодного слоя и электролита. Каждый слой проходил процедуру предварительного прессования, помимо керамических порошков использовались порообразователи для анодных структур и иногда органические связующие. Затем все три слоя спрессовывались между собой в компакт диаметром 20 мм. После прессования этот компакт проходил процедуру спекания при температуре 1500 °С.

Ряд работ посвящен изучению влияния содержания органических добавок (в том числе связующих компонентов) на свойства компактов, изготовленных данным методом. В работе [57] Rahman и соавторы добавляют в NiO-SDC полиэтиленгликоль (ПЭГ) в качестве связующего для того, чтобы избежать появления трещин в слое при прессовании анодного функционального слоя на электролитическую мембрану.

В работе [58] рассмотрена комбинация методов при получении поддерживающего анода с двухслойным электролитом, где Choi и соавторы изготовили методом сухого (без использования органических компонентов) одноосного прессования NiO-GDC анодную подложку, на которую с помощью спрей-метода нанесли слой 8YSZ. Второй слой GDC электролита был припрессован к готовому полуэлементу. Диаметр изготовленных элементов составлял 22 и 25 мм.

Таким образом, использование данного метода оправдано для изготовления лабораторных образцов с размером, не превышающим несколько десятков мм.

Глава 2 Экспериментальная часть

2.1 Изготовление образцов единичных элементов

2.1.1 Материалы

Выбор материалов для изготовления анодной подложки определяется требованиями, предъявляемыми к ней. В данном случае, определяющим является наличие двух фаз – электрон- и анион-проводящей.

В работе [59] было проведено исследование анодных свойств твердооксидных топливных элементов с различными анодными системами. Зависимость поляризационной проводимости от теплоты образования оксидов соответствующих металлов, полученная в работе [59], изображена на рисунке 8.

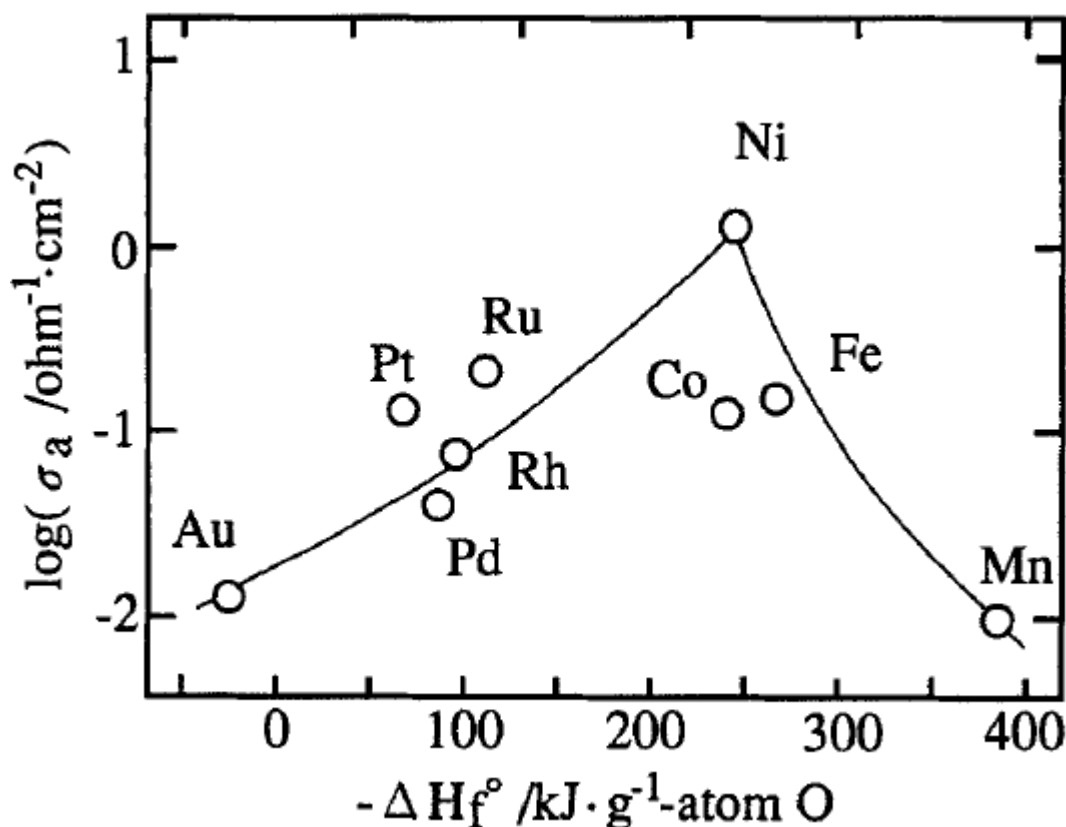


Рисунок 8 – Зависимость поляризационной проводимости металлов от теплоты образования соответствующих оксидов [59].

В более позднем исследовании [60] экспериментальные данные по поляризационной проводимости из [59] были сопоставлены с расчетными значениями энергии адсорбции кислорода на поверхности металла (рисунок 9).

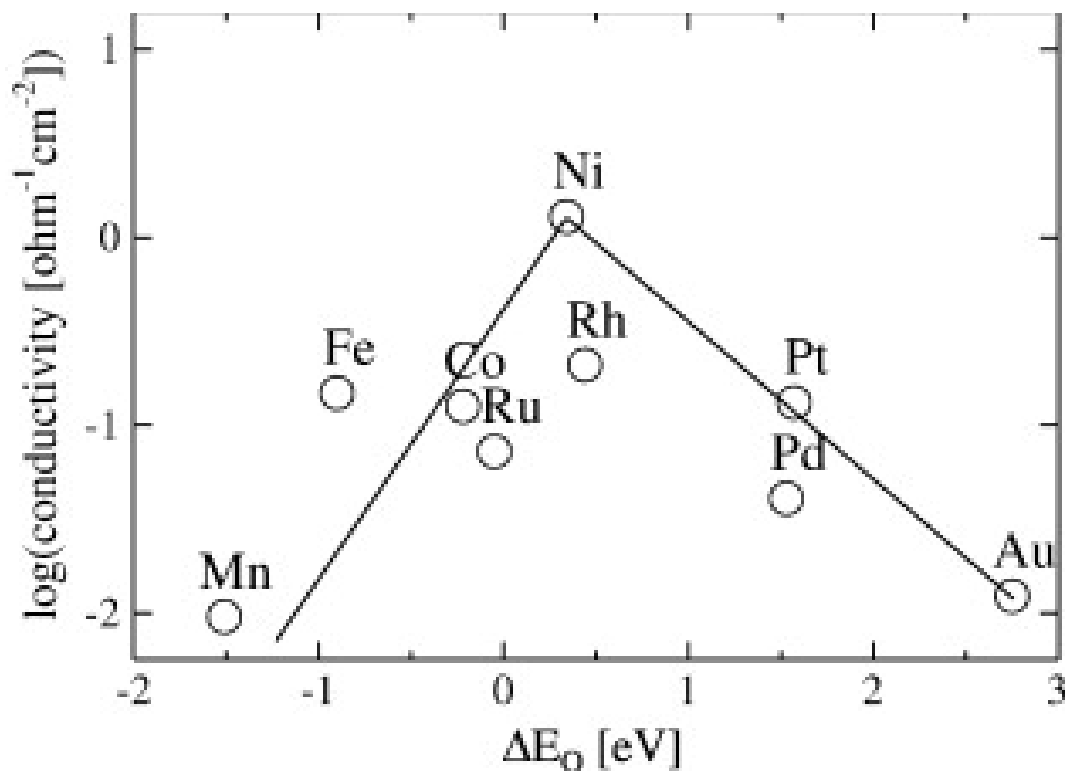


Рисунок 9 – Проводимость, измеренная в [59], сопоставленная с рассчитанными энергиями адсорбции кислорода на плотноупакованных поверхностях чистого металла ΔE_0 [60]. Сплошные линии на графике – ориентир для глаз.

Экспериментально наблюдаемое изменение активности электрода в зависимости от материала анода хорошо коррелирует со стабильностью адсорбированного на поверхности атомарного кислорода. Здесь наблюдается поведение вулканического типа: активность наиболее высока для никеля, который имеет промежуточную энергию адсорбции кислорода, в то время как она снижается как для увеличения (Ru, Co, Fe, Mn), так и для уменьшения (Rh, Pd, Pt, Au) связывания кислорода.

Также известно, что Ni является электрокатализатором окисления водорода, а граница Ni/8YSZ имеет низкое сопротивление переносу заряда [61].

Исходя из этого, в данной работе Ni был выбран в качестве электронного проводника для изготовления композитной анодной подложки.

В качестве анионного проводника был выбран твердый электролит на основе стабилизированного диоксида циркония – 8YSZ. Несмотря на широкий выбор кислород-ионных проводников стабилизированный диоксид циркония является самым надежным для применения в композитных электродных материалах. Этому есть несколько причин:

- В качестве мембраны твердого электролита чаще всего используется материал на основе диоксида циркония. Таким образом, выбор материала электролита из того же семейства в композитном электроде обеспечивает химическую совместимость и совместимость КТР.

- Высокая проводимость.

- Стабильность в восстановительной атмосфере.

- Надежность и длительный ресурс работы, особенно для материала 8YSZ.

Соотношение фаз в объеме композитного анода, а также размер частиц определяют не только электрохимическую активность электрода, но и его механическую прочность во всем технологическом цикле изготовления ТОТЭ и в процессе работы в восстановительной атмосфере.

Известно, что активная реакционная толщина анода в ТОТЭ составляет около 10 мкм [62]. Таким образом, необходимо создание двухслойной анодной подложки с тонким функциональным слоем (10-20 мкм) и толстым токосъемным слоем (≈ 400 мкм).

Основное требование к функциональному слою – высокая плотность трехфазных границ, на которых происходит окисление топлива. Основное требование к токосъемному слою – высокая пористость для облегчения газовой диффузии к активной области реакции (функциональному слою), высокая электронная проводимость, механическая прочность.

Из-за различий требований к функциональному и токосъемному слою анода необходимо по-разному подходить к изготовлению данных слоев.

Несмотря на то, что и в одном, и в другом слое могут использоваться одинаковые материалы, их гранулометрический состав и соотношение в композите должны различаться.

В функциональном слое преобладает фаза анионного проводника. При его изготовлении используется соотношение NiO и 8YSZ 40/60 об. % – вблизи первого перколяционного порога (рисунок 10).

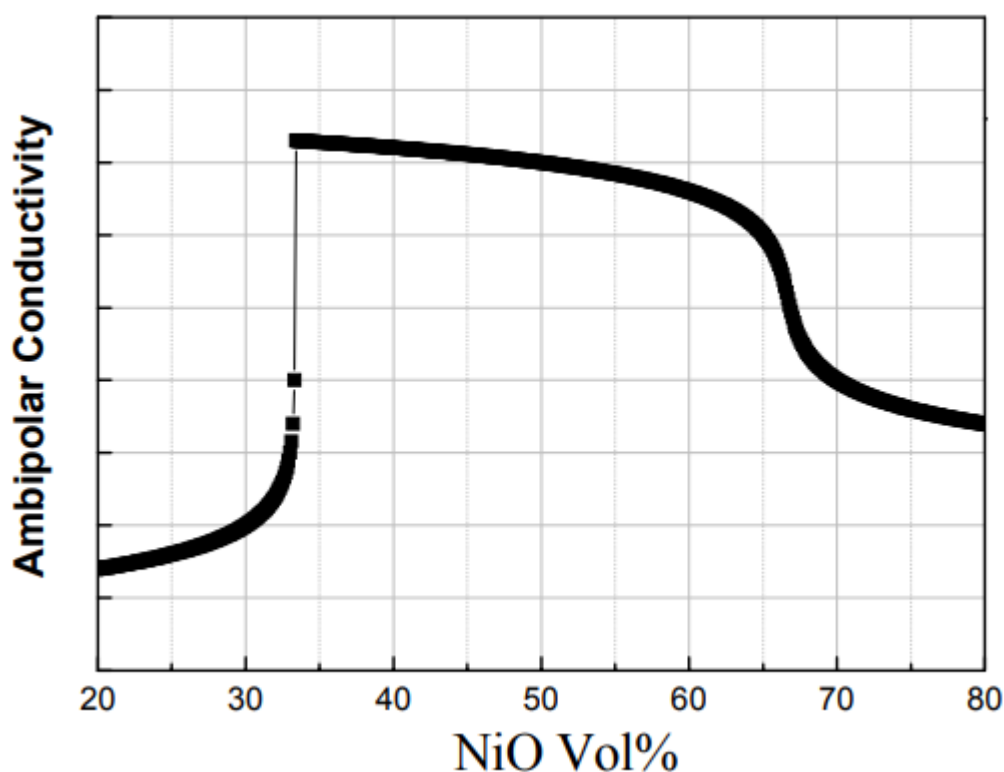


Рисунок 10 – Величина амбиполярной проводимости в зависимости от содержания NiO в композитном 8YSZ-NiO аноде [63].

В токосъемном слое, напротив, преобладает фаза электронного проводника. При его изготовлении используется соотношение NiO и 8YSZ 60/40 об. % [14, 51] – близкое ко второму перколяционному порогу (рисунок 10). Преобладание фазы NiO в композите объясняется тем, что одна из основных функций подложки – осуществление токосъема. Хотя, в литературе встречается и использование соотношение фаз 50/50 об. % [64].

Теория перколяции [63,65] позволяет предсказать электрохимическую активность композитного электрода во всем диапазоне концентраций, но не дает информации о механических характеристиках кермета – о его прочности и возможном изменении механических свойств в восстановительной атмосфере.

При изготовлении токосъемного слоя анода необходимо принимать во внимание следующее. В рабочих условиях ТОТЭ NiO, входящий в состав подложки, восстанавливается до металлического Ni с объемным эффектом – уменьшением объема зерен NiO при их восстановлении до металлического Ni, что хорошо проиллюстрировано в работе [66] (рисунок 11).

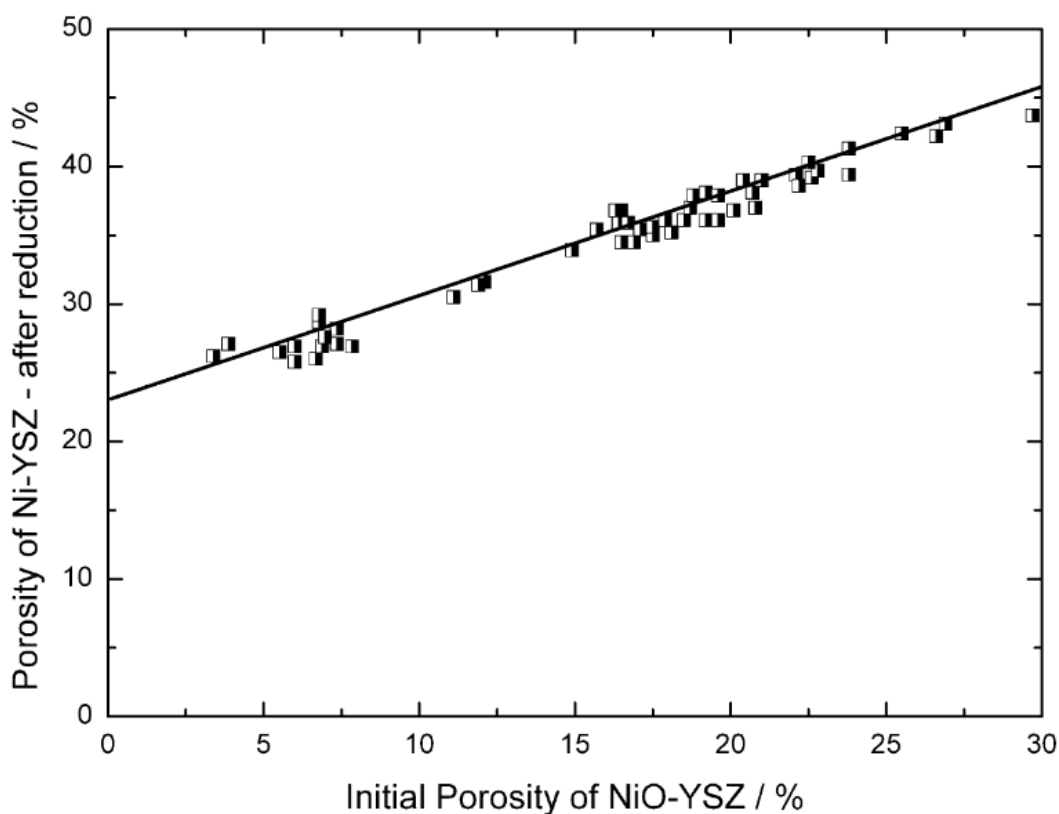


Рисунок 11 – Взаимосвязь между относительной пористостью восстановленных Ni-YSZ керметных анодов и начальной пористостью оксидного композита. Экспериментальные данные (точки) и теоретическая зависимость (сплошная линия) [66].

Из-за изменения объема зерен Ni/NiO при окислительно-восстановительных циклированиях необходимо, чтобы механическую нагрузку обеспечивал каркас из зерен 8YSZ, которые не изменяют свою морфологию в восстановительной атмосфере. Таким образом, композит должен быть приготовлен таким образом, чтобы:

1. Сохранялась высокая электронная проводимость, обеспечиваемая зернами Ni.
2. Сохранялась механическая прочность, обеспечиваемая хорошим контактом между зернами 8YSZ.

Поскольку токосъемный слой должен обладать развитой открытой пористостью (30-40 %), при изготовлении анодных подложек используется порообразователь.

В работе в качестве анионного проводника использовался порошок 8YSZ производства DKKK, Япония (рисунок 12).

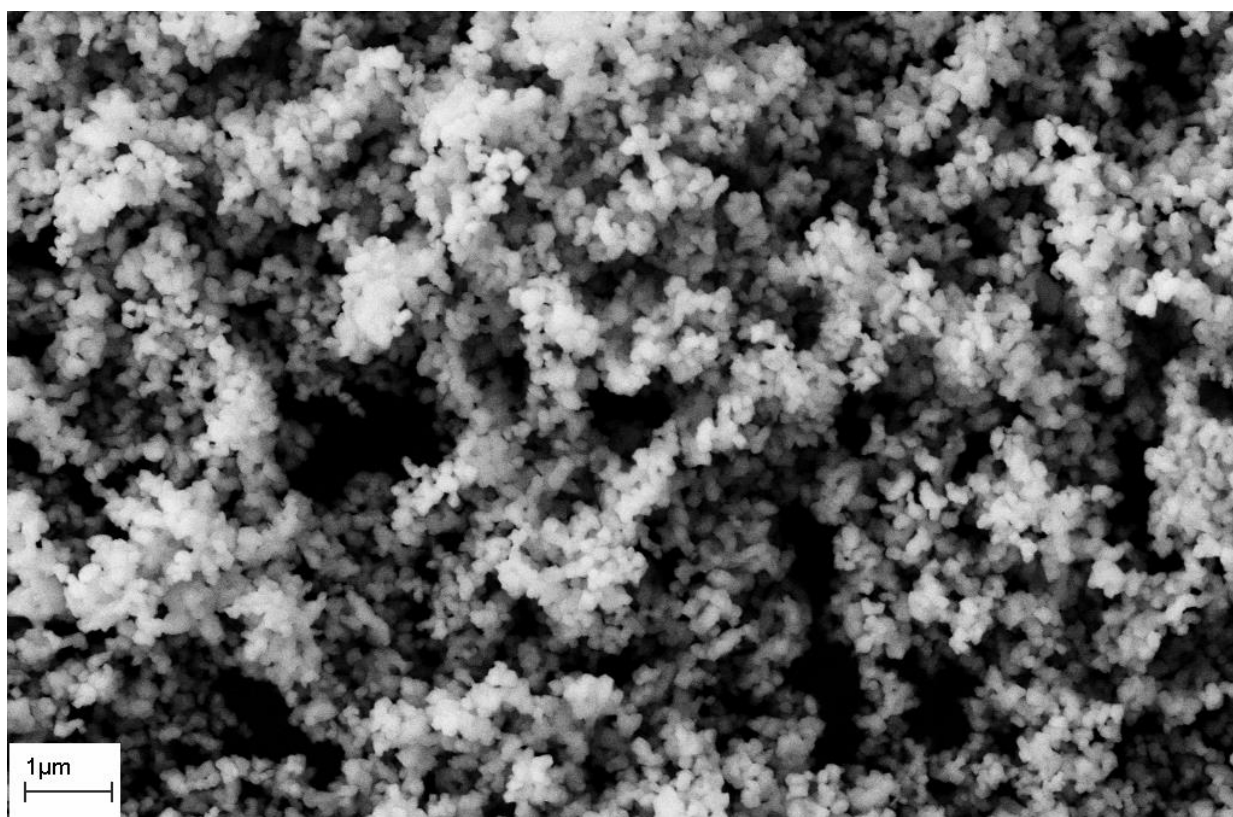


Рисунок 12 – Изображение частиц порошка анионного проводника 8YSZ (DKKK), полученное методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

В качестве порообразователя использовался рисовый крахмал производства ВОТ GAO, Вьетнам (рисунок 13).

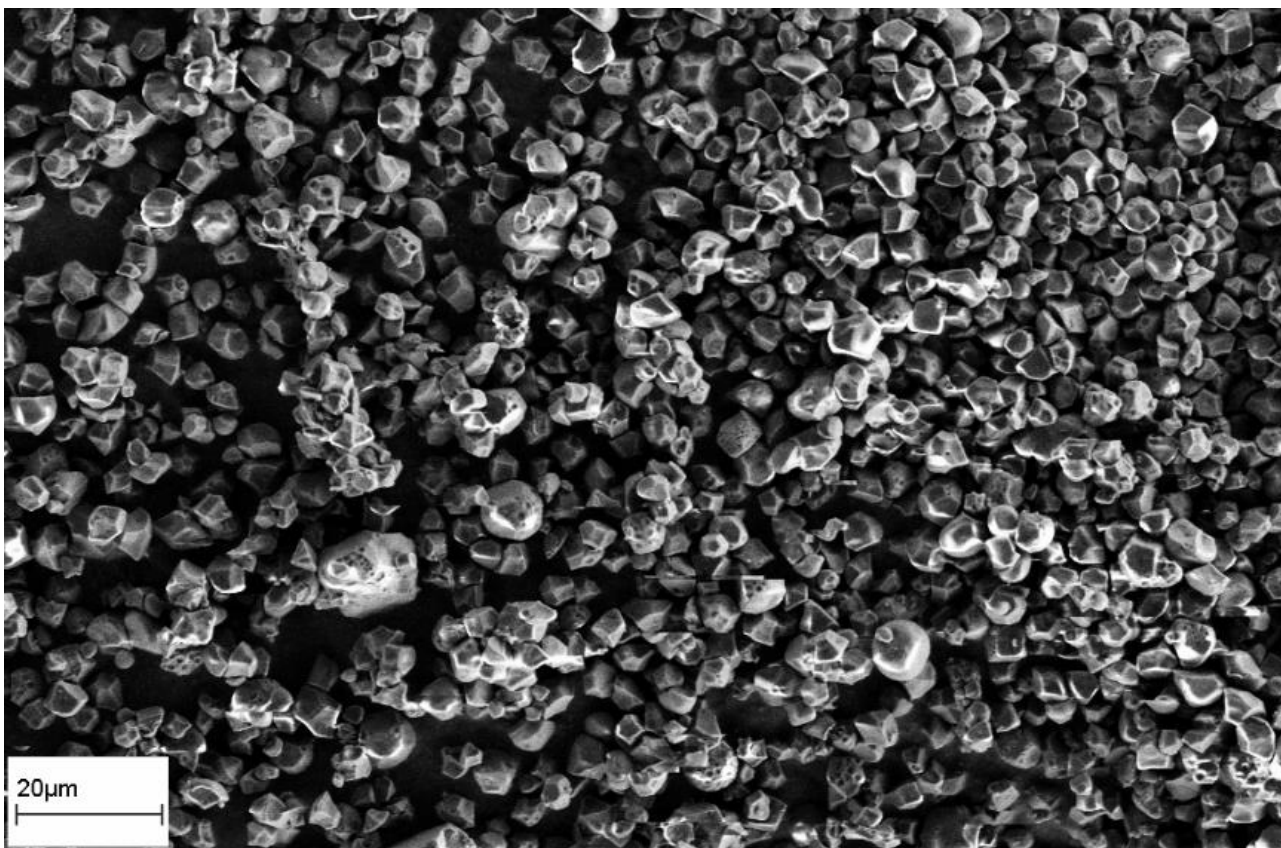


Рисунок 13 – СЭМ-изображение частиц крахмала ВОТ GAO.

Данный выбор порообразователя определяется мономодальным распределением частиц по размеру, что позволяет получать предсказуемую и воспроизводимую пористость подложек.

2.1.2 Методики изготовления образцов

2.1.2.1 Одноосное прессование

Для исследования спекаемости материалов образцы изготавливались методом одноосного прессования. Для изготовления образцов для исследований с помощью нагревающего микроскопа Misura 3 HSML использовалась пресс-форма с площадью пуансона 4 мм². Для исследования оптимальной температуры спекания композитных материалов были изготовлены образцы типа «таблетка»

с использованием пресс-формы диаметром 27 мм. Толщина образцов варьировалась от 1 до 1,5 мм. Для прессования использовался пресс лабораторный гидравлический ПЛГ-20, производства компании Lab Tools с диапазоном рабочих усилий – 0-20 тонн.

2.1.2.2 Литье на движущуюся ленту

Для изготовления лабораторных и мелкосерийных образцов анодных подложек использовался метод литья на движущуюся ленту с последующим ламинированием стеков. Линия для литья производства КЕКО (Словения), располагающаяся на площадке АО «НЭВЗ-Керамикс», позволяет контролировать температуру подложки (от 18 °С и выше), а также температуру и поток воздуха в 4 отсеках литьевой машины (от 20 °С и выше). В процессе литья контролируется давление подачи суспензии в литьевую коробку машины, а также скорость движения ленты.

Резка ленты на листы осуществлялась на автоматической машине производства КЕКО. Размер листов составлял до 250x250 мм.

Ламинация осуществлялась с помощью изостатической ламинационной системы ILS-66 производства КЕКО. Максимальное давление – 65 МПа.

2.1.2.3 Термическая обработка отлитой ленты

Обжиг и спекание образцов производилось в высокотемпературной печи Nabertherm 276 (Германия). Максимальная температура – 1600 °С, нагревающий элементы из MoSi_2 . Контроль температуры осуществлялся с помощью температурных колец производства Ferro (Франция).

2.1.2.4 Метод трафаретной печати

Для изготовления тонкой пленки электролита, а также для изготовления катода использовался метод трафаретной печати. Предварительно порошки перемалывались в планетарной мельнице Pulverisette 6 Classic Line производства Fritsch GmbH (Германия). Прибор позволяет измельчать от 10 до 225 мл пробы.

Частота вращения чаши мельницы варьируется от 100 до 600 об/мин. Использовались мелющие тела из частично-стабилизированного диоксида циркония диаметром от 2 до 5 мм. Используемая жидкость для помола – смесь толуола и бутанола (ХЧ). Диспергатор – 1,2-диаминопропан $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{NH}_2$.

Паста для трафаретной печати изготавливалась на основе органического связующего поливинилбутираля (ПВБ) и растворителя альфа-терпинеола в планетарном миксере ARE 310 производства Thinky (Япония). Скорость вращения миксера составляет от 400 до 1500 об/мин. Максимальное время работы – 15-30 минут (зависит от скорости вращения).

Нанесение слоев осуществлялось на станке для трафаретной печати EKRA E2 (Asys Group, Германия) с использованием трафаретных сеток.

2.2 Аттестация двухслойных анодных подложек и ТОТЭ на их основе

2.2.1 Сканирующая электронная микроскопия

Изучение микроструктуры полученных образцов проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа Supra 50 VP [67].

Упрощенная схема, иллюстрирующая принцип работы сканирующего электронного микроскопа, представлена на рисунке 14.

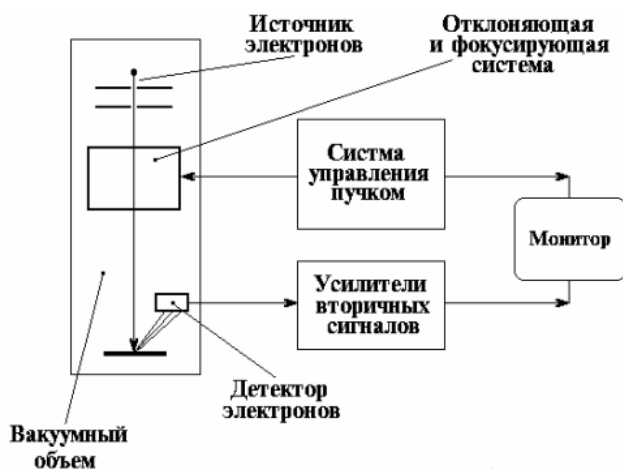


Рисунок 14 – Схема, иллюстрирующая работу сканирующего электронного микроскопа [68].

Электронный пучок, выходящий из источника электронов, фокусируется с помощью системы электромагнитных линз. С помощью системы управляющих электромагнитов он перемещается по поверхности исследуемого образца по траектории, которая образует растр. Взаимодействие сфокусированного пучка электронов с поверхностью вызывает эмиссию отраженных, вторичных и поглощенных электронов, которые улавливаются разными типами детекторов. В детекторе происходит преобразование потока электронов в электрический сигнал, который, проходя через усилитель, модулирует яркость на экране монитора.

Регистрация вторичных электронов, эмитированных с поверхности, дает информацию о рельефе поверхности, а в ряде случаев может использоваться для рассмотрения фазового контраста исследуемого материала [69].

2.2.2 Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ (ТГ) сырых образцов анодных подложек проводили на приборе Setaram Setsys EVO 16 [70] производства Setaram (Франция), который оснащен системой подачи газов, позволяющей проводить высокотемпературные исследования в различных атмосферах (аргон, воздух, кислород, техническая смесь аргона и водорода с 4 % водорода, углекислый газ, вакуум), а также в увлажненных или осушенных газовых смесях вплоть до температуры 1650 °С.

Прибор оснащен модулем взвешивания, который характеризуется стабильностью, высокой чувствительностью и точностью воспроизведения за счет высококачественных оптических компонентов, отвечающих за электронное детектирование. Это позволяет производить точное взвешивание исследуемого материала. Погрешность прибора в диапазоне измерения массы составляет ± 10 мкг.

Суть метода заключается во взвешивании исследуемых образцов во время их нагрева и/или при изменении атмосферы. Точность измерительного прибора

позволяет детектировать адсорбцию/десорбцию воды/газов, термическое разложение химических реактивов и пр.

2.2.3 Спекаемость композитных материалов

Исследования спекаемости исходных порошков, а также композитов на их основе проводилось с использованием нагревающего микроскопа Misura 3 HSML [71]. Прибор позволяет изучать спекаемость спрессованных образцов размером до 3x2 мм в температурном диапазоне от комнатной температуры до 1600 °С. Скорость нагрева может варьироваться от 0,01 до 30 °С/мин. Во время эксперимента с помощью модуля наблюдения и записывающего устройства прибор фиксирует изменение площади и высоты образца, также происходит фиксация изменения отношения высоты образца к площади, изменения контактного угла в зависимости от температуры. Прибор может автоматически идентифицировать температуры начала спекания, размягчения, плавления образца.

2.2.4 Механические характеристики

Для изучения механических характеристик использовался трехточечный метод на изгиб. Из анодных пластин с помощью лазерной системы «Минимаркер 2-20А4» (ООО «Центральный научно-исследовательский институт Лазерного оборудования и технологий», Россия) были вырезаны образцы размером 24x9 мм. Для испытаний использовалась сапфировая вставка собственного изготовления ИФТТ РАН, изображенная на рисунке 15.

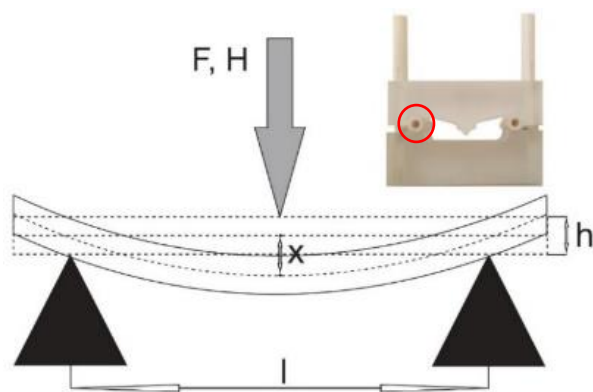


Рисунок 15 – Схематичное изображение трехточечного метода на изгиб, внешний вид сапфировой вставки для испытаний.

Сапфировая вставка состоит из двух разборных частей. Образцы помещались на крайние опоры нижней части вставки, которые представляют собой керамические трубки (на рисунке 15 одна из трубок выделена красным кружком). Сверху на образцы помещалась вторая (подвижная) часть сапфировой вставки, в центре которой находится выступ, который контактирует с образцом непосредственно в его центре.

Испытания проводились на машине для механических испытаний конструкционных материалов «УТС 111» (модификация «УТС 111.2-50-22») (Россия) [72]. Постоянное усилие – 2 кг, скорость перемещения пуансона – 1 мм/мин. Во время испытания автоматически проводилась запись нагрузочных кривых, которые представляют собой зависимость приложенного напряжения от величины изгиба пластин, то есть от расстояния, которое прошел пуансон до момента разрушения пластины.

Поскольку в процессе испытаний пластины деформировались, расчет модуля Юнга и прочности на изгиб не проводился. Были проанализированы критические значения приложенных усилий, при которых происходило разрушение образца.

2.2.5 Электрохимические характеристики

2.2.5.1 Стенд для испытаний

Измерения электрохимических характеристик проводилось на испытательном стенде разработки ИФТТ РАН, состоящем из металлической тестовой ячейки (рисунок 16а), помещенной в печь типа «книжка» (рисунок 16в), контроллера, управляющего температурой печи, газовой системы (рисунок 16е), которая позволяет подавать азот, водород и кислород в пределах от 0,04 до 2 литров в минуту, и измерительного оборудования (рисунок 16г).

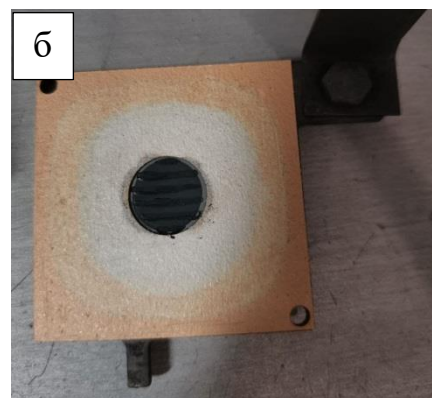




Рисунок 16 – Испытательный стенд для проведения электрохимических измерений единичных ТОТЭ диаметром 21 мм: (а) испытательная ячейка, (б) центральная прокладка из термикулита, уложенная на образец, (в) печь-книжка, (г) измерительной оборудование, (д) контроллер температуры печи, (е) газовый стенд.

Топливная смесь подавалась во внутреннюю трубку (на рисунке 16а внутри нижнего металлического куба), окислитель – по внешним трубкам (на рисунке 16а – металлические «дуги», выходящие из верхнего металлического куба). Герметизация осуществлялась по периметру с помощью компрессионных прокладок из флагопита и термикулита (рисунок 16б).

Измерение вольтамперных и мощностных характеристик, а также получение годографов импедансных спектров осуществлялось с использованием потенциостата/гальваностата Reference 3000 (Gamry, США). Измерения импедансных спектров проводились в диапазоне частот от 10^{-1} до 3×10^5 Гц, регистрировалось 10 точек на декаду, среднеквадратическое значение переменного тока – 0,05 А.

2.2.5.2 Методика электрохимических измерений

Изучение электрохимических характеристик проводилось на единичных ТОТЭ в рабочих условиях. Подготовка образцов осуществлялась следующим образом. Из полуэлементов ТОТЭ – анодных подложек с нанесенным двухслойным электролитом размером 100x100 мм, были вырезаны диски диаметром 21 мм. Далее с помощью метода трафаретной печати на поверхность твердого электролита был нанесен катод, площадь которого составляла 2 см². Использование образцов небольшого размера круглой геометрии обусловлено геометрией измерительного стенда, приведенного на рисунке 16, схематическое изображение токовых коллекторов которого представлено на рисунке 15.

Для изучения электрохимических характеристик анод-поддерживающих ТОТЭ применялся двухконтактный четырехпроводной метод. Контакт обеспечивался следующим образом: образец помещался между двумя металлическими пластинами (материал: Crofer 22 APU) – токовыми коллекторами (рисунок 17). В анодном коллекторе (рисунок 17б) сделано углубление под единичный ТОТЭ диаметром 21 мм и толщиной до 1,1 мм. Токосъем с анодной стороны осуществлялся с использованием никелевой сетки, которая укладывалась непосредственно в углубление, куда позже помещался образец, токовый и потенциальный выводы были организованы в виде выступов на коллекторе (1 и 2 на рисунке 17б).

Катодный коллектор имел на своей поверхности выступающие ребра, ограниченные окружностью площадью 2 см² – по этим ребрам обеспечивался токосъем с катода элемента в процессе измерений. Для надёжности

электрического контакта на ребра был нанесен катодный материал LSCF ($(\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40})_{0.95}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_{3-x}$ в составе органической пасты. Выбор материала объясняется его электрохимической активностью при работе в режиме ТОТЭ при пониженных температурах (650-800 °С) [73-76]. По аналогии с анодным коллектором токовый и потенциальный выводы были организованы в виде выступов на коллекторе (1 и 2 на рисунке 17а).

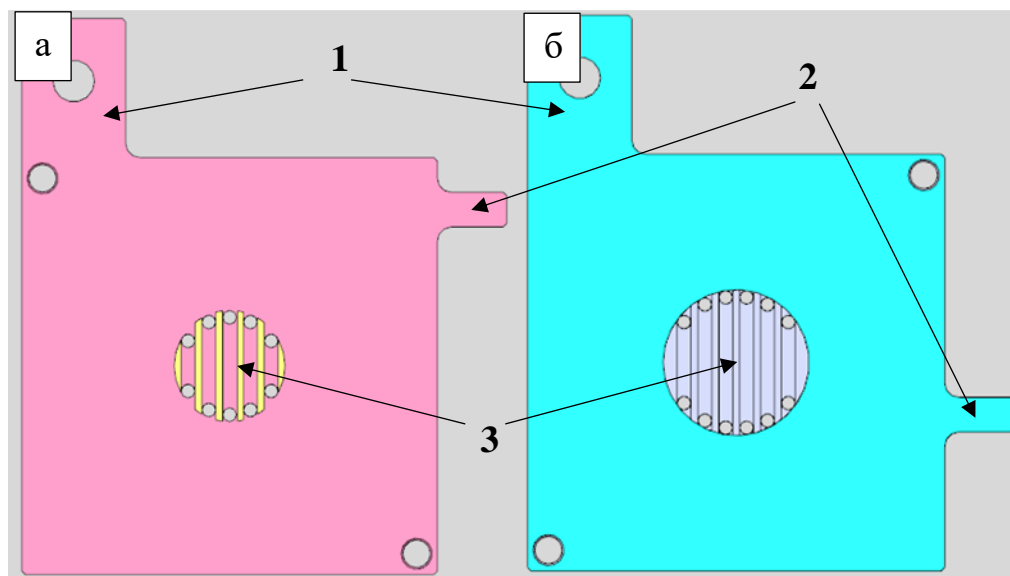


Рисунок 17 – схематичное изображение токовых коллекторов:
(а) Катодная пластина, (б) Анодная пластина. 1 – токовые выводы,
2 – потенциальные выводы, 3 – области контакта с образцом.

После подготовки образца и токовых коллекторов катодный коллектор укладывался сверху на образец, находящийся в углублении анодного коллектора. Во избежание контакта катодного и анодного коллектора между ними по периметру образца помещалась компрессионная прокладка из термикулита (рисунок 16б).

Герметизация ячейки осуществлялась за счет прижимного контакта давлением 0,25-1 кг/см² с помощью штока (на рисунке 16а цилиндрическая металлическая труба на верхнем металлическом кубе). Величина давления определялась экспериментально из соображений максимальной герметичности и

качества прижимного электрического контакта измерительной ячейки. Качество прижимного контакта определялось из значения напряжения открытой цепи и омического сопротивления ячейки, а также проводился мониторинг выхлопа газов из воздушной и из топливной ячейки.

Температура образца контролировалась термопарой, расположенной в контакте с токовым коллектором, расположенным со стороны анода элемента.

После сборки производился нагрев тестовой ячейки до температуры 500-600 °С в азоте (азот подавался и в воздушную, и в топливную камеры), при 600-700 °С в анодную камеру начинали подавать H_2 для восстановления образца, а в катодную – смесь 79 % N_2 , 21 % O_2 . В процессе восстановления анода производился мониторинг напряжения открытой цепи (НОЦ, open circuit voltage – OCV). Целевой показатель OCV – более 1 В при 850 °С. После выхода на рабочий режим производились электрохимические измерения. Пример временной зависимости изменения OCV в процессе восстановления подложки приведен на рисунке 18. Увеличение значения OCV происходит в момент подачи восстановительного газа в топливную камеру ТОТЭ и связано с восстановлением NiO. Флуктуации на зависимости связаны с управляемым изменением газовых потоков.

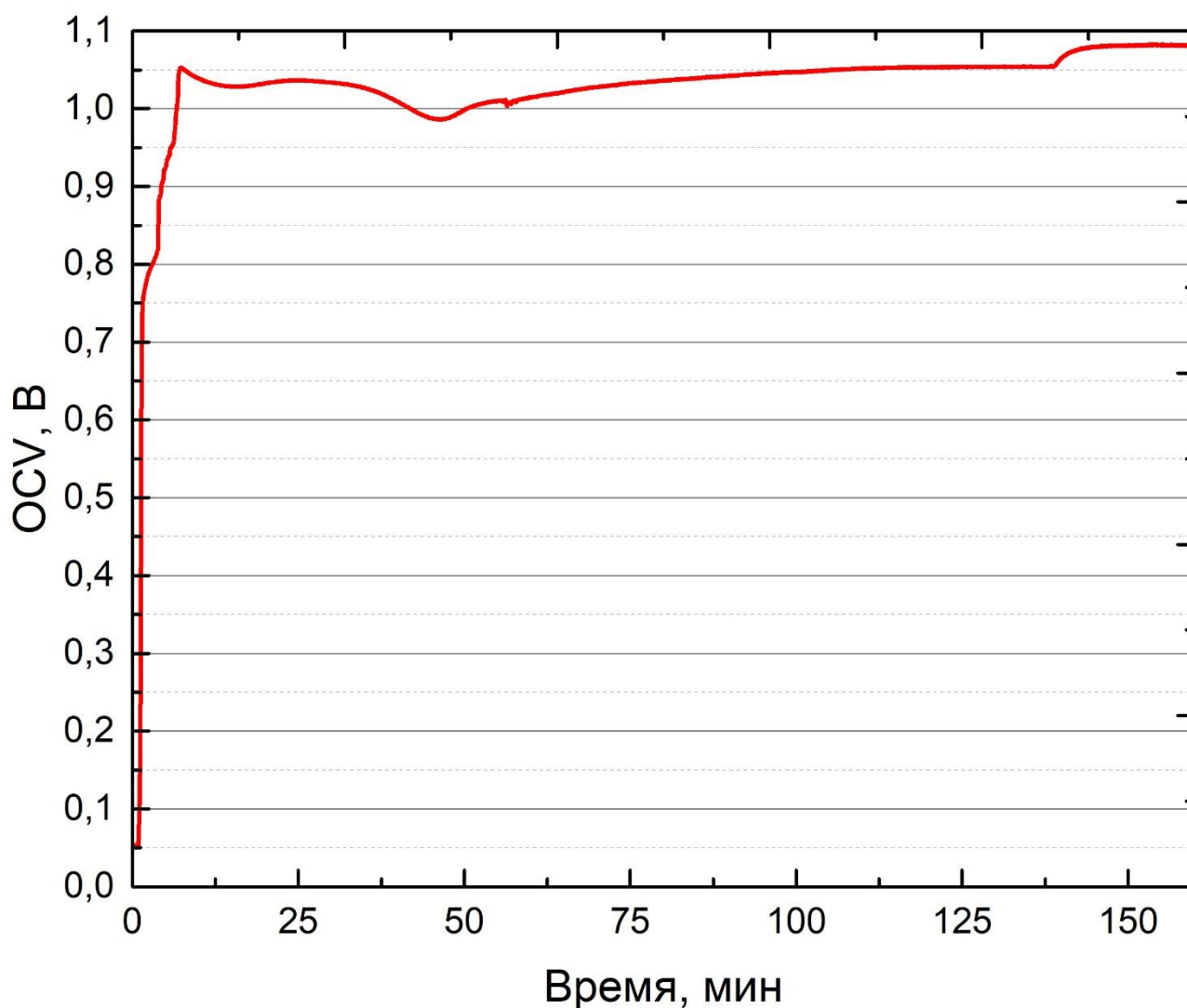


Рисунок 18 – Зависимость OCV от времени при восстановлении анод-поддерживающего ТОТЭ.

2.2.5.3 Анализ импедансных спектров. Построение эквивалентных схем

Для обработки импедансных спектров использовалось программное обеспечение «Gamry Elchem Analyst». При анализе внутренней структуры сопротивления элементов использовался метод построения эквивалентных схем [77]. На рисунке 19 представлена схема, используемая при обработке импедансных спектров единичных ТОТЭ.

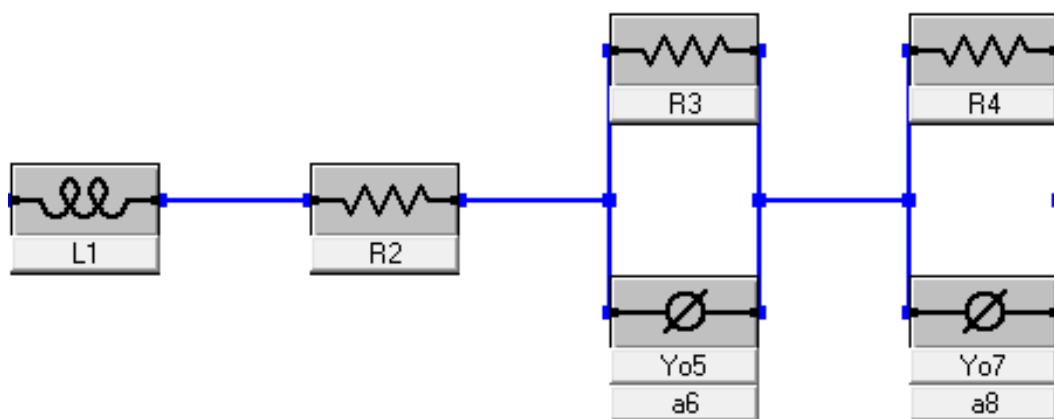


Рисунок 19 – Эквивалентная схема, используемая для обработки импедансных спектров.

На схеме: L1 – индуктивность; R2, R3, R4 – омические сопротивления; Y05, Y07 – элементы постоянной фазы.

Каждый из элементов имеет свой вклад в импеданс и, соответственно, каждый из этих вкладов (элементов) является упрощенным отображением процессов, протекающих в элементе.

Индуктивность на схеме является отображением влияния подводящих к образцу проводов и их взаимного расположения на исследуемый импеданс. В нашем случае используются металлические провода и ленты из материала Crofer 22APU/H (нержавеющая ферритная сталь, ленты показаны на рисунке 16а) длиной в несколько десятков сантиметров каждый. Также здесь учитывается вклад кабелей измерительного оборудования.

Элемент R1 – омическое сопротивление измеряемой ячейки. Основной вклад в него дает твердый электролит, поскольку даже при рабочей температуре ТОТЭ проводимость 8YSZ составляет около 0,09 См/см. У электродных материалов омическое сопротивление много меньше, чем у материала электролита даже при высоких температурах, и вклад омического сопротивления электродов в полный импеданс незначителен.

Далее в эквивалентной схеме представлены два контура – параллельно соединенные сопротивление и элемент постоянной фазы (CPE – constant phase element). Эти элементы описывают более сложные процессы, протекающие непосредственно в самих электродах или на интерфейсах электрод | электролит, электрод | газовая фаза: химическую реакцию (её скорость) и диффузию газов к области реакции. Более сложное представление данных процессов объясняется тем, что при протекании реакций на электродах происходит смена носителей заряда (в электрической цепи – электроны, в мембране твердого электролита – анионы кислорода).

Элемент постоянной фазы проявляется в импедансных спектрах всех твердоэлектролитных электрохимических ячеек. Природу его связывают преимущественно с неоднородным характером контакта электрод | электролит или нерегулярностью релаксационных времен исследуемых процессов.

Импеданс R-CPE контура представляет собой дугу полуокружности с центром, смещенным относительно действительной оси (рисунок 20).

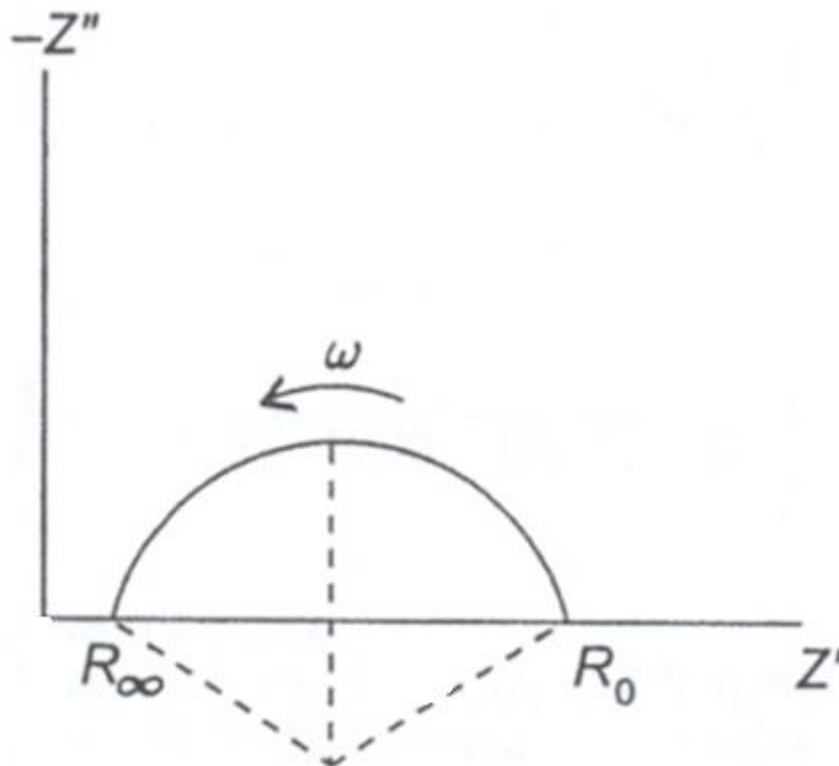


Рисунок 20 – годограф импеданса R-CPE контура.

При необходимости схема дополняется еще одним или несколькими R-CPE-контурами.

В нашем случае, такого упрощенного представления может быть достаточно для разложения структуры внутреннего сопротивления элемента на составляющие, выявления особенностей и сравнения.

Глава 3 Результаты и обсуждение

3.1 Технология изготовления двухслойных анодных подложек методом литья на движущуюся ленту

Как упоминалось в разделе 2.1.1, электрохимические и механические характеристики анодных подложек определяются составом композиции и микроструктурой. Для получения электрохимически активных анодных подложек выбран композитный материал на основе 8YSZ/NiO. Соотношения фаз в токосъемном и функциональном слое находятся между первым и вторым перколяционными порогами (рисунок 10), что позволяет получать подложки с высокой амбивалентной проводимостью.

Для оптимизации механических характеристик необходима оптимизация гранулометрического состава исходных порошков для получения механически прочной двухслойной анодной подложки размером 100x100 мм.

Работы по разработке технологии изготовления двухслойных анодных подложек проводились совместно с технологами АО «НЭВЗ-Керамикс» (Новосибирск) с использованием заводской линии для производства керамических изделий методом литья на движущуюся ленту производства КЕКО.

3.1.1 Оптимизация микроструктуры токосъемного слоя анодных подложек

В работе [78] изучалось распределение напряжений в структуре 8YSZ/NiO анода при рабочей температуре ТОТЭ. Необходимость проведенных в ней исследований обусловлена разницей коэффициентов термического расширения (КТР) металла и керамики, входящих в состав композитного анода. Для Ni-NiO характерные значения КТР лежат в пределах $(12-13) \times 10^{-6}$ 1/К, а для материала 8YSZ – $(10,5-11) \times 10^{-6}$ [79]. Для сохранения прочности структуры композита

исследователи прибегают к различным методам. Например, с помощью допантов увеличивают КТР 8YSZ электролита [79].

Особый интерес вызывает поведение единичных ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции при окислительно-восстановительных циклированиях при рабочих температурах элемента. В работе [80] показано, что механическая стабильность системы зависит от температуры, при которой происходит повторное окисление-восстановление анодной подложки ТОТЭ. Показано, что при повышении температуры до 800 °С повторное окисление подложки происходит по гетерогенному механизму. Это означает, что окисление анода происходит фронтом, а не одновременно во всем объеме электрода, и рост окисленного слоя вызывает деформацию элемента таким образом, что в тонком слое электролита появляются напряжения сжатия, которые могут привести к разрушению всего элемента. Таким образом, для предотвращения разрушения по такому сценарию необходимо не допускать быстрого интенсивного окисления и восстановления при температурах выше 650-700 °С.

В данной диссертационной работе было получено, что микроструктура анодной подложки критическим образом влияет на механические свойства единичного ТОТЭ, изготовленного на его основе, не только при окислительно-восстановительном или термоциклировании, но и в рабочих условиях ТОТЭ. Была изготовлена анодная подложка стандартного состава 8YSZ/NiO 60/40 об.%. Исходные порошки – 8YSZ (ДККК, Япония), NiO (ООО «Т:СП», Екатеринбург). Более подробная информация о морфологии порошка электролита 8YSZ была приведена в разделе 2.1.1.

Порошок NiO состоял из крупных агломератов, средний размер зерна был равен 10-20 нм (рисунок 21).

Известно, что спекание зерен внутри агломератов происходит при пониженной температуре и до более высокой плотности, нежели спекание агломератов между собой. Поэтому при использовании агломерированных порошков в суспензии получаемая пленка характеризуется неравномерной пористостью и дефектностью. Для получения сырых листов с равномерной

структурой необходимо использовать порошки с бимодальным распределением частиц по размеру. Поэтому исходный порошок NiO подвергался предварительному сухому помолу в шаровой мельнице, диаметр мелющих тел составлял 10 мм. Размер порошка NiO после помола представлен в таблице 2.

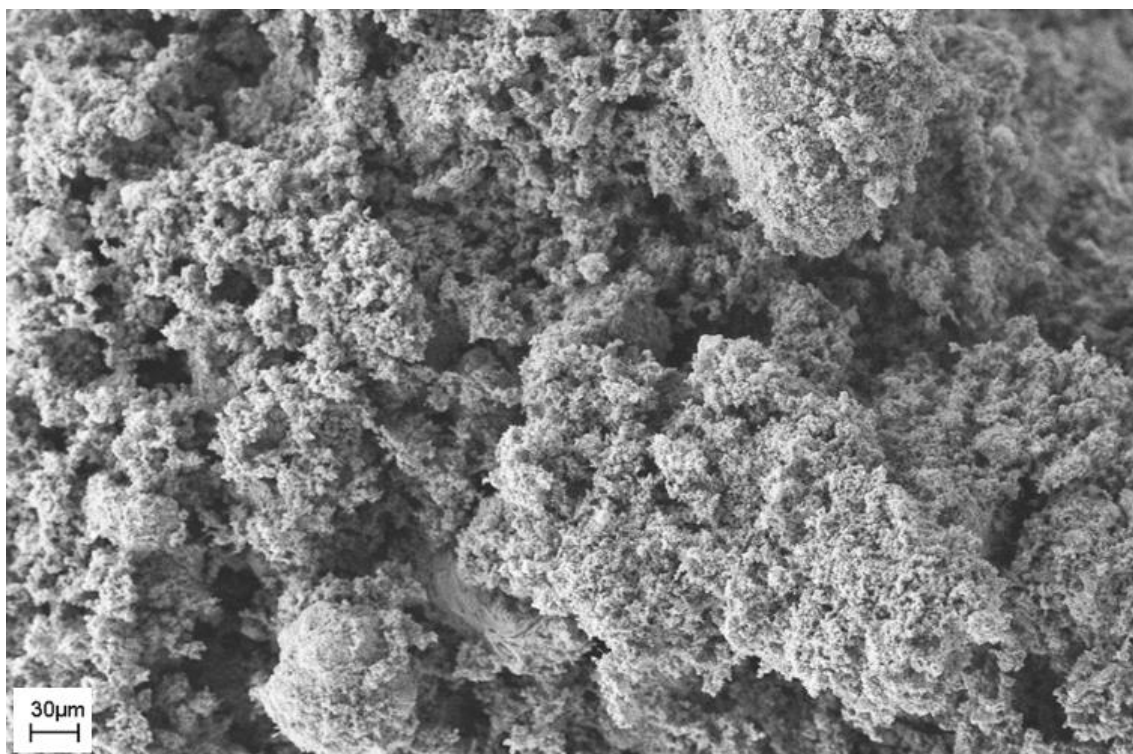


Рисунок 21 – СЭМ изображения исходного NiO.

Таблица 2. Распределение частиц по размерам порошка NiO в исходном состоянии и после помола в течение 4 и 8 ч.

Порошок	D10*, мкм	D50*, мкм	D90*, мкм
NiO _{исходный}	0,4	4,2	17,3
NiO _{помол 4ч}	0,1	1,8	9,1
NiO _{помол 8ч}	0,1	1,5	6,9

*D10, D50 и D90 – размеры, ниже которых находятся 10, 50 и 90% частиц, соответственно.

В таблице указаны изменения характерных размеров порошка до и после помола. Видно, что помол в течение 4 часов приводит к уменьшению размера частиц порошка – 90 % частиц имеют размер меньше 9,1 мкм, в то время как до

помола это значение составляло 17,3 мкм. При этом размер половины частиц менее 2 мкм.

Из таблицы видно, что более длительный помол в течение 8 часов приводит только к незначительному уменьшению размера более крупных частиц – значения D50 и D90 составляют 1,5 и 6,9 мкм, соответственно.

Хотелось бы отметить, что более длительный помол может послужить и обратному эффекту – слипанию частиц, поэтому для приготовления композита порошок NiO размалывался в течение 4 часов.

Композит готовился на валковой мельнице следующим образом: предварительно размолотый NiO и 8YSZ помещались в барабан, туда же добавлялись растворители, диспергатор и мелющие тела. Перемешивание осуществлялась в течение 2 суток. Далее в суспензию добавлялись органические компоненты, обеспечивающие такие свойства сырой ленты как связность и пластичность. Состав суспензии был приближен к составу, используемому при изготовлении трехслойной мембраны твердого электролита для электролит-поддерживающих ТОТЭ [30-31].

Спекание лабораторных образцов подложек производилось при температуре 1350 °С. После отжига подложки были восстановлены в атмосфере водорода. Водород запускался в камеру печи при 550-600 °С, нагрев до 800 °С осуществлялся в течение 3 часов, при 800 °С образец выдерживался около 1 часа. После восстановления подложка механически разрушилась. На рисунке 22 представлено поперечное сечение подложки после восстановления.

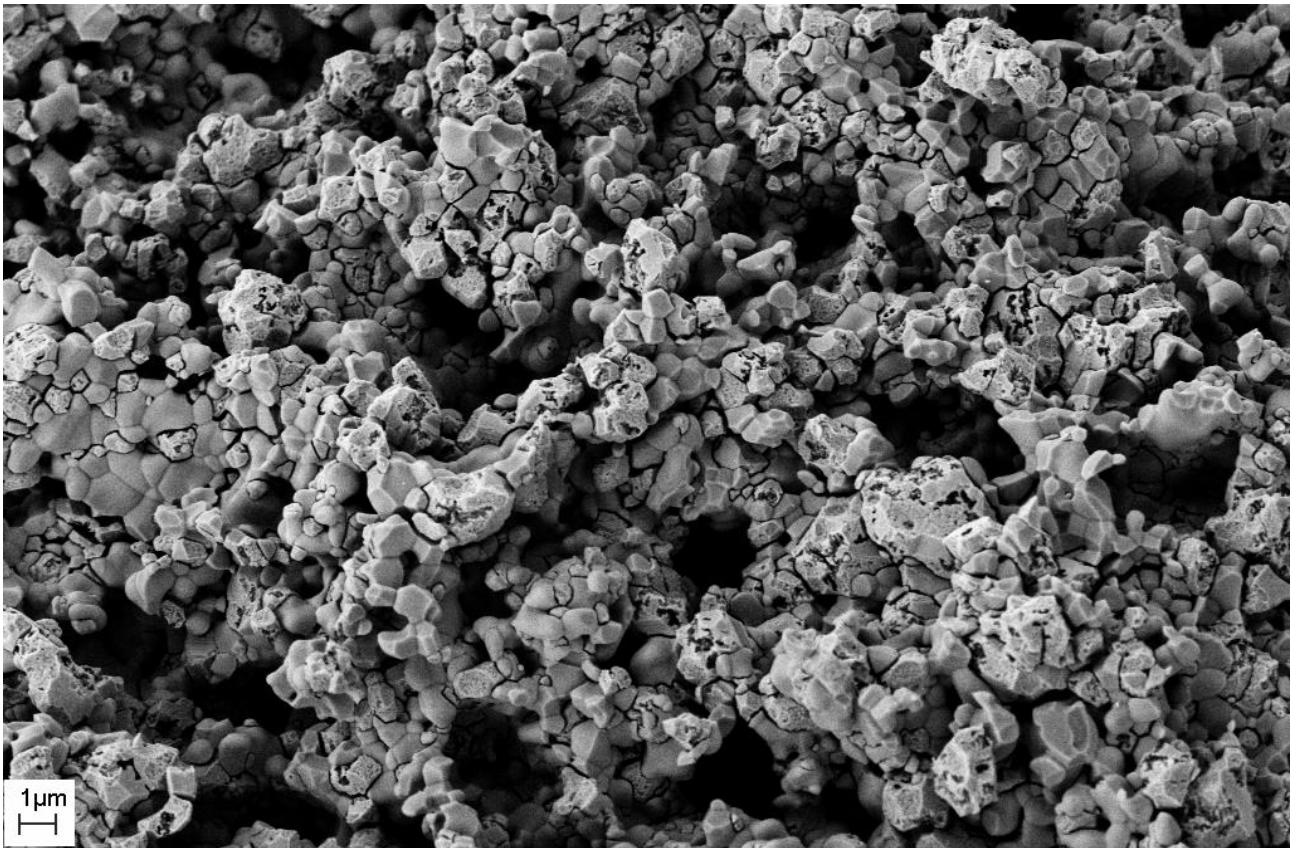


Рисунок 22 – СЭМ-изображение поперечного сечения токосъемного слоя анодной пластины после восстановления.

Даже без фазового контраста можно легко различить зерна электролита и электронного проводника. Зерна Ni/NiO неровные, имеют на поверхности поры. Зерна 8YSZ гладкие, имеют относительно хороший контакт между собой.

Видно, что зерна 8YSZ и NiO соразмерны, а крупные поры, образованные порообразователем, имеют размер, превосходящий размер зерен. Контакт между зернами Ni/NiO и 8YSZ местами нарушен.

Таким образом, несмотря на то, что состав композита выбран согласно литературным данным, а восстановление образца производилось мягко, механические свойства сильно деградировали при первом же восстановлении подложки ТОТЭ.

Были выдвинуты предположения о том, что проблема механической прочности после восстановления может возникать по нескольким причинам:

1. Зерна NiO и 8YSZ имеют близкий размер, структура пористая. Надежный контакт между зернами 8YSZ не формируется, поскольку крупные зерна NiO этому препятствуют.
2. Известно, что восстановление NiO до металлического Ni происходит с уменьшением объема зерна, что приводит к появлению в структуре дополнительной пористости, которая может привести к критическому уменьшению плотности точек контакта зерен в структуре, что приводит к её разрушению.

В данной работе предложен новый подход к изготовлению композитного материала на основе 8YSZ/NiO с целью минимизировать механические напряжения и деформацию анодных пластин в процессе работы ТОТЭ, сохранить прочность структуры после восстановления NiO до Ni в подложке.

Поскольку в подложке необходимо преобладание фазы электронного проводника, что подробно описано в разделе 2.1.1, необходимо сохранить соотношение фаз в токосъемном слое подложки 60 NiO/40 8YSZ (об.%). Также важно сохранить пористость в спеченной подложке для минимизации диффузионного сопротивления анода.

Таким образом, для улучшения механической прочности пластин было решено провести оптимизацию микроструктуры композита. В таблице 3 представлены подробности изготовления образцов. Оптимизация, по большей части, заключалась в предварительной подготовке исходных порошков, то есть в приготовлении композита.

Основная идея состояла в создании подложек, в которых каркас сформирован достаточно крупными зернами электролита, при этом зерна электронного проводника (никеля) на порядок меньше по размеру и преимущественно занимают свободный объем между зернами электролита.

Такой подход к изготовлению анодных подложек позволит получить структуру, в которой каркас обеспечивается зернами диоксида циркония, а зерна никеля даже при множественных окислительно-восстановительных

циклированиях не влияют на прочность композита и свободно изменяют свой объем.

Для получения композита, состоящего из NiO и 8YSZ с несоизмерными размерами зерен, использовался в том числе метод получения мелкодисперсного оксида никеля из соли.

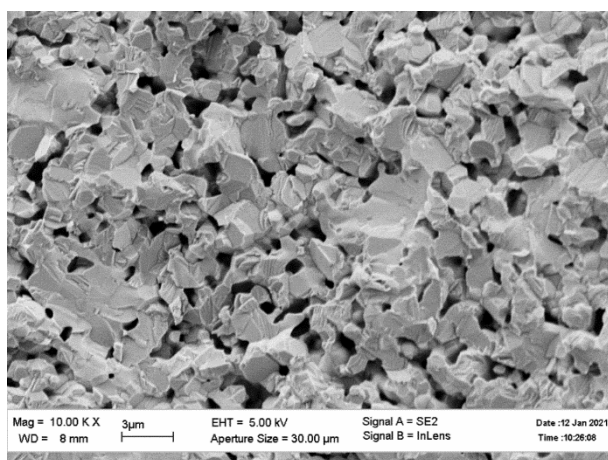
Таблица 3. Технологические решения по оптимизации микроструктуры анодных подложек.

№	Порошок анионного проводника	Прекурсор электронного проводника	Помол исходных порошков	Диаметр мелющих тел	Порообразователь
Образец 1	8YSZ, сферические агломераты	50%-раствор NiSO ₄	нет		нет
Образец 2	8YSZ, агломерированный	50%-раствор NiSO ₄	нет		нет
Образец 3	8YSZ, сферические агломераты	NiO, агломерированный	да	10 мм	10 мас. % рисового крахмала
Образец 4	8YSZ, агломерированный	NiO, агломерированный	да	1 мм	нет
Образец 5	8YSZ, агломерированный	NiO, агломерированный	да	10 мм	10 мас. % рисового крахмала, предварительно перемолотого 10 мм шарами
Образец 6	8YSZ, агломерированный	NiO, агломерированный	да	10 мм	10 мас. % активированного угля, предварительно перемолотого 10 мм шарами
Образец 7	8YSZ, агломерированный	50%-раствор NiSO ₄	нет		10 мас. % рисового крахмала
Образец 8	8YSZ, сферические агломераты	50%-раствор NiSO ₄	нет		10 мас. % рисового крахмала

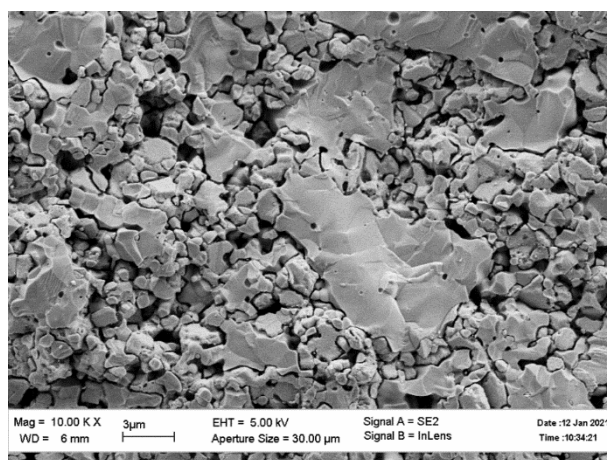
Композиты, которые изготавливались с использованием водного раствора соли никеля (Образцы 1,2,7,8), готовились следующим образом: сначала производилось перемешивание исходных порошков в необходимой пропорции в планетарной мельнице с использованием мелющих тел. После перемешивания была произведена прокатка смеси при температуре 1000 °С. Далее с этими композитами была приготовлена суспензия для литья.

В композитах, содержащих NiO (Образцы 3-6), был либо проведен дополнительный мокрый помол NiO мелющими телами различного диаметра, либо был проведен дополнительный помол порообразователя. После получения композита было произведено приготовление суспензии для литья.

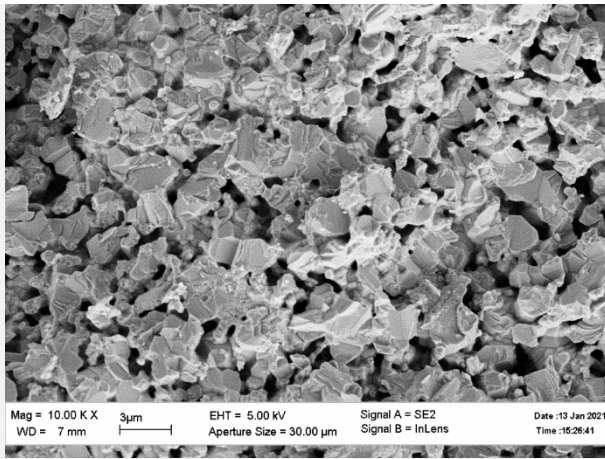
Все полученные пластины были сначала спечены при температуре 1350 °С, а затем восстановлены в атмосфере водорода. СЭМ-изображение поперечного сечения пластин до/после восстановления представлены на рисунке 23.



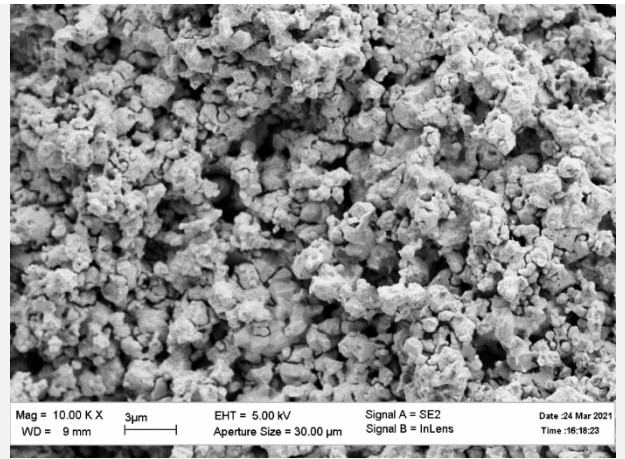
а



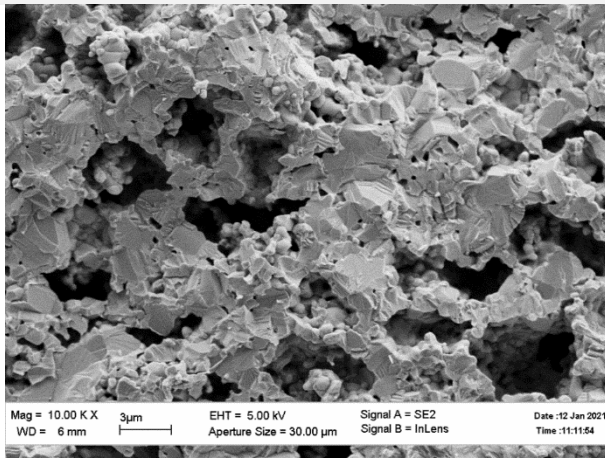
б



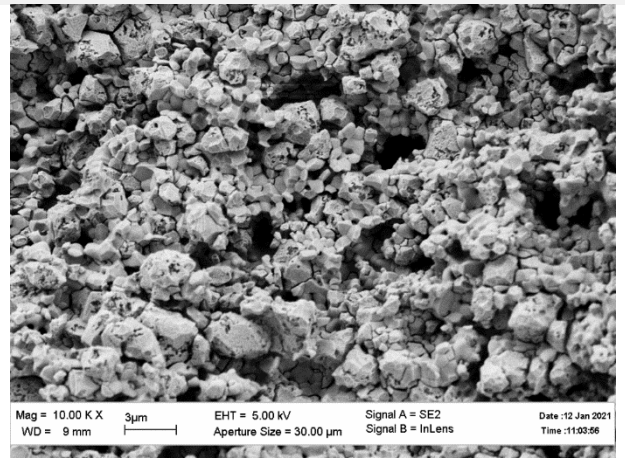
В



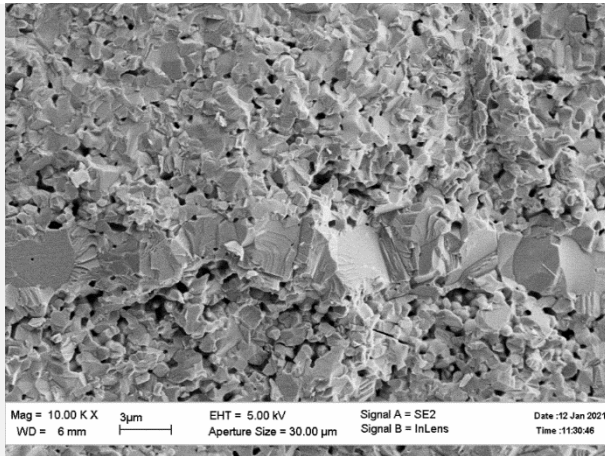
Г



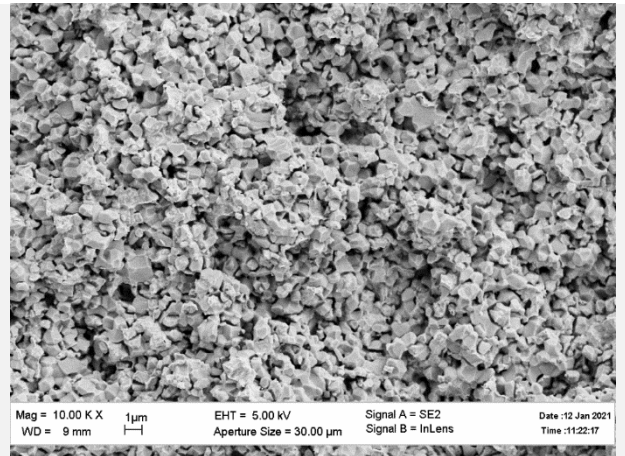
Д



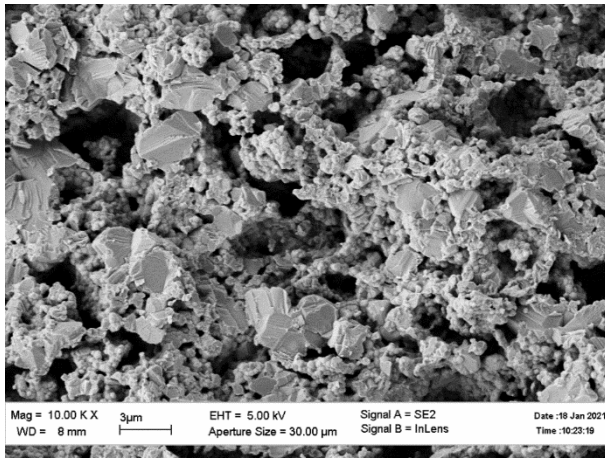
е



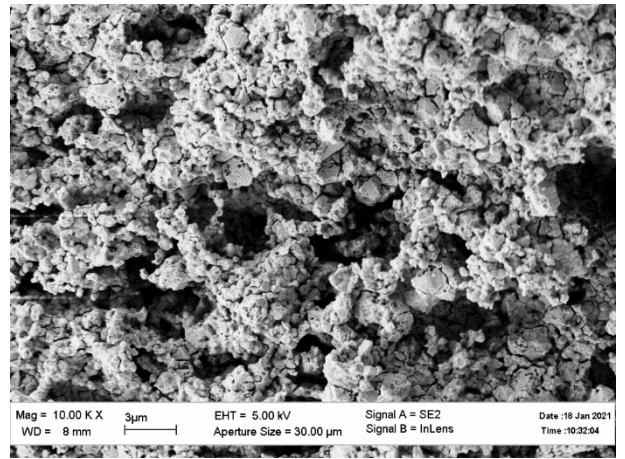
Ж



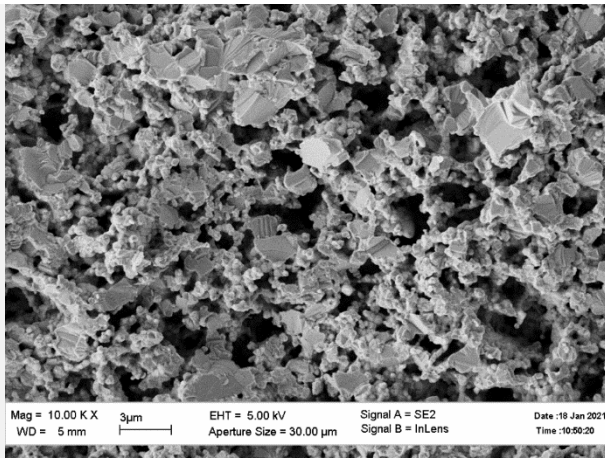
З



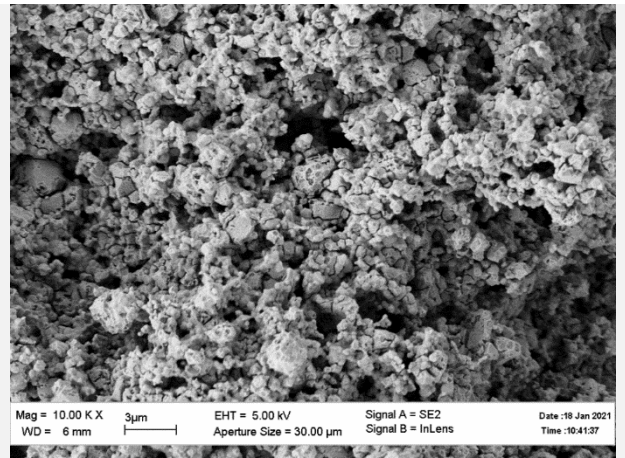
И



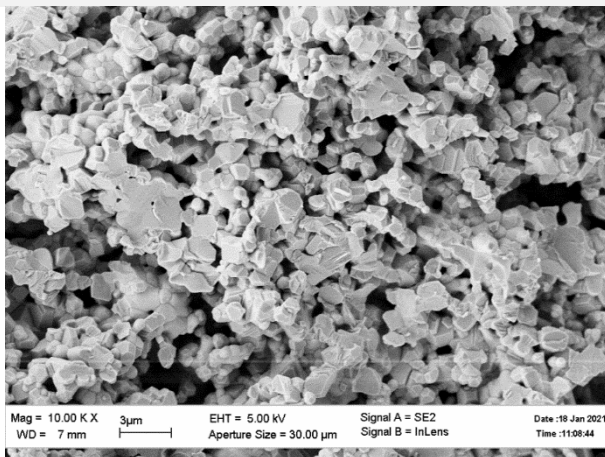
К



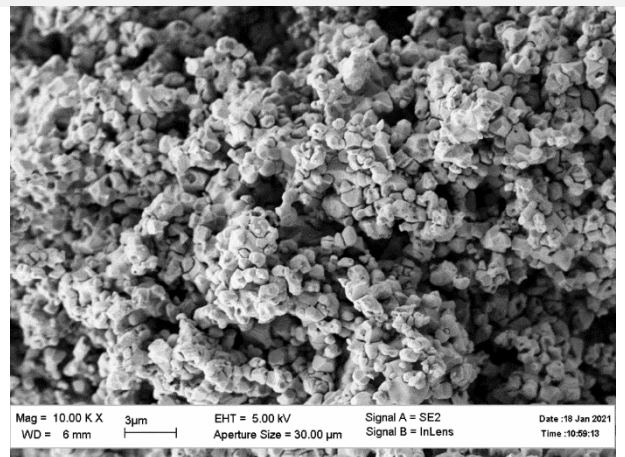
Л



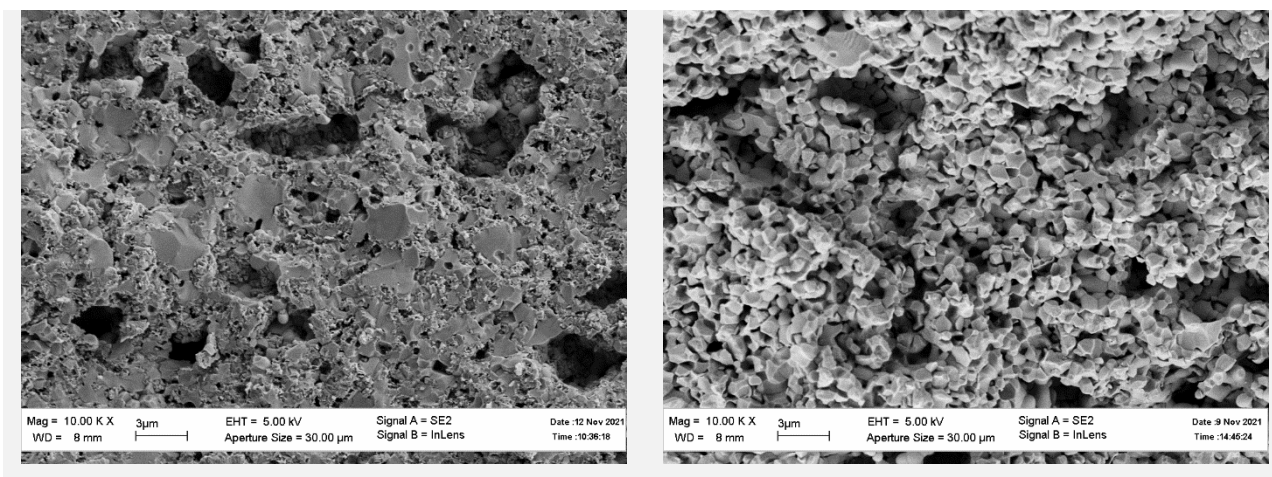
М



Н



О



п

р

Рисунок 23 – СЭМ-изображения поперечного сечения токосъемного слоя пластин (образцы 1-8) до (а, в, д, ж, и, л, н) и после (б, г, е, з, к, м, о) восстановления, соответственно.

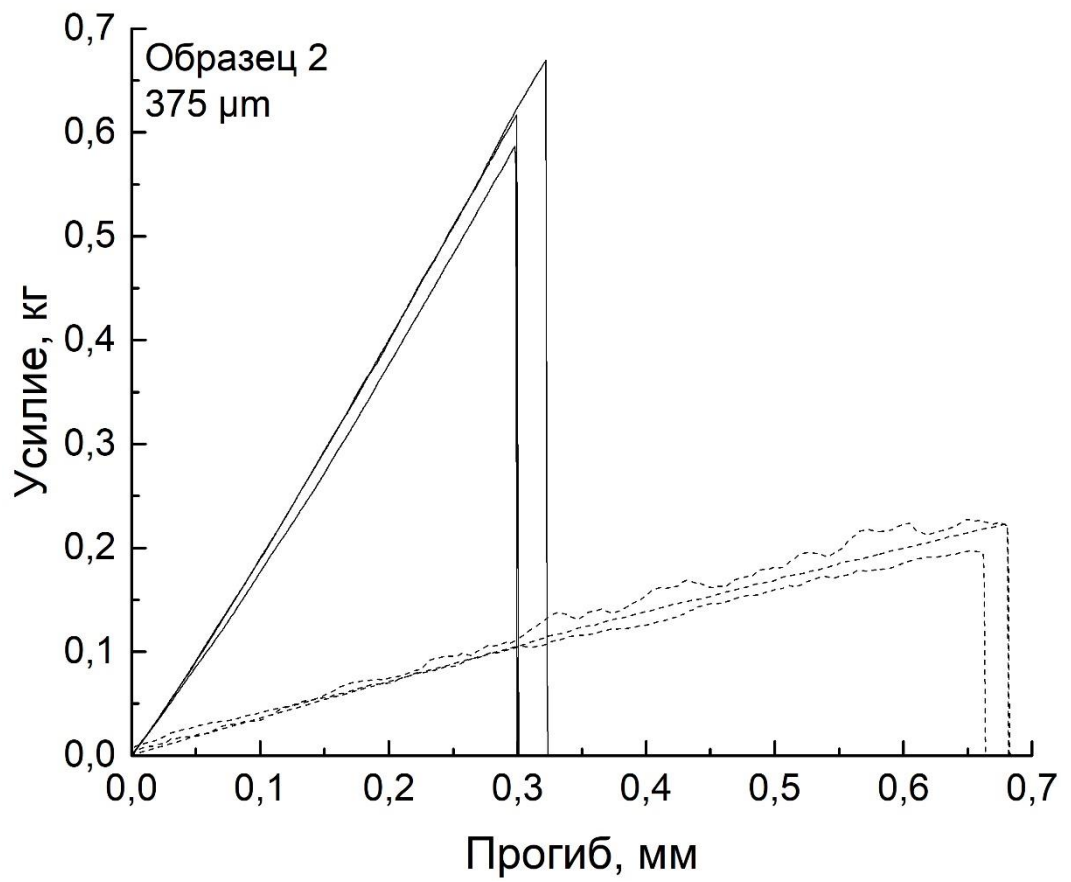
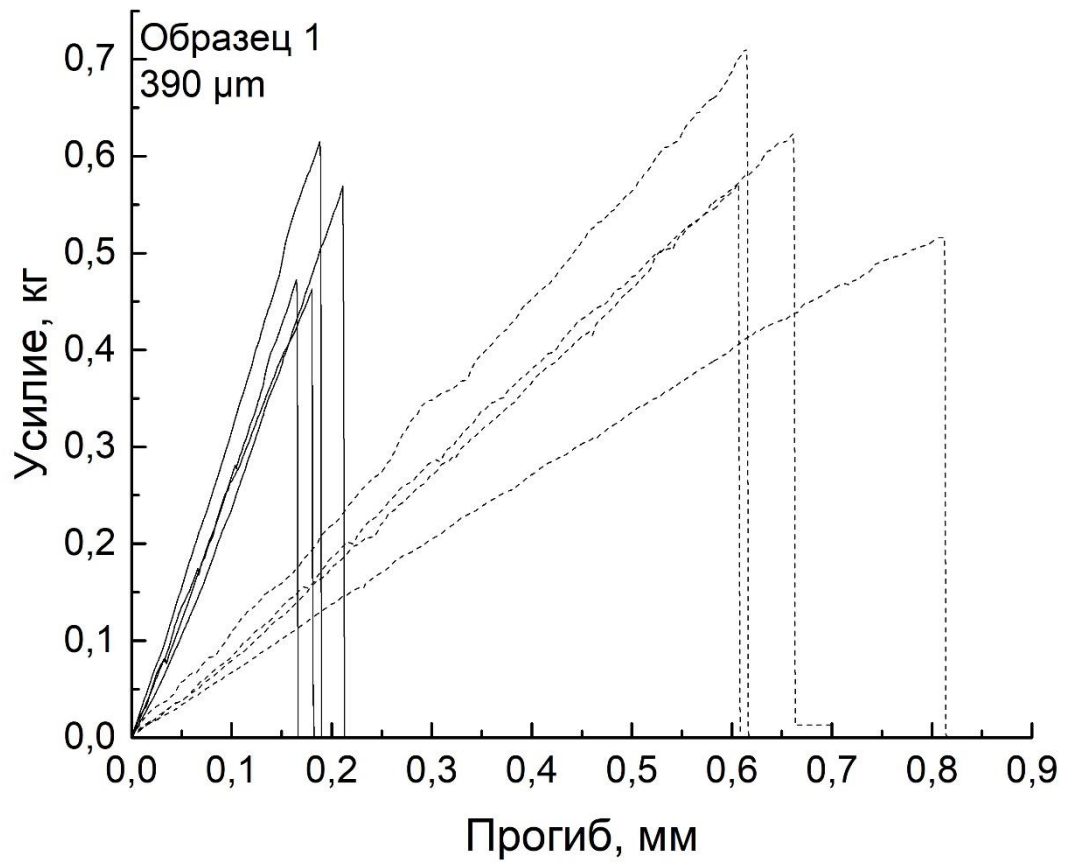
На снимках «после восстановления» хорошо видна структура подложек. Зерна никеля после восстановления имеют «вмятины», они не такие гладкие, как зерна циркония. Видно, что у Образца 3 зерна NiO имеют размер около 3 мкм, все остальные образцы состоят из субмикронных зерен NiO. У Образцов 1, 5, 6 и 8 две фазы имеют очень четкие различия – субмикронные мелкие зерна никеля и 3-5 мкм зерна 8YSZ. Несмотря на то, что Образец 2 был изготовлен таким же образом, как Образец 1, в структуре заметны существенные различия, и причиной являются исходные различия морфологии порошка электролита. Именно использование глобулированного порошка (Образец 3) позволило получить каркас из крупных зерен диоксида циркония.

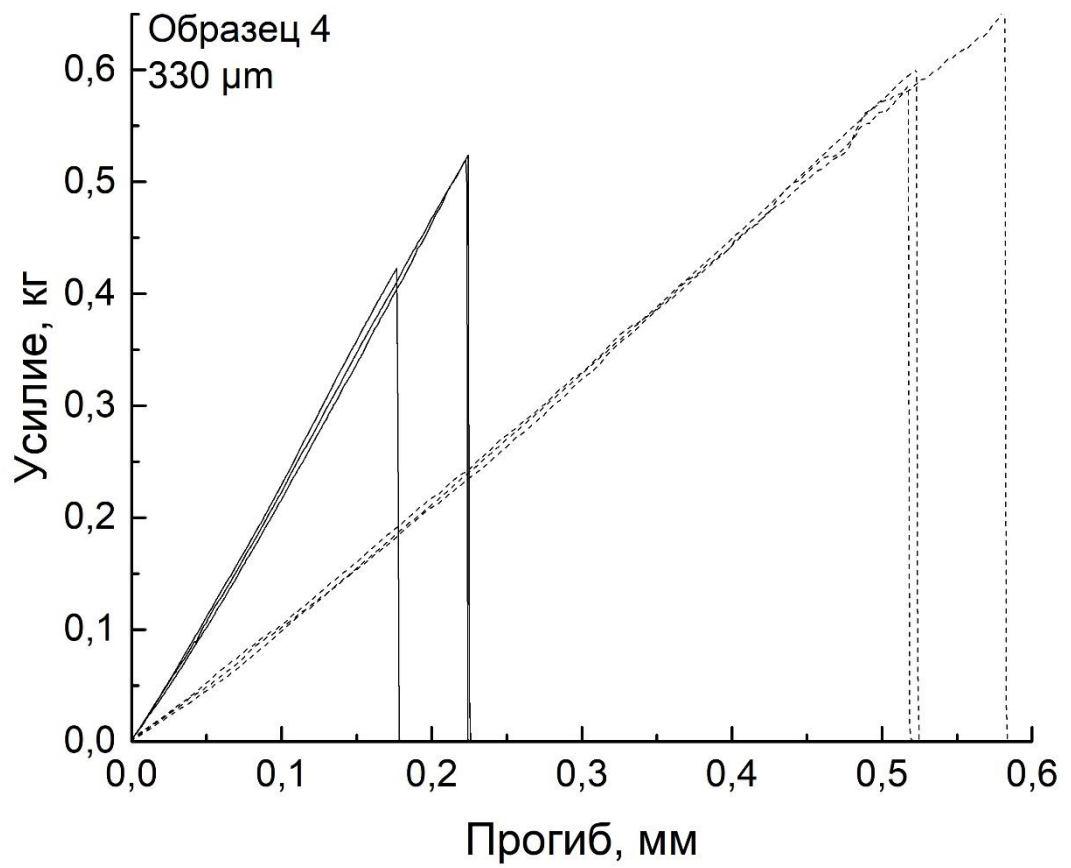
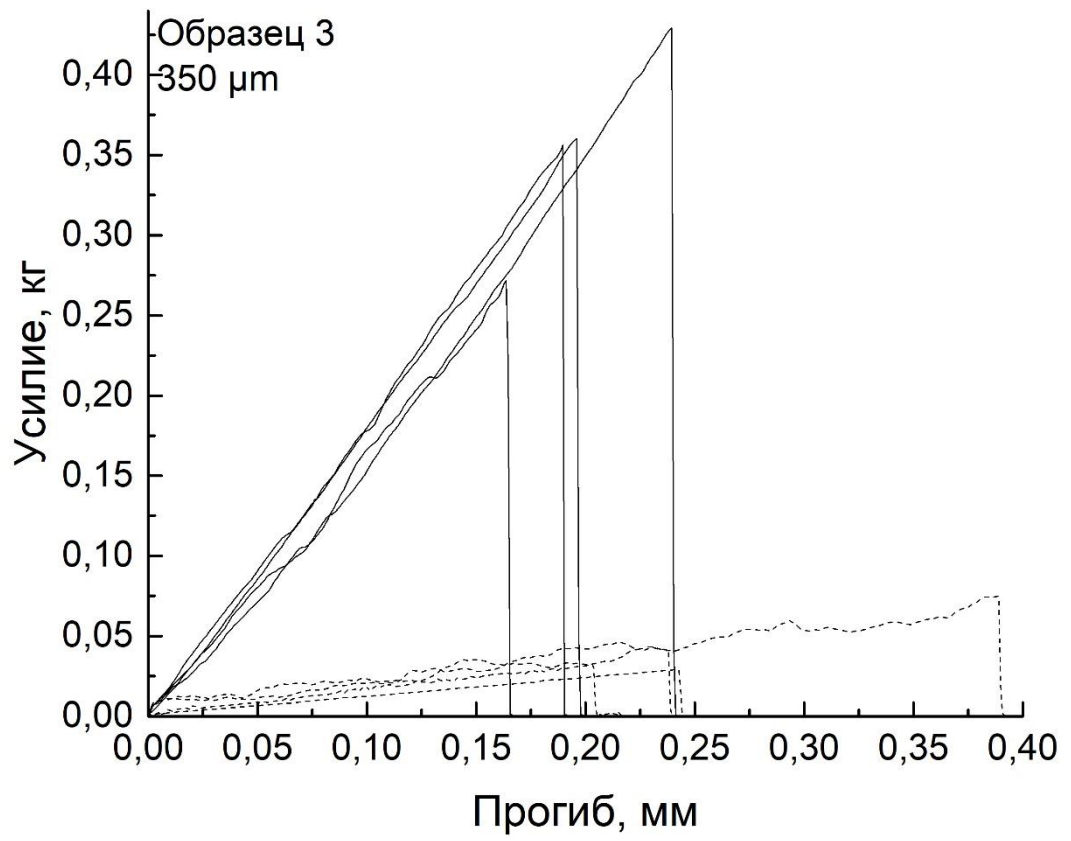
У Образца 4 «мелкой зернистости» зерен оксида никеля пытались добиться с помощью предварительного перемола порошка NiO в планетарной мельнице мелющими телами малого диаметра (1 мм). По структуре видно, что зерна действительно получились субмикронного размера, но использование неагломерированного диоксида циркония с размером зерна около 1 мкм не позволило получить структуру с каркасом из диоксида циркония. Судя по виду структуры после восстановления (рисунок 23з), зерна обоих сортов равномерно

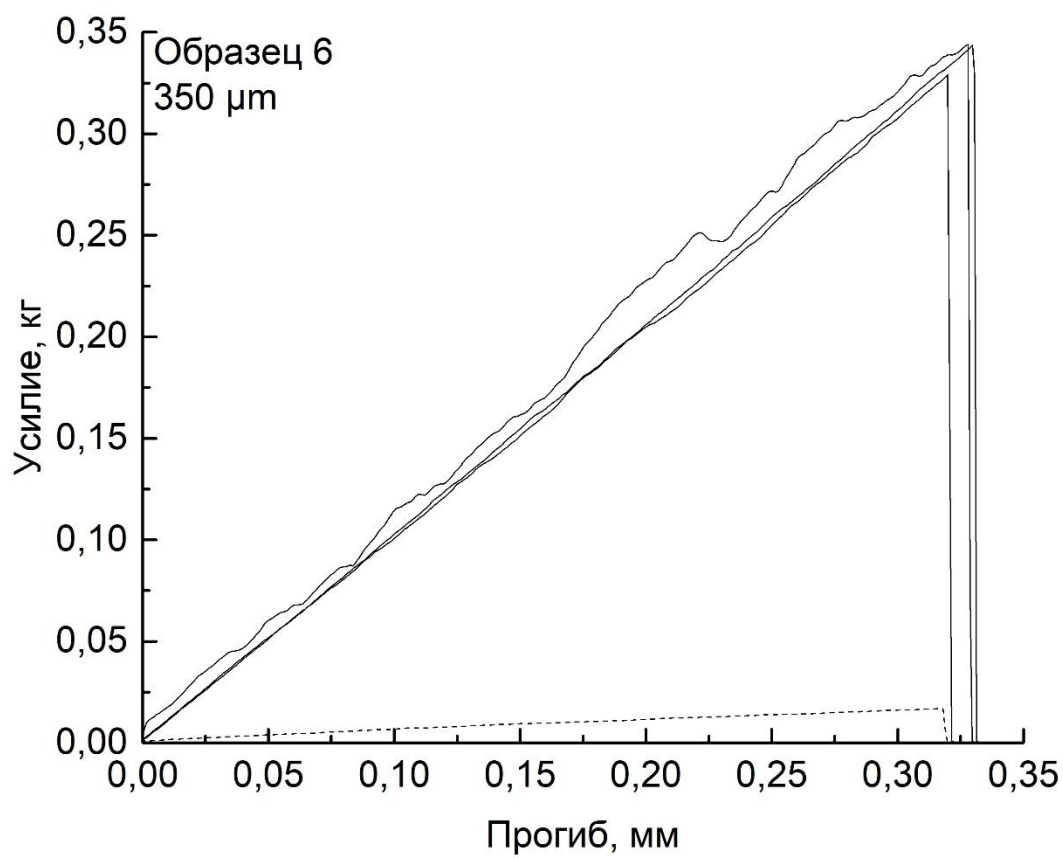
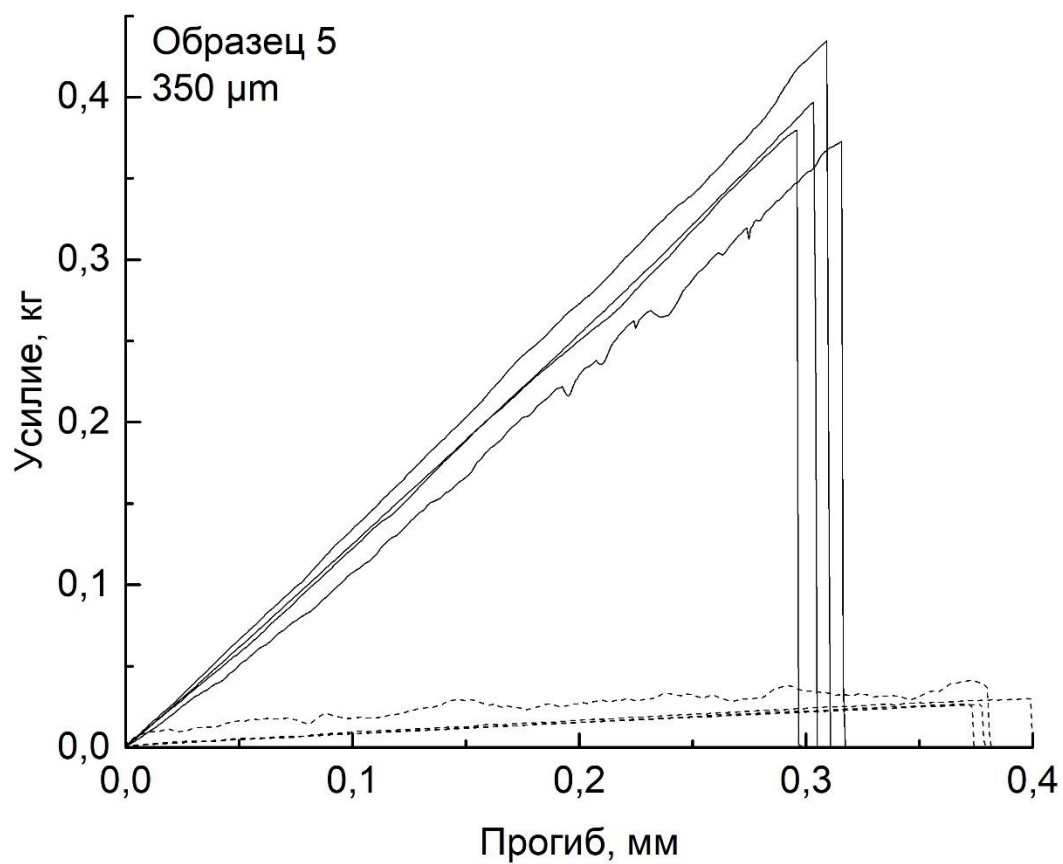
распределены по всему объему таким образом, что наличие механической прочности обеспечивается контактом между ними. При этом открытой пористости в такой структуре категорически не хватает для хорошей работы электрода.

У Образцов 5 и 6 была предпринята попытка измельчить порообразователь с тем, чтобы поры в спеченной структуре были меньшего размера и не оказывали существенного влияния на механические свойства подложек. Видно, что в случае использования крахмала (рисунок 23и) не удалось таким образом добиться уменьшения размера пор, а в случае использования угля (рисунок 23л) размер пор получился меньше, но не существенно.

Проведения механических испытаний пластин до/после восстановления проводилось на 3х и более пластинах каждого образца. Нагрузочные кривые представлены рисунке 24.







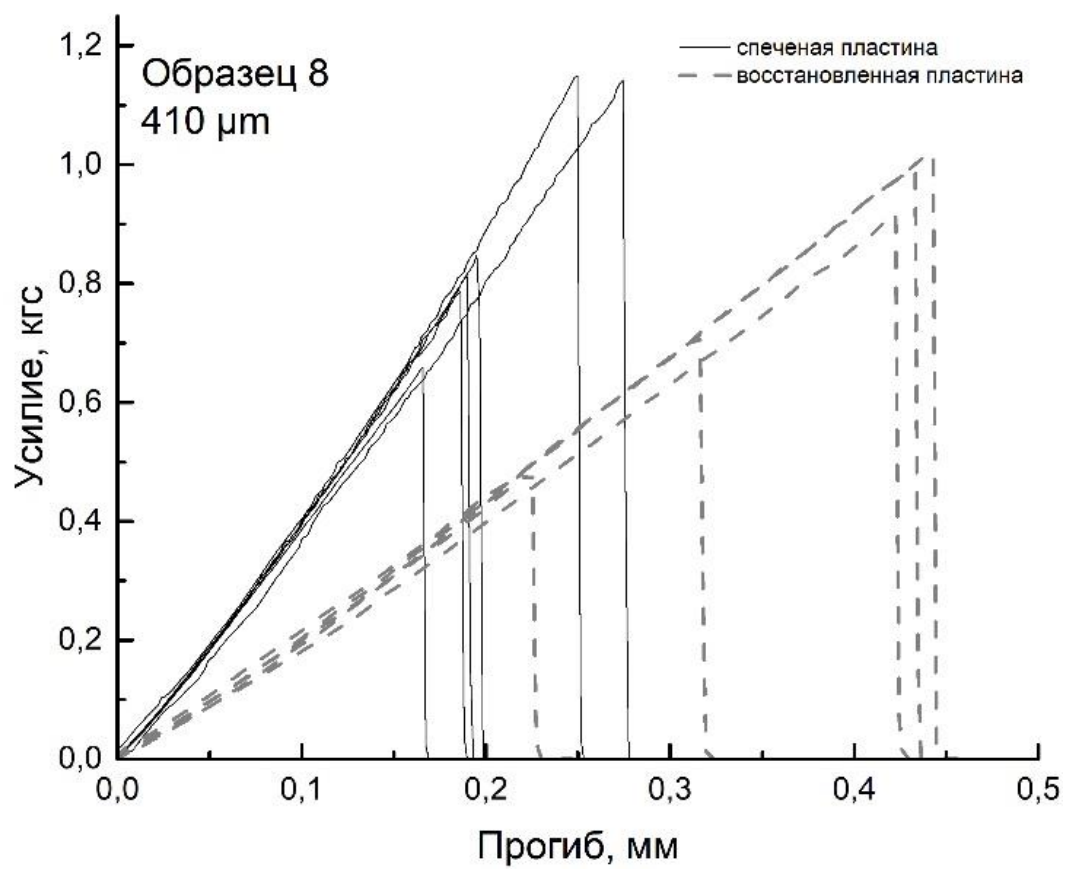
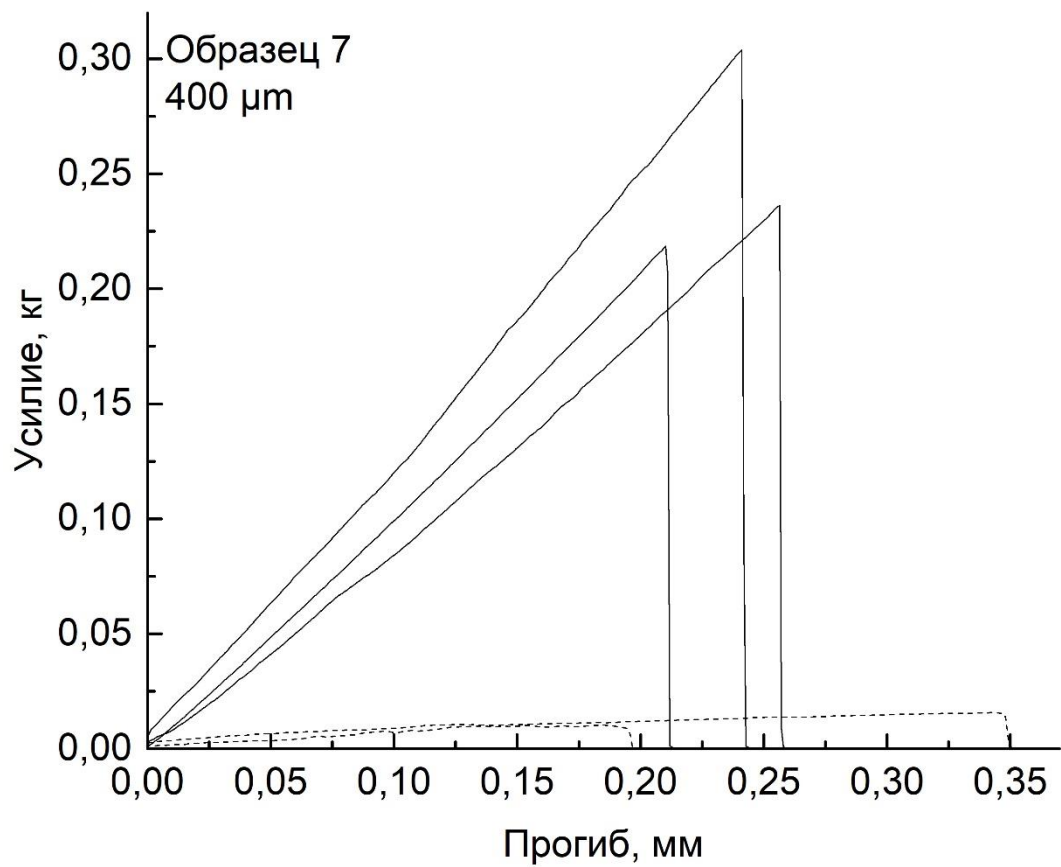


Рисунок 24 – Результаты механических испытаний Образцов 1-8 до (сплошная кривая) и после (пунктирная кривая) восстановления.

Улучшение механических характеристик в Образце 4 объясняется отсутствием порообразователя и качественной подготовкой композитного материала – тщательным перемолом порошка 8YSZ.

Сохранение механических характеристик после восстановления наблюдается в тех пластинах, в которых наблюдается существенная разница размера зерна NiO и 8YSZ (Образцы 1, 8). Примечательно, что созданная введением порообразователя дополнительная пористость в структуре Образца 8 несущественно повлияла на механические свойства: предельные нагрузки не существенно снизились, при этом немного улучшилась гибкость пластин.

Во всех трех случаях удалось добиться получения каркаса из 8YSZ электролита, не прибегая к увеличению доли электролита в композитном материале.

Таким образом, использование соли никеля при подготовке композитного материала привело к получению структуры с развитым каркасом из зерен 8YSZ, который не разрушается при изменении объема зерен NiO/Ni даже в пористых структурах.

Несмотря на свою простоту, данный прием не встречается в литературе. В работе был проведен патентный поиск с целью изучить решения, применяемые для изготовления механически стабильных анодных подложек. В большей части патентов делается упор на метод изготовления [81-83]. Если подложки изготавливаются методом пленочного литья, то в патентах предложены различные композиции с целью получения бездефектной сырой пленки, а также предложены варианты изготовления сырых полуэлементов с применением методики ламинирования или последовательного литья [82].

В патенте [84] представлен метод улучшения механической прочности анодных подложек путем оптимизации микроструктуры токосъемного анодного слоя. Предложено упрочнить структуру за счет использования металлической никелевой сетки, которая заливается суспензией на водной основе, содержащей композит. Таким образом, после спекания структура упрочнена металлическим каркасом.

Что касается коммерчески доступных анодных подложек, то существует несколько массовых производителей: SOFCMAN (Китай), KCeraCell Co Ltd. (Республика Корея) и другие. Патентов по изготовлению анодной подложки компании SOFCMAN найти не удалось.

KCeraCell Co Ltd. зарегистрировал патент на метод изготовления анодной подложки в 2011 году [88]. Основной упор в патенте сделан именно на способ обеспечения механической стабильности системы. Изготовление подложки осуществляется методом литья на движущуюся ленту, при этом помимо основных слоев – токосъемного и функционального – создаются армирующие слои, которые расположены с двух сторон от токосъемного слоя. Они представляют собой ячеистую структуру – каркас из материала электролита, которая заполнена проводящим анодным материалом. При этом материал электролита в данном случае выбирается из твердых растворов на основе частично-стабилизированного диоксида циркония, который отличается высокими прочностными характеристиками [86-87]. Схема такого элемента изображена на рисунке 25. При этом в Патенте [85] не раскрывается способ подготовки композитного материала.

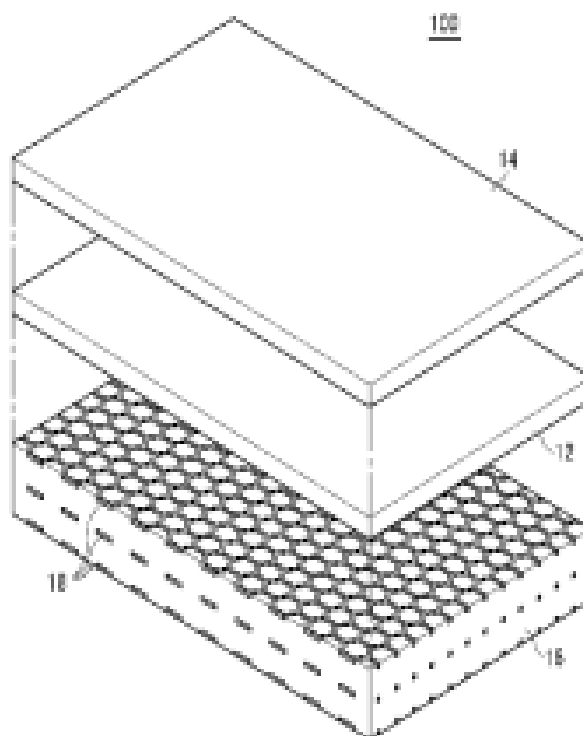


Рисунок 25 – схема анод-поддерживающего полуэлемента [85].

3.1.2 Оптимизация состава суспензии на основе органических растворителей

Как было сказано в разделе 3.1.1, основная часть Патентов и большая часть работ направлена на оптимизацию суспензии для литья на движущуюся ленту. Это объясняется тем, что от выбора исходных материалов и подхода к изготовлению зависит состав суспензии: например, при использовании субмикронных порошков необходимо увеличенное содержание диспергатора, растворителей в суспензии. При создании подложек большой площади могут появляться проблемы с деламацией, напряженностью, дефектностью пластин.

Суспензии для литья помимо композитного материала содержали растворители, диспергатор, связующее и пластификаторы.

Растворитель для органической фазы требуется только на начальной стадии процесса изготовления листового керамического материала. Растворитель позволяет быстрее смешать компоненты органической фазы, получить органическую фазу нужной вязкости для более полной гомогенизации

с керметным порошком, придать суспензии текучесть, что делает возможным формирование листового материала.

Использование нескольких растворителей в составе суспензии дает множество преимуществ. Основными являются повышенная способность к растворению органических компонентов суспензии, контроль скорости сушки, реологический контроль, низкая стоимость и безопасность.

Для суспензии на основе керметной смеси была выбрана смесь растворителей метилэтилкетон-изопропиловый спирт. Метилэтилкетон имеет высокую скорость испарения, что повышает производительность процесса сушки. Также метилэтилкетон влияет на поведение суспензии в процессе литья. Использование метилэтилкетона определяет такое свойство суспензии, как псевдопластичность – уменьшение вязкости при приложении напряжения. Это позволяет суспензии равномерно растекаться по всей ширине несущей пленки при прохождении под ракельным ножом за счет уменьшения вязкости и в то же время оставаться неподвижной, находясь на несущей ленте до высыхания.

Использование изопропилового спирта как второго растворителя позволяет замедлить процесс испарения, задерживая образование трещин и обедненных растворителем областей ленты и, тем самым, повышая ее однородность.

Диспергатор выполняет ряд функций:

1. разделение частиц;
2. повышение содержания твердой фазы в суспензии;
3. уменьшение количества растворителя с целью сокращения времени сушки ленты и уменьшения усадки;
4. простота удаления при нагревании.

Рыбий жир (menhaden fish oil) – самый распространенный диспергатор для суспензий на органической основе, используемых при пленочном литье. Он позволяет связать частицы порошка и органического связующего посредством липофильной и гидрофильной групп, предотвращая их агрегацию.

Связующее служит для получения сырой керамической ленты. Оно образует сетку, которая соединяет все компоненты системы на время технологического процесса. Также можно сказать, что сырая керамическая лента — это полимерная матрица с большим количеством керамического порошка, равномерно распределенного по всему объему.

Связующее придает керамической ленте гибкость, прочность, пластичность, гладкость, твердость. Количество связующего компонента должно находиться в определенных пределах, поскольку это влияет на качество керамики (наличие пор, температурная кривая удаления связки, геометрические размеры изделия).

Выбор связующего компонента зависит от состава суспензии (растворитель, керамический материал), температурного режима удаления связки, размера исходных частиц порошка. ПВБ (поливинилбутираль) широко известен как связующее для пленочного литья.

Пластификатор используется для получения гибкой ленты, это достигается за счет того, что пластификатор окружает молекулы полимера-связующего и удерживает их на расстоянии, причём это расстояние может изменяться в определённых пределах.

Пластификатор должен соответствовать следующим требованиям: совместимость со связующим; высокая температура кипения и низкое давление пара; эффективность придания пластичности; химическая и термическая стабильность; придание пластичности при низких температурах [88].

В качестве пластификаторов были выбраны Santisizer (основное вещество – дибутилфталат) и полиэтиленгликоль ПЭГ-2000. Пластификаторы этих типов используются для размягчения полимерных цепей связующего, позволяя им растягиваться или отклоняться под действием приложенной силы [88].

В таблице 4 представлены составы суспензий для изготовления токосъемного и функционального слоев анодной подложки.

Таблица 4. Составы суспензий для токосъемного и функционального слоев анодной подложки.

Наименование компонента	Токосъемный слой			Функциональный слой, г
	Состав 1, г	Состав 2, г	Состав 3, г	
Смесь NiO/8YSZ	65,15	64,6	63,6	63,1
Крахмал	5	5	5	-
Метилэтилкетон	16,3	16,3	16,6	17
Изопропиловый спирт	8,15	8,12	7,82	7,9
Рыбий жир	0,98	0,98	0,98	1
ПЭГ-2000	2,6	2,8	3,1	2,9
Santisizer (дибутилфталат)	2,6	2,8	3,1	3,2
Поливинилбутираль	4,22	4,4	4,8	4,9
Мелющие тела	145	145	145	1: 2,2
Качество ленты при режиме литья: высота ножа над несущей пленкой 570 мкм, скорость движения ленты 0,4 м/с, T=20 °C	Трещины в ленте	Трещины в ленте	удовл.	удовл.

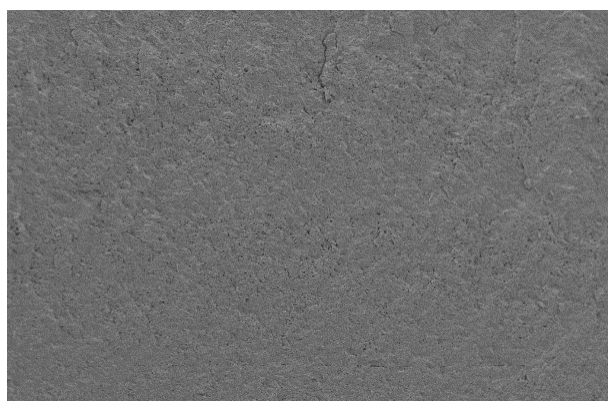
Как видно из таблицы 4, лента токосъемного слоя удовлетворительного качества была получена при увеличении содержания пластификаторов и связующего на 0,5 % от их первоначального количества.

Что касается суспензии для изготовления функционального слоя, в ней была повышена концентрация органических компонентов намеренно, чтобы уменьшить содержание композита в сырой ленте. Это сделано из следующих соображений.

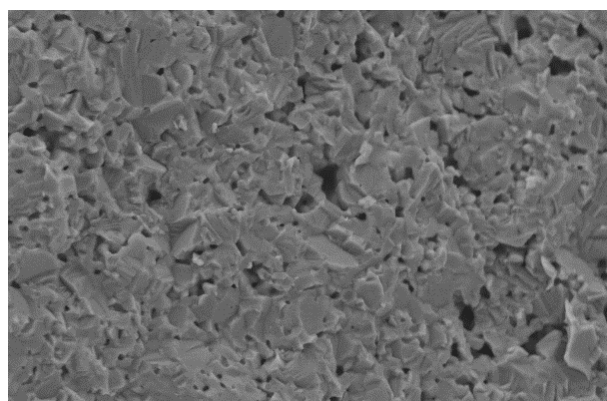
Известно, что при спекании многослойных структур могут возникать различные дефекты, в том числе деламация, связанные с тем, что составы слоев и, следовательно, их КТР могут отличаться, а также различная загрузка твердого вещества в разных слоях может приводить к деформациям в процессе выгорания органики из многослойной структуры. В нашем случае ленты

токосъемного слоя помимо основных органических компонентов имеют в своем составе крахмал, который является порообразователем и выгорает, как и остальные органические составляющие ленты. Повышение содержания связующего и пластификаторов в ленте функционального слоя необходимо для уменьшения разницы в количестве органических компонентов в толстом токосъемном и тонком функциональном слоях многослойной структуры.

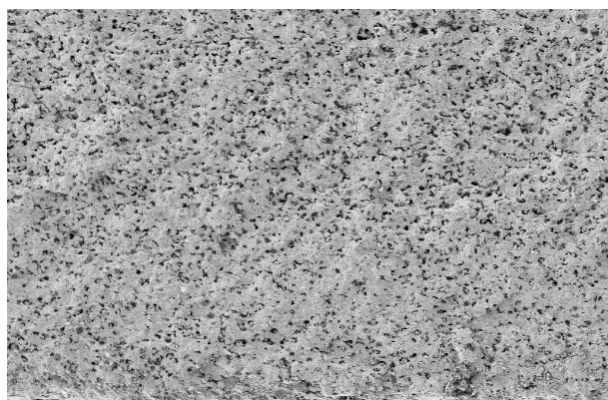
Количество крахмала в ленте токосъемного слоя было выбрано следующим образом. Были изготовлены ленты с содержанием крахмала 0, 10 и 20 мас. % от массы композита. Обжиг полученных пластин проводился при температуре выдержки 1350 °С в течение четырех часов. Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения полученных пластин изображено на рисунке 26.



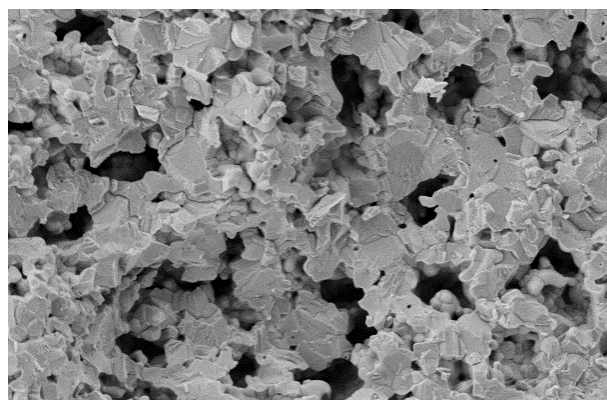
а



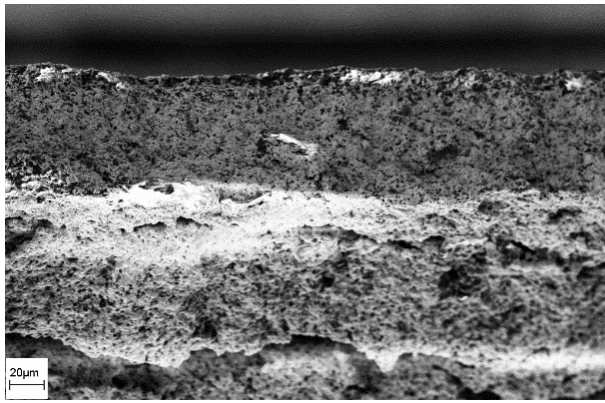
б



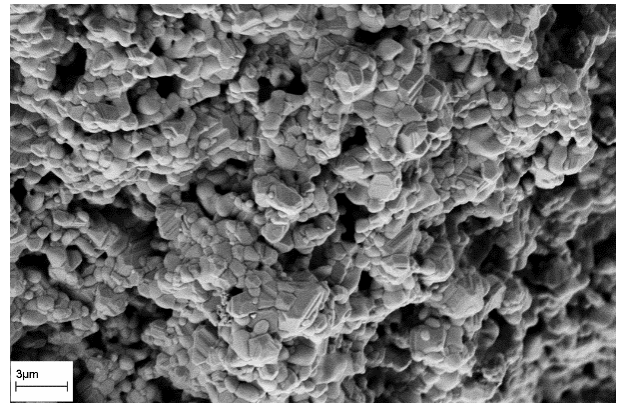
в



г



д



е

Рисунок 26 – СЭМ-изображения поперечного сечения токосъемного слоя анодных подложек, изготовленных (а, б) без порообразователя, (в, г) с 10 мас. % порообразователя, (д, е) с 20 мас. % порообразователя при различных увеличениях.

Видно, что содержание крахмала 20 мас. % от массы композита в сырой ленте после обжига приводит к микродефектам в пластине – расслоениям, сквозным порам. Структура, изготовленная с использованием 10 мас. % крахмала от массы композита, имела развитую пористость с размером пор 1-2 мкм. Кажущаяся плотность в пластинах, полученных с использованием 10 мас. % крахмала, составила около 25-30 %. Поскольку в процессе работы оксид никеля в анодной подложке восстанавливается до металлического никеля с уменьшением объема, который ведет к увеличению пористости подложки (рисунок 11), такого содержания порообразователя в исходной суспензии достаточно для получения структуры с необходимой пористостью. Изображения пластин, полученных без использования порообразователя, приведены для иллюстрации необходимости использования порообразователя.

3.1.2 Оптимизация режима спекания двухслойных анодных пластин

Спекание двухслойных анодных пластин является завершающей и одной из наиболее важных стадий формирования двухслойной керамической структуры большой площади. Технологически данная операция разделяется на

два этапа: 1. выжигание органических компонентов из сырой ленты, 2. непосредственно сам процесс спекания, образование керамической структуры.

Подбор режима обжига проводился с предварительным изучением термогравиметрических (ТГ) кривых (рисунок 27), полученных при обжиге сырых пластин в термогравиметрическом (ТГ) анализаторе Setaram Setsys EVO 16. Эксперимент проводился в атмосфере воздуха естественной влажности. Нагрев до 180 °С осуществлялся со скоростью 5 °С/мин, дальнейший нагрев до 520 °С осуществлялся с меньшей скоростью – 0,5 °С/мин. Такой режим объясняется тем, что ниже температуры 180 °С изменение массы сырой ленты не ожидалось.

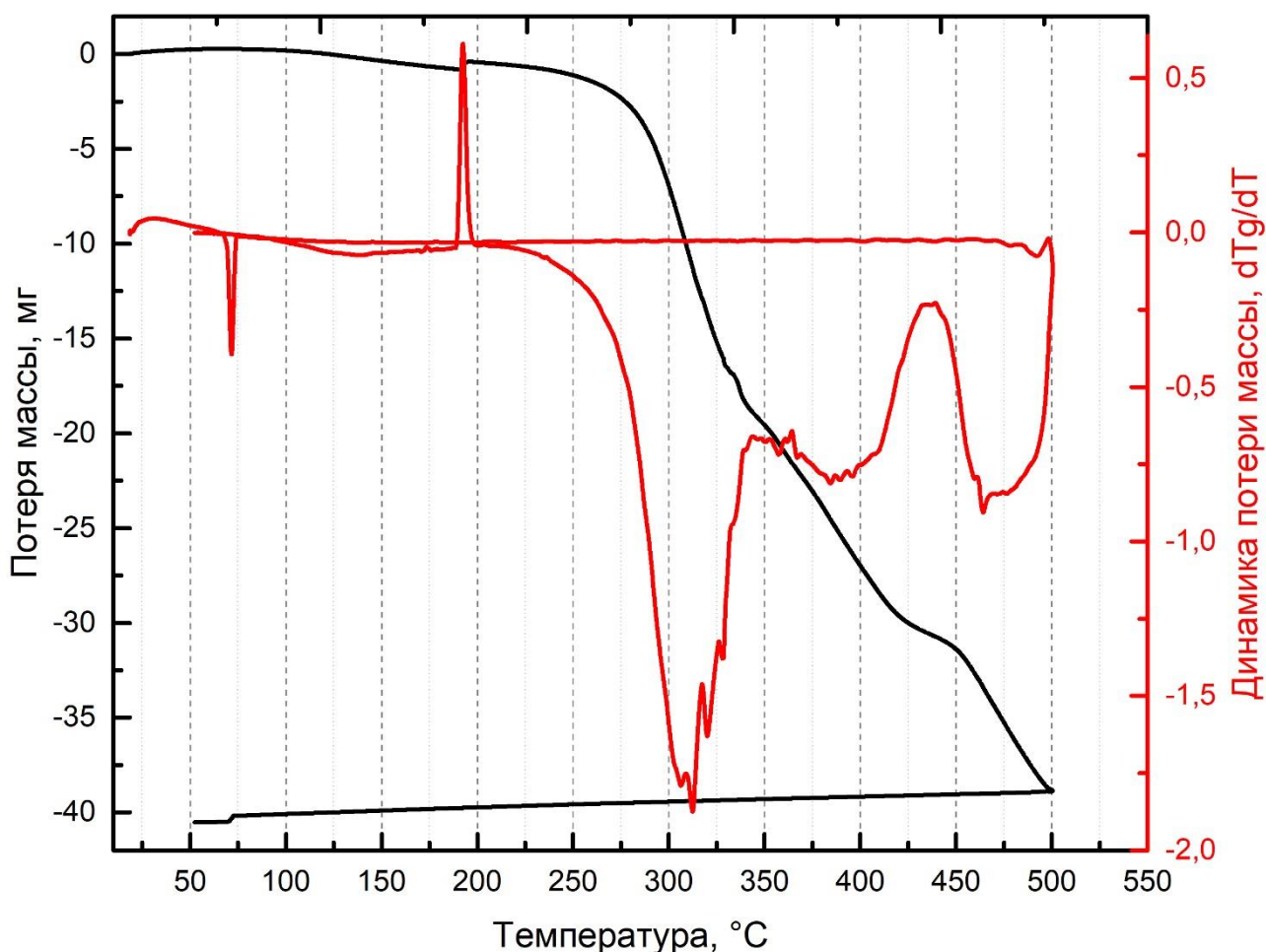


Рисунок 27 – ТГ-кривая потери массы сырой анодной подложки, содержащей порообразователь.

При нагреве до температуры около 190 °С наблюдается пик на кривой «Динамика потери массы», характеризующий поглощение воды из воздуха – на кривой «потери массы» в этом месте наблюдается незначительный набор массы. При остывании образца потеря набранной в начале эксперимента воды наблюдается при температуре 75 °С, что также сопровождается выделением тепла.

Основная потеря массы, связанная с выгоранием органики, приходится на температурный диапазон 200-500 °С. На кривой «динамика потери массы» наблюдается три диапазона выгорания различных компонентов суспензии: первый пик (310 °С) характеризует выгорание крахмала из сырой ленты, второй пик (380 °С) – выгорание связующего ПВБ, а третий – выгорание оставшихся органических компонентов (ПЭГ, дибутилфталат). Проблема заключается в том, что активное выгорание ПВБ следует сразу за активным выгоранием крахмала – это может приводить к появлению макроскопических дефектов пластин и к их разрушению. Таким образом, для получения бездефектной керамической структуры необходимо оптимизировать режим нагрева пластин во время их обжига в температурном интервале от 180 до 420°С.

Для дальнейшей оптимизации режима спекания в высокотемпературной области была изучена динамика спекаемости NiO и 8YSZ. На рисунке 28 представлен график зависимости объема образца от температуры (сплошные кривые) и динамика спекаемости порошков (пунктирные кривые) – производные спекаемости по температуре. Минимумы на производных соответствует температурам, при которых скорость спекания материала максимальна.

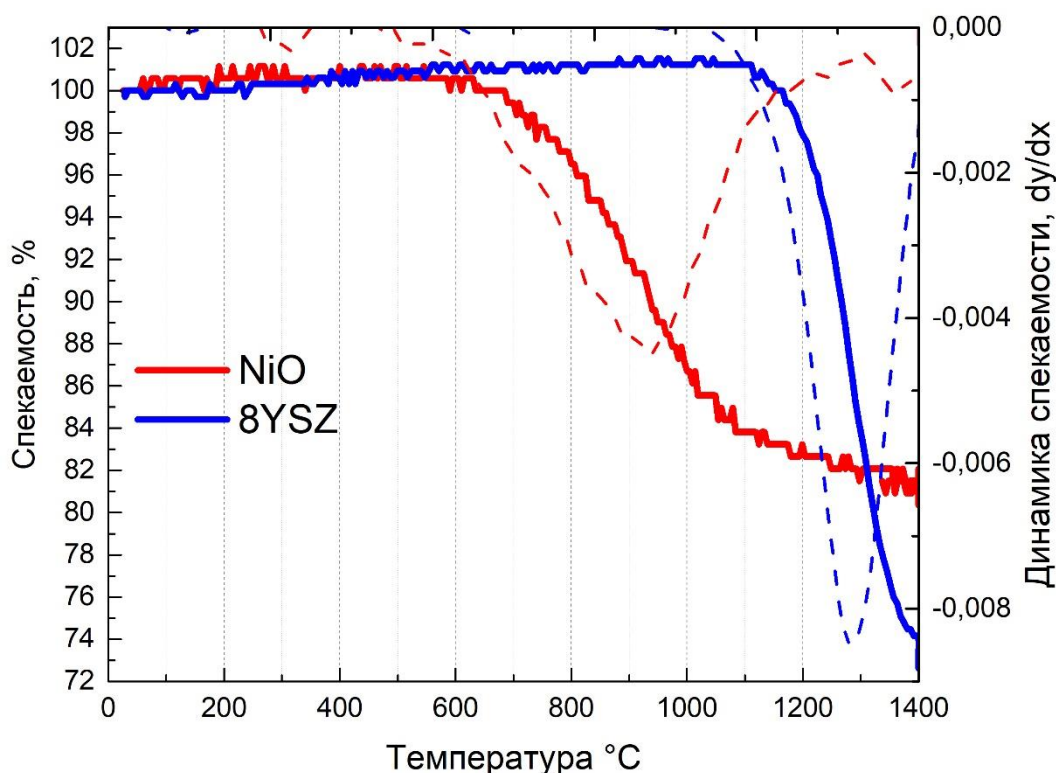
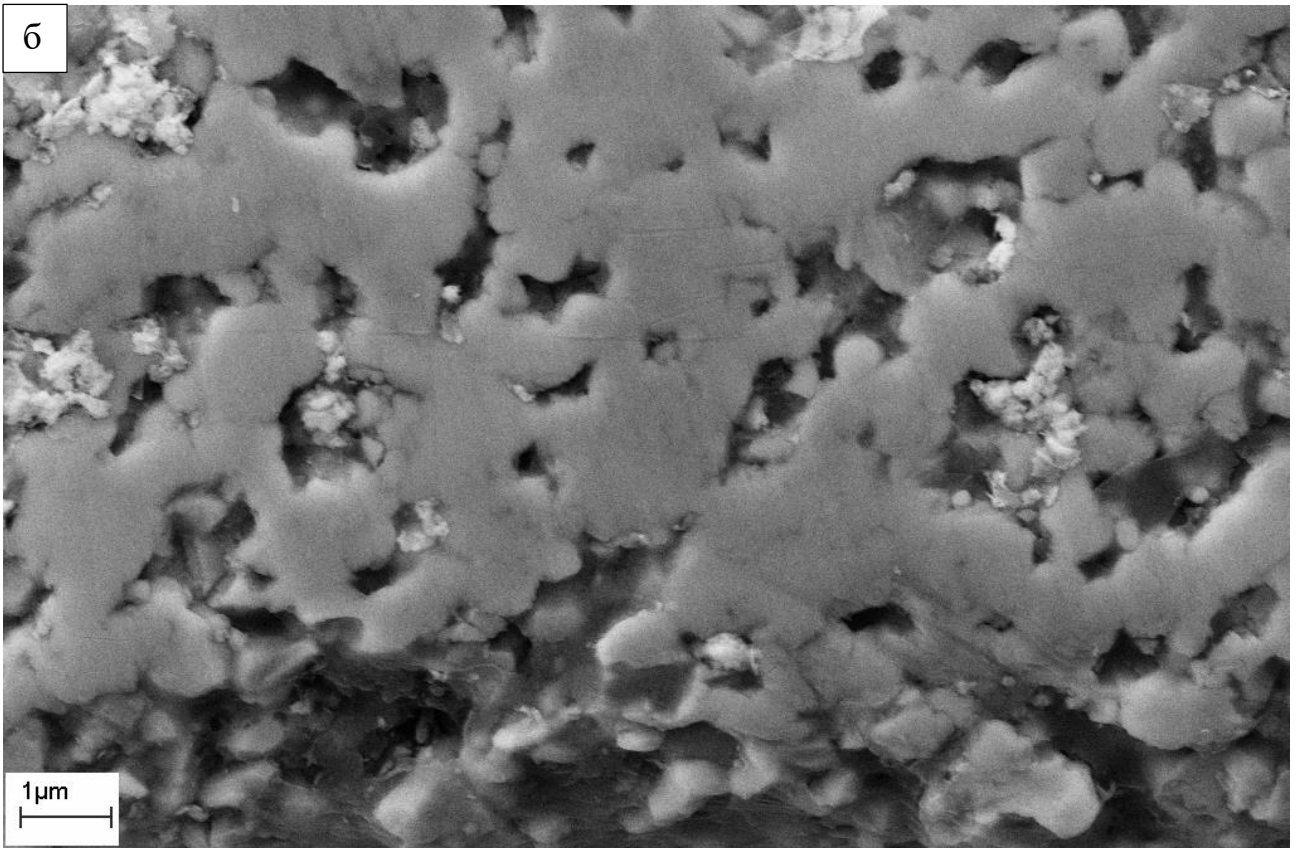
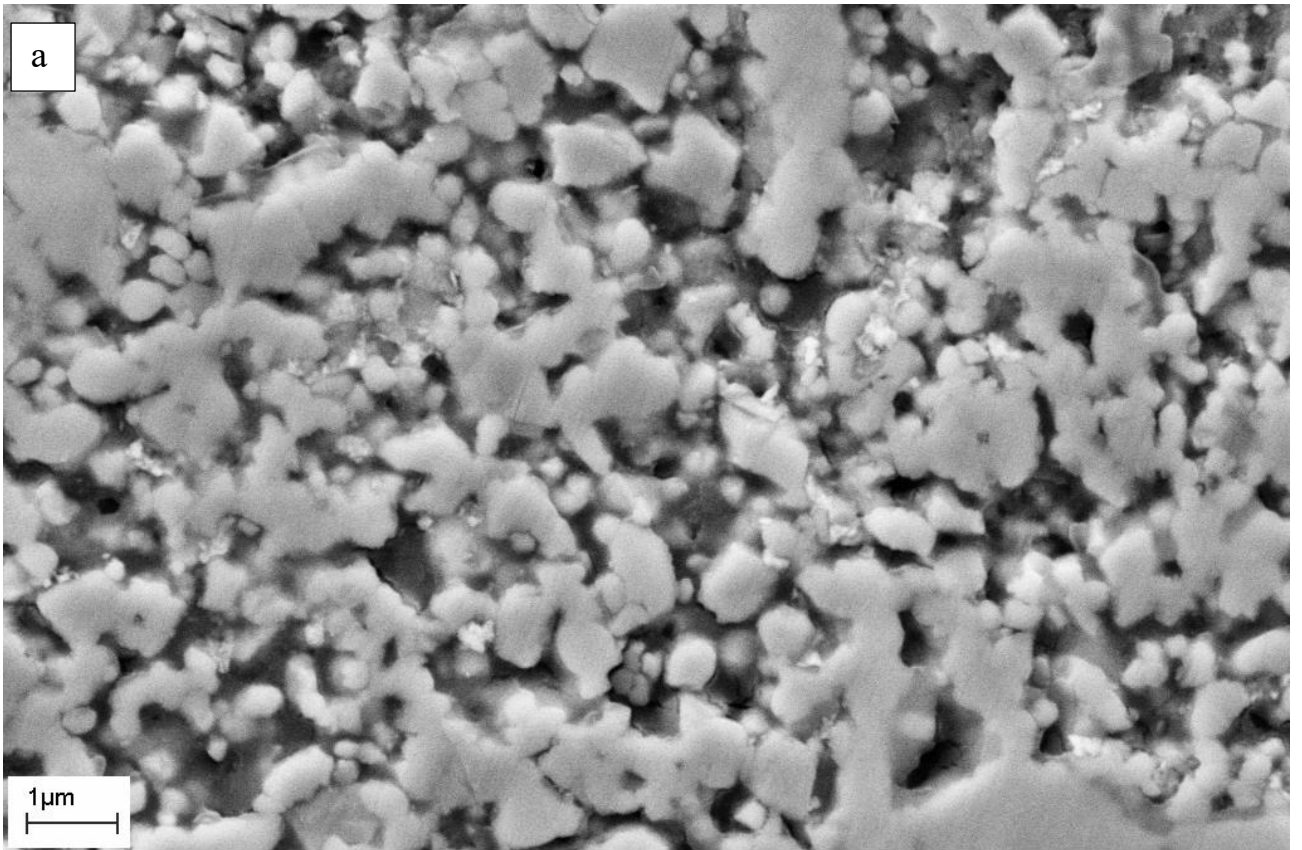


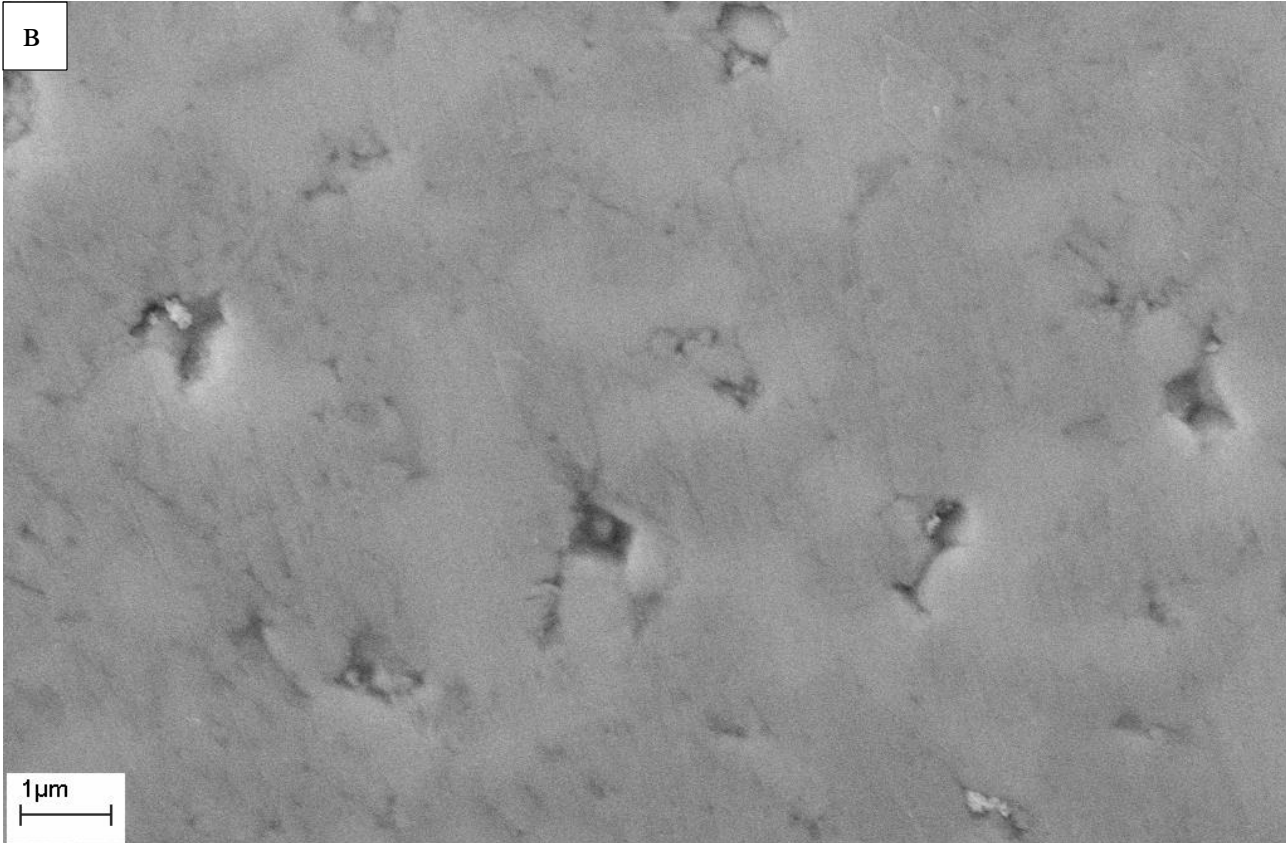
Рисунок 28 – Спекаемость и динамика спекаемости материалов NiO и 8YSZ.

Видно, что спекание NiO и 8YSZ происходит в разных диапазонах температур, которые практически не пересекаются. Спекание порошка NiO происходит при более низкой температуре и заканчивается при температуре около 1150 °C. В свою очередь, при 1150 °C только начинается спекание 8YSZ, процесс продолжается вплоть до 1400 °C. Именно использование 8YSZ определяет высокую температуру формирования анода ТОТЭ.

Для иллюстрации на рисунке 29 приведены изображения поперечных сечений пластин, изготовленных методом одноосного прессования из NiO и 8YSZ, полученных при температурах спекания 1200, 1250, 1300, 1350 и 1400 °C.



B



Г



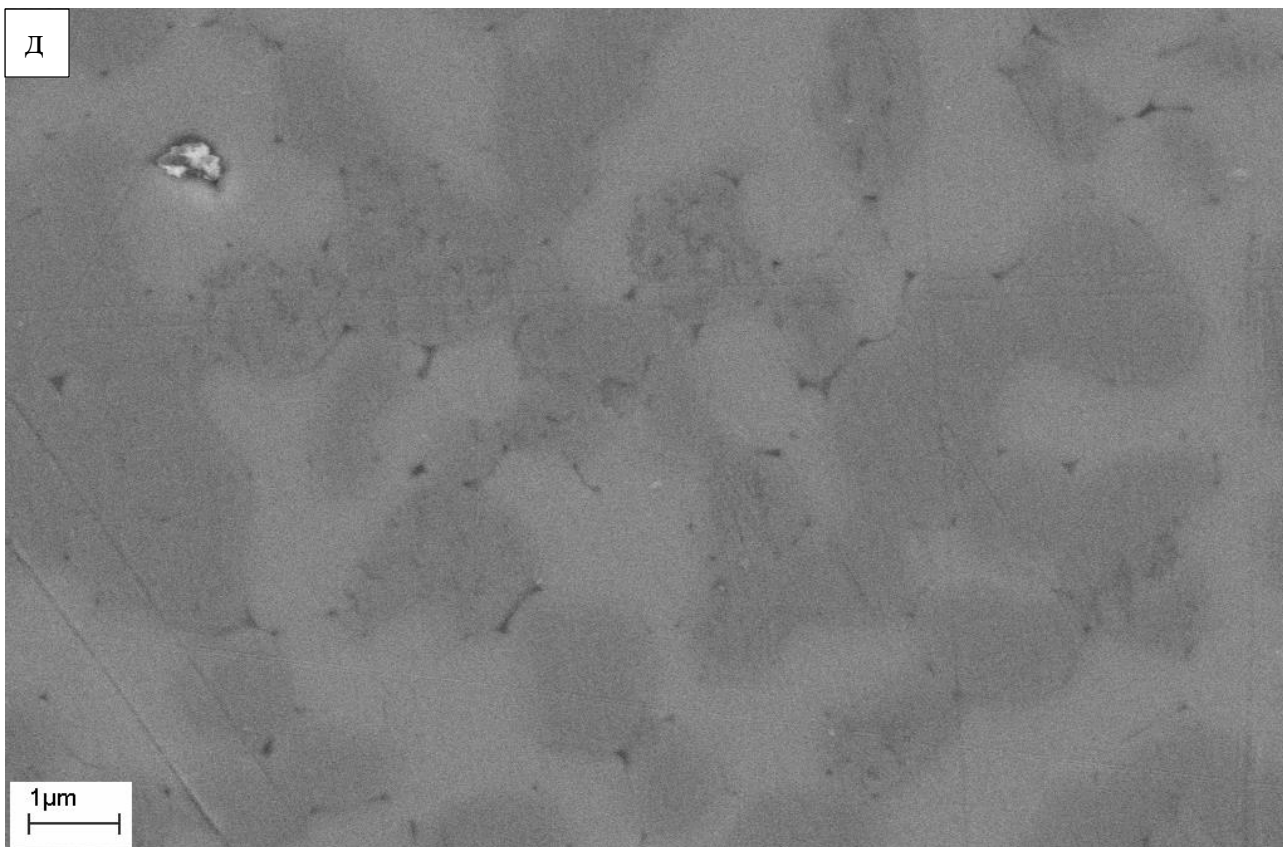


Рисунок 29 – СЭМ-изображения шлифованного поперечного сечения композитных образцов, спеченных при температурах (а) 1200, (б) 1250, (в) 1300, (г) 1350, (д) 1400 °С.

Видно, что при температуре 1200 °С композит несвязный по зернам 8YSZ. На рисунке 29а более светлые частицы – порошок электролита, для которого данной температуры недостаточно для образования прочной структуры.

В температурном диапазоне 1300-1350 °С происходит максимальное уплотнение структуры, а повышение температуры до 1400 °С приводит к заметному укрупнению размера зерен. Несмотря на то, что на полностью плотном кермете зерна видны не четко (рисунок 29г,д), фазовый контраст позволяет различить фазы NiO и 8YSZ (более светлые области отвечают расположению электролита в структуре кермета).

На основе данных, полученных из исследований спекаемости композита на основе NiO/8YSZ, был составлен температурный режим обжига пластин, содержащих в своем составе помимо основных органических компонентов

крахмал. В таблице 5 более подробно представлен температурный режим обжига.

Таблица 5. Температурный режим обжига анодных пластин.

Начальная температура, °С	Конечная температура, °С	Время нагрева/выдержки, мин	Примечание
20	160	60	До 160 °С выгорания органических компонентов не происходит, поэтому скорость нагрева достаточно высока и составляет 140 °С/час.
160	220	120	Интервал 160-220 °С проходим со скоростью 30 °С/час. Данный этап характеризуется началом выгорания органики.
220	220	60	Выдержка перед началом активного выгорания органики во избежание разрушения пластин.
220	280	720	Активную фазу горения крахмала от 220 до 280 °С проходим медленно, со скоростью 5 °С/час во избежание разрушения структуры.
280	380	600	Поскольку горение крахмала продолжается, но не так

			активно, дальнейшие нагрев осуществляется со скоростью 10 °С/час.
380	420	480	Последняя активная фаза горение поливинилбутирала и оставшейся органики происходит в интервале температур 380-420 °С. Здесь скорость нагрева увеличиваем незначительно – до 12 °С/час.
420	800	240	На данном этапе может происходить ничтожно малое догорание оставшейся органики, начало спекания зерен NiO.
800	1350	240	Данный этап характеризуется непосредственно спеканием композитного материала. Скорость нагрева 130 °С/час.
1350	1350	240	Выдержка в течение четырех часов для получения прочной керамической структуры.

3.1.3 Обжиг двухслойных анодных подложек размером 100x100 мм

Обжиг является завершающей стадией технологического процесса изготовления двухслойных анодных подложек. При изготовлении пластин большой площади на этой стадии возникает необходимость в использовании пластин-пригрузов, которые помещаются сверху непосредственно на одну из сторон сырой пластины. Пригрузки обеспечивают сохранение плоскостности двухслойных анодных подложек в процессе их спекания.

В качестве таких пластин использовались огнеупорные пластины из оксида алюминия размером 152x152x6 мм. В процессе серии обжигов было обнаружено, что пластины-пригрузки теряют плоскостность, и после каждого цикла обжига необходимо доведение их до изначального состояния с помощью шлифовки. Такая процедура способствует еще большей кривизне пригрузов после очередного обжига.

В работе было предложено несколько решений. Во-первых, перед обжигом на углах пластин формируются скругления. Углы в 90° быстрее нагреваются и быстрее охлаждаются при спекании в печи, что вызывает образование изгибных деформаций и неплоскостность пластин. Выполнение скруглений углов позволяет обеспечить требуемую плоскостность и отсутствие трещин по углам пластины.

Во-вторых, поверхность пористых огнеупорных пластин-пригрузов со стороны, противоположной стороне контакта с анодной пластиной, наносят рельеф в виде углублений и выступов: ширина и высота выступов – 3 мм, расстояние между ними – 3 мм.

Рельеф поверхности пригруза в виде выступов и впадин служит для демпфирования изгибных напряжений при обжиге, снижает их массу. При этом такие пластины, в отличие от плоских укрывных шлифованных пластин, не деформируются при обжиге, поскольку выступы в рельефе выполняют роль ребер жесткости, обеспечивают отсутствие деформации укрывных пластин в течение цикла обжига и получение плоскопараллельных пластин анода, а также в них релаксируют возникающие при обжиге термомеханические напряжения и

срок эксплуатации увеличивается. При использовании пригрузов с рельефом поверхности в виде выступов и впадин не требуется дополнительного шлифования после каждого цикла обжига.

Схема укладки двухслойных пластин для обжига изображена на рисунке 30.

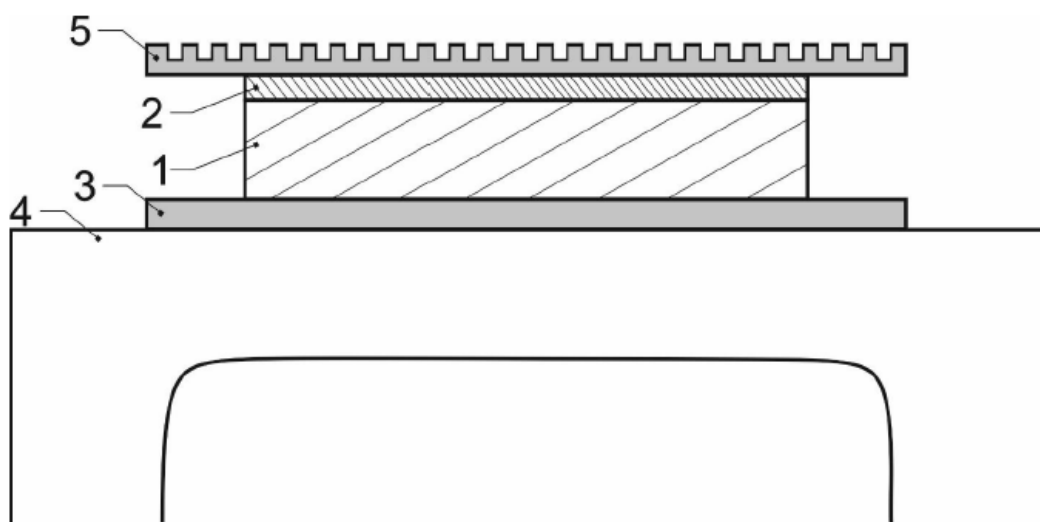


Рисунок 30 – Схема укладки двухслойных пластин для обжига. 1 – токосъемный слой анодной подложки, 2 – функциональный слой анодной подложки, 3 – огнеупорная пластина из оксида алюминия, 4 – огнеупорная подставка (капсель), 5 – пластина-пригруз.

На основе разработанной технологии был создан Патент на изобретение «Способ изготовления двухслойной анодной подложки с тонкопленочным электролитом для твердооксидного топливного элемента». Были созданы двухслойные анодные подложки размером 100x100 мм, на основе которых был создан единственный ТОТЭ второго поколения (рисунок 31).

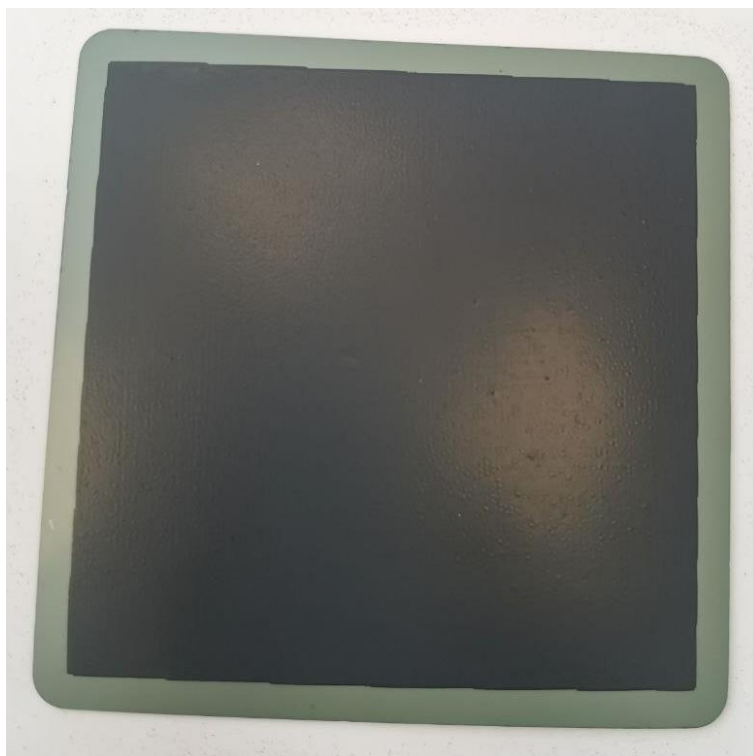


Рисунок 31 – внешний вид ТОТЭ второго поколения, созданного на основе двухслойной анодной подложки.

Выводы по разделу 3.1

В результате работы была разработана и запатентована технология изготовления двухслойной анодной подложки для планарных ТОТЭ второго поколения методом литья на движущуюся ленту. Была проведена оптимизация состава суспензии для литья, а также режима высокотемпературной обработки таким образом, чтобы на этапе сушки сырой ленты и обжига двухслойных пластин не происходило возникновения дефектов.

Проблема деламинации между тонким функциональным и толстым токосъемным слоем предупреждена путем добавления органических компонентов в суспензию для литья лент функционального слоя для равномерной усадки двухслойной подложки во время удаления органики в процессе обжига.

Было установлено, что исходный гранулометрический состав композитного материала оказывает существенное влияние на механические характеристики анодных подложек. Равноразмерность зерен электронного и

анионного проводников не позволяет образоваться каркасу структуры из зерен 8YSZ, что влечет за собой механическое разрушение анодной подложки после её восстановления в атмосфере водорода.

Использование соли никеля на этапе приготовления композитного материала вместо NiO позволяет получать композитную смесь из мелкодисперсного оксида никеля и крупнодисперсного относительно оксида никеля 8YSZ. Так, порошок NiO, равномерно распределенный по всему объему композита, не препятствует зернам 8YSZ образовывать каркас. Таким образом, при восстановлении NiO до Ni в процессе работы ТОТЭ механическая прочность подложки не страдает. Использование мелкодисперсного порошка оксида никеля, полученного из соли никеля, также положительным образом влияет на электрохимические характеристики анода, поскольку в его структуре образуется большее количество трехфазных границ.

Также в работе было показано, что при правильной подготовке композитного материала механическая прочность не зависит критическим образом от пористости, образованной порообразователем.

3.2 Изготовление тонкой пленки электролита на спеченной анодной подложке

Одно из преимуществ анод-поддерживающих ТОТЭ – возможность работать при пониженных температурах. Снижение рабочей температуры ТОТЭ достигается путем уменьшения толщины функциональных слоев. В данном случае определяющей является толщина слоя твердого электролита – до 10 мкм.

В таблице 1 перечислены методики, применяемые для изготовления газоплотного тонкопленочного электролита для среднетемпературных ТОТЭ, наиболее часто встречающиеся в литературе. В данной работе было применено две методики для отработки технологии нанесения двухслойного тонкопленочного 8YSZ/GDC электролита – магнетронное напыление и трафаретная печать.

Использование этих двух методов объясняется наличием положительного опыта изготовления тонкопленочного электролита методом магнетронного напыления, потенциальной дешевизной и доступностью метода трафаретной печати.

Для отработки нанесения тонкопленочного электролита методом магнетронного напыления использовались подложки размером 100x100 мм, а для отработки нанесения методом трафаретной печати эксперименты проводились на лабораторных образцах диаметром 21 мм.

3.2.1 Метод магнетронного напыления

Изготовление двухслойного электролита 8YSZ/GDC10 методом магнетронного напыления производилось в Институте сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук (ИСЭ СО РАН), г. Томск [45,48] в Лаборатории прикладной электроники под руководством Андрея Александровича Соловьева.

Для нанесения двухслойного электролита 8YSZ/GDC методом реактивного импульсного двойного магнетронного напыления использовались металлические мишени Zr–Y (85:15 ат. %) и Ce–Gd (90:10 ат. %) производства

ООО “Гирмет” (Москва, Россия), размером 100×300 мм с чистотой 99,5%. Напыление производилось в атмосфере смеси Ar/O₂ при рабочем давлении 0,2 Па. Подложки устанавливались на вращающийся барабан для получения пленок одинаковой толщины по всей площади. Перед напылением подложки последовательно очищали ультразвуком в чистом изопропиловом спирте, ацетоне и дистиллированной воде. Перед напылением вакуумную камеру откачивали до базового давления 10⁻³ Па. Образцы предварительно нагревали примерно до 400 °С, данная температура поддерживалась во время напыления. После этого проводилась ионно-лучевая обработка поверхности подложки в течение 10 мин (напряжение разряда 2 кВ, ток разряда 100 мА) с использованием источника ионов с замкнутым дрейфом электронов. Мощность разряда на мишенях Zr-Y составляла 4 и 3 кВт на мишенях Ce-Gd. После нанесения слоя YSZ толщиной 4 мкм был нанесен слой GDC толщиной 1,5 мкм. Скорость осаждения пленок YSZ и GDC составляла 0,7 и 2 мкм/ч соответственно.

После осаждения был проведен отжиг пленок электролита при температуре 1200 °С с использованием пригруза для предотвращения деформации пластин под воздействием стягивающих напряжений, образующихся в процессе спекания (усадки) пленки.

На рисунке 32 изображено поперечное сечение анодной подложки со спеченным двухслойным 8YSZ/GDC электролитом, изготовленным методом магнетронного напыления.

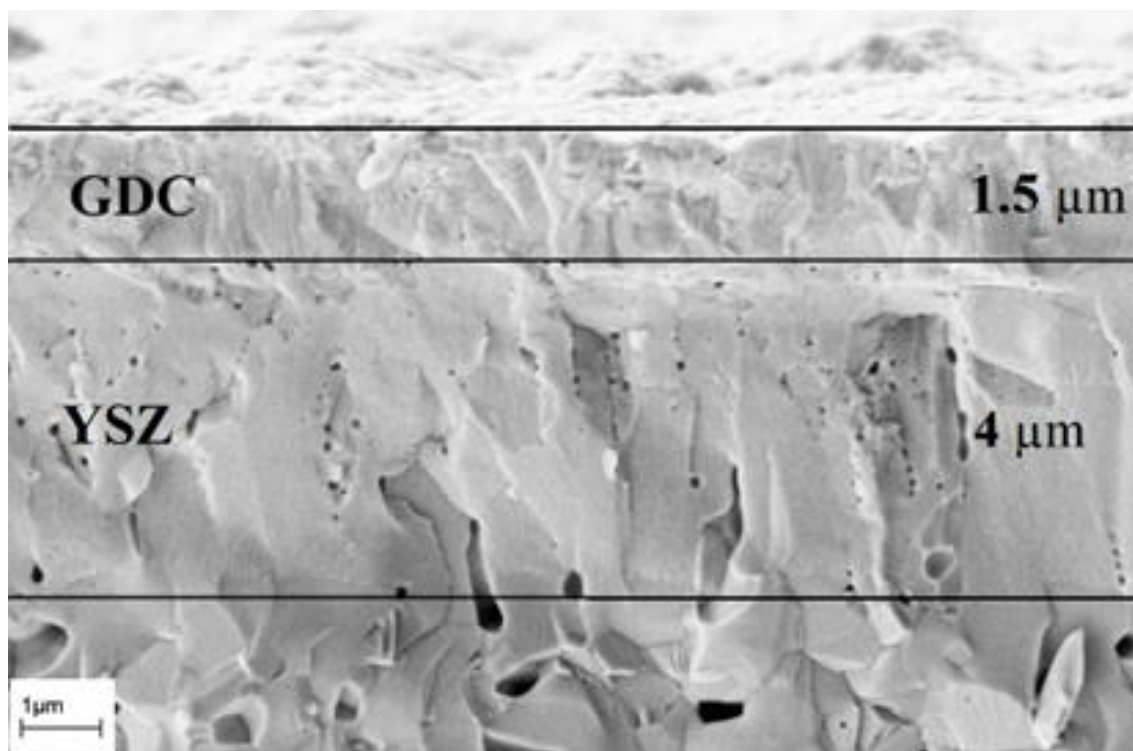


Рисунок 32 – СЭМ-изображение поперечного сечения двухслойного электролита 8YSZ/GDC, изготовленного методом реактивного магнетронного напыления на двухслойную анодную подложку.

В работе был проведен патентный поиск с целью изучить, какие методы применяются для изготовления газоплотного тонкопленочного электролита большой площади для среднетемпературных ТОТЭ второго поколения.

Патент [89] посвящен процессу изготовления единичного ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции с применением метода магнетронного напыления. Размер элементов 5x5 см и 12x12 см. В патенте приводятся значения газопроницаемости, а также напряжения открытой цепи и показатели плотности мощности при различных температурах единичных элементов. В тексте патента указано, что температура спекания полуэлемента (после нанесения электролита методом магнетронного напыления) составляет 1400 °С, а плотность мощности единичного ТОТЭ при 800 °С составляет 500 мВт/см². Как будет показано в разделе 3.4, плотность мощности элементов, созданных в данной Диссертационной работе, приближается к 1 Вт/см². Возможно такое отличие в получаемой мощности связано с высокой температурой формирования

полуэлемента в патенте [89]. Как было показано в разделе 3.1.2, повышение температуры формирования до 1400 °С приводит к укрупнению размера зерна и уменьшению газоплотности анода, что может приводить к ухудшению электрохимических характеристик всего элемента.

В Патенте [90] более подробно описана технология изготовления тонкопленочного 8YSZ электролита на подложку методом магнетронного напыления. Спекание полуэлемента производится при температуре до 1200 °С. Поперечное сечение получаемого слоя представлено на рисунке 33.

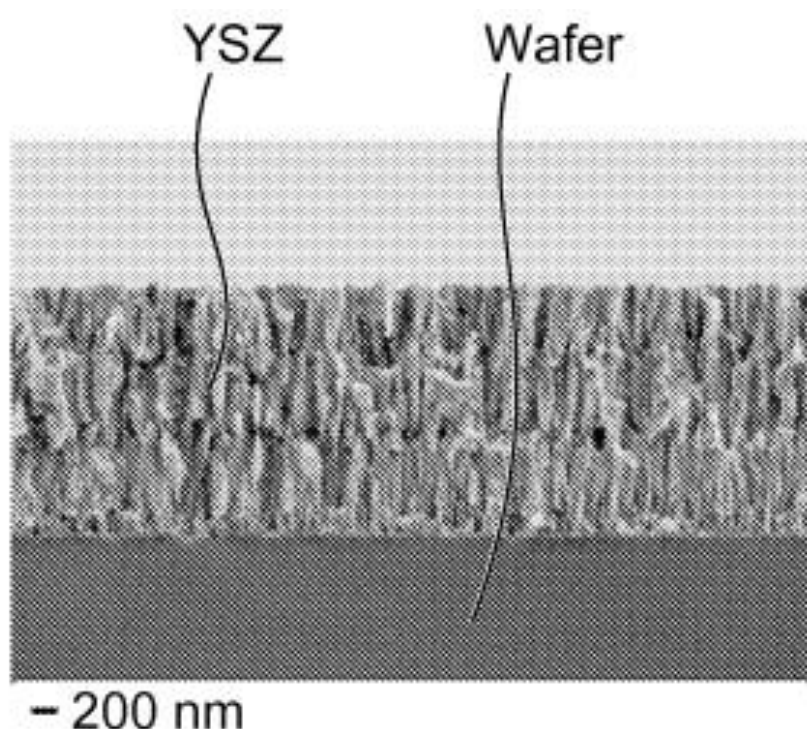


Рисунок 33 – поперечное сечение пленки 8YSZ, полученной в [90].

Пленка 8YSZ имеет столбчатую структуру, характерную для метода магнетронного напыления, которая также просматривается и у пленок, изготовленных в данной диссертационной работе (рисунок 32). К сожалению, в Патенте [90] не представлены такие характеристики, как площадь изготовленных пленок, характеристики единичных элементов, которые позволили бы более корректно сравнить результаты с результатами, полученными в Диссертационной работе.

В [91] запатентован метод изготовления ТОТЭ с тонкопленочными слоями, изготовленными методом магнетронного напыления. Помимо слоя электролита магнетронным напылением изготавливается катод элемента. В Патенте не приведены технические характеристики метода и физические характеристики получаемых объектов, такие как площади и толщины слоев, температура формирования элемента, электрохимические характеристики.

3.2.2 Метод трафаретной печати

Паста для трафаретной печати готовилась с использованием органического связующего Heraeus V 006, состоящего из ПВБ-связующего и альфа-терпинеола – растворителя. Гомогенизация пасты осуществлялась в планетарном миксере.

Нанесение пасты производилось на спеченную подложку твердого электролита через трафаретную сетку с размером ячейки 28 мкм (коэффициент открытой поверхности 26 %). Отжиг полученного слоя проводился при температуре 1500 °С в течение 8 часов. СЭМ-изображение поперечного сечения спеченного образца представлено на рисунке 34.

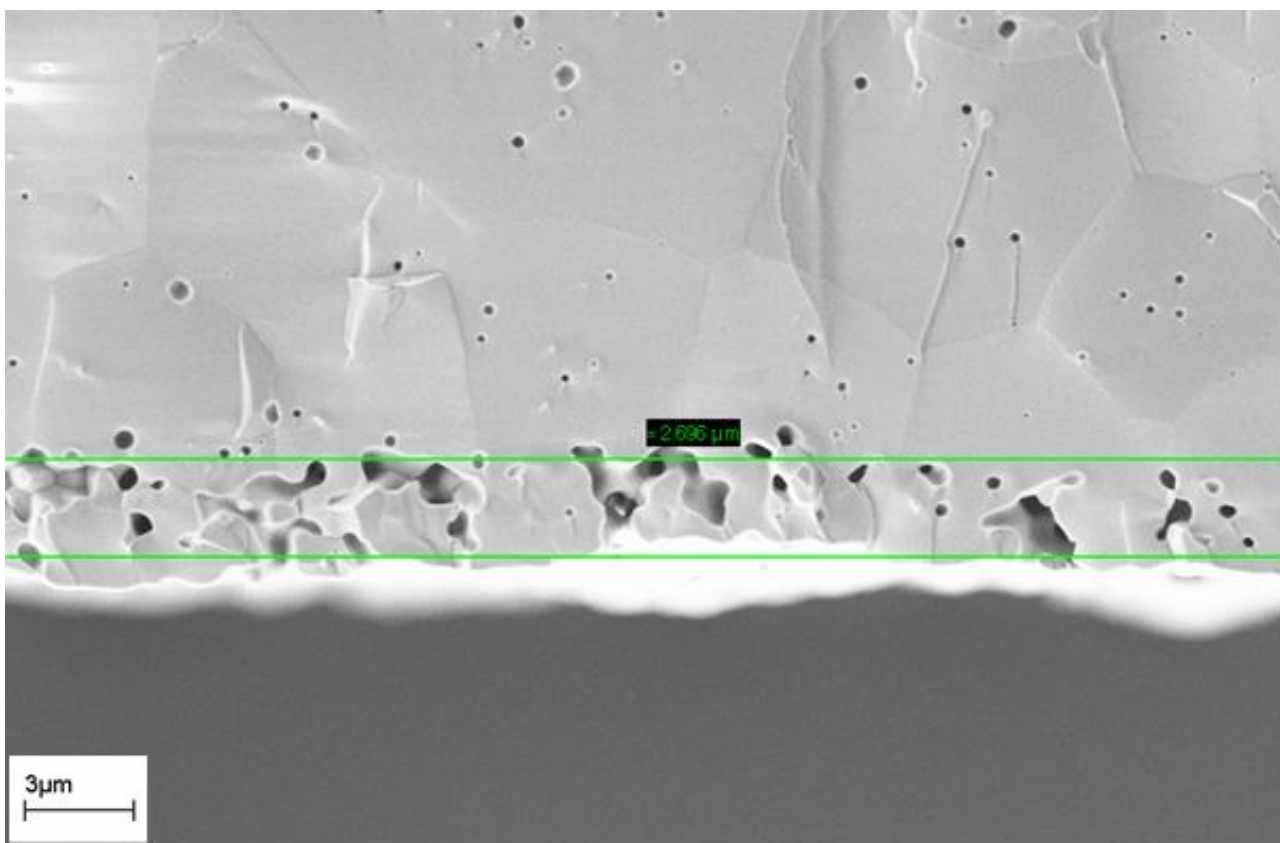
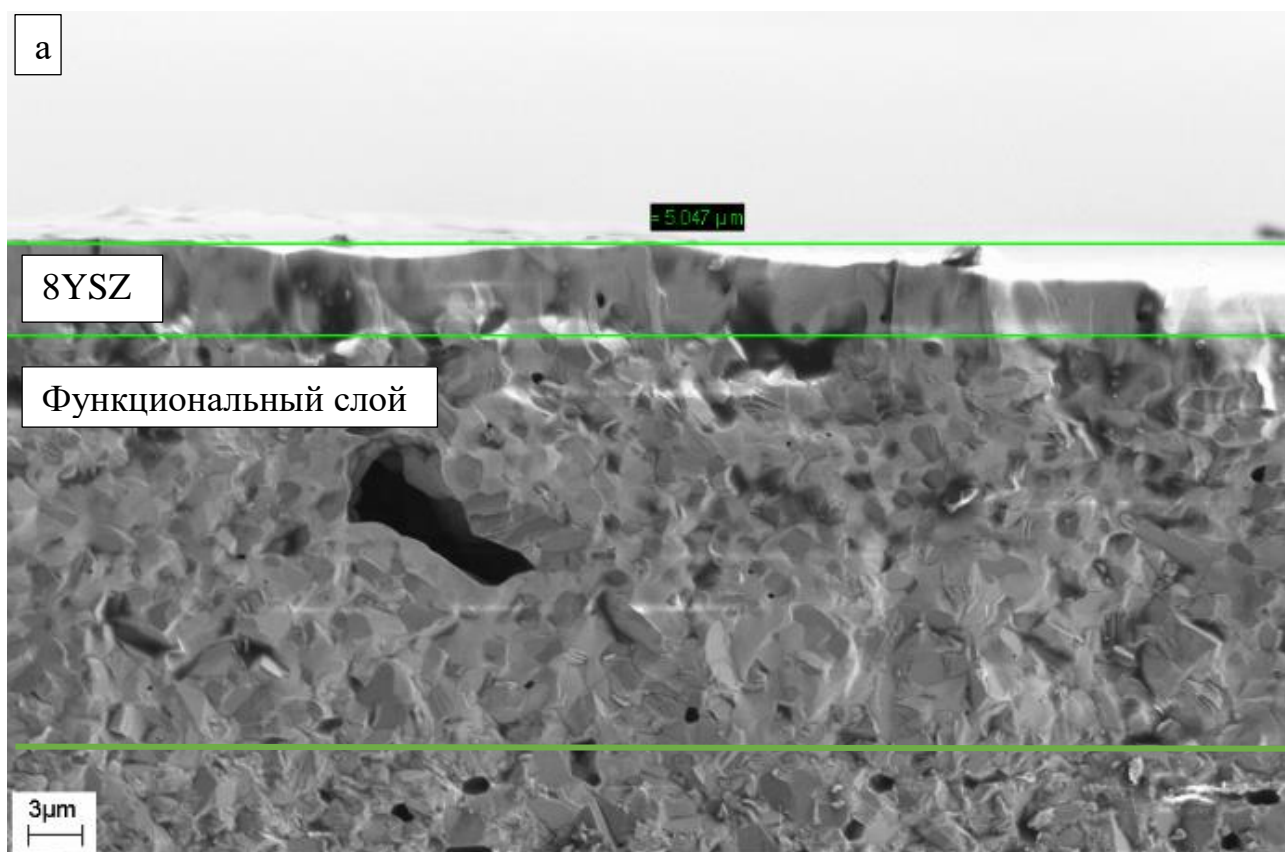


Рисунок 34 – СЭМ-изображение поперечного сечения тонкой пленки электролита (между зелеными линиями) после отжига при температуре 1500 °С в течение 8 часов.

Видно, что отжига при температуре 1500 °С недостаточно для получения слоя со 100 % газоплотностью. Исследования спекаемости используемого порошка электролита, представленные на рисунке 28, показали, что усадка электролита во время спекания при температуре 1400 °С составляет около 30 %.

Из результатов высокотемпературных исследований спекаемости (рисунок 28) порошка электролита следует вывод о том, что для получения газоплотного слоя необходимо использовать подложку, которая будет упекаться одновременно со слоем электролита. Совместное спекание анодной подложки и тонкой пленки электролита, нанесенной на его поверхность, также поможет избежать появления напряжений в керамической структуре и, как следствие, механических разрушений в тонком слое.

Для подтверждения данной гипотезы было сделано следующее: на спеченную анодную подложку производства SOFCMAN (КНР) методом трафаретной печати был нанесен функциональный анодный слой – использовалась сетка с ячейкой 218 мкм (коэффициент открытой поверхности 47 %). Далее этот слой был высушен при температуре 90 °С, и уже на него производилось непосредственно нанесение слоя 8YSZ. Отжиг такой структуры производился при температуре 1500 °С в течение 8 часов. СЭМ-изображение поперечного сечения спеченных образцов представлены на рисунке 35. Толщина функционального анодного слоя составила 20 мкм, а толщина слоя 8YSZ – 5 мкм.



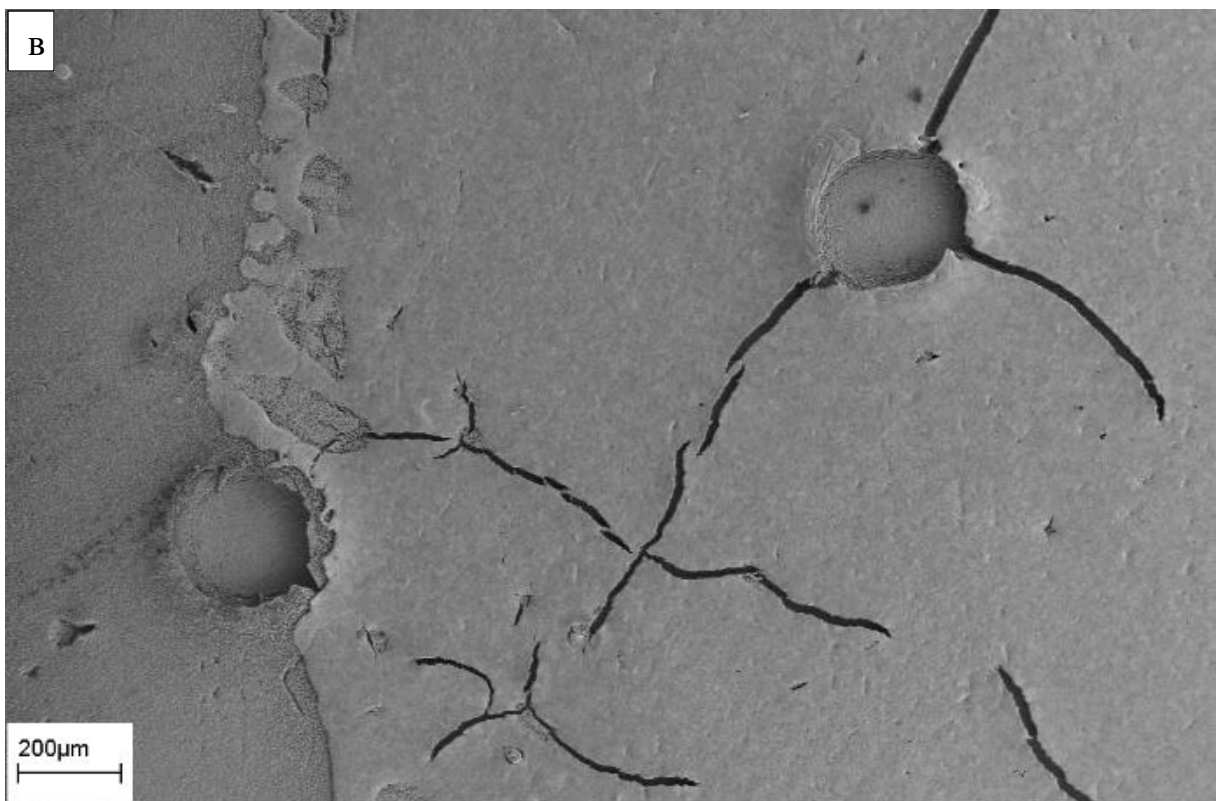
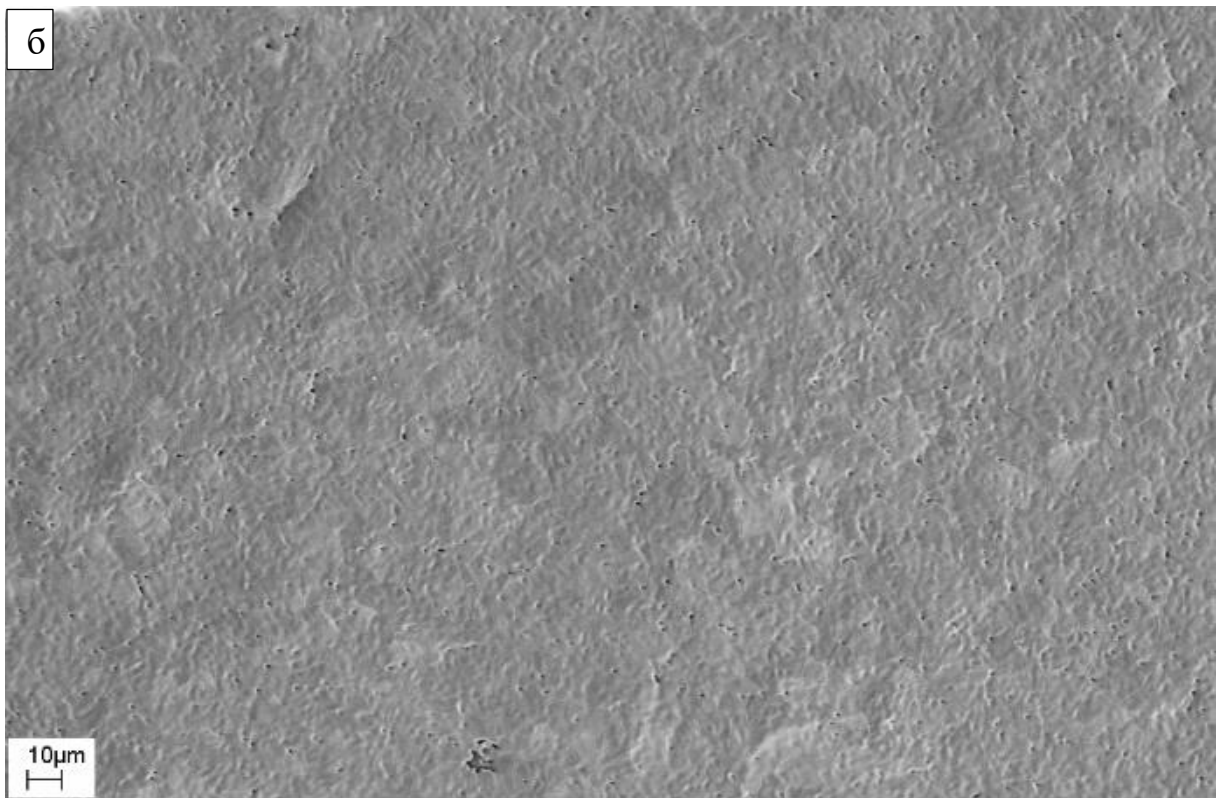


Рисунок 35 – СЭМ изображение (а) поперечного сечения и (б, в) поверхности тонкого слоя электролита, нанесенного на неспеченный анодный функциональный слой, после отжига при температуре 1500 °С в течение 8 часов.

На поперечном сечении (рисунок 35а) видно, что пористость существенно сократилась по сравнению с нанесением на уже спеченную подложку (рисунок 34). Тем не менее, на относительно бездефектном участке (рисунок 35б) наблюдаются отдельные изолированные поры, которые чаще всего дислоцируются вблизи границ зерен. На рисунке 35в представлена дефектная область поверхности спеченного образца – крупные поры с идущими от них трещинами являются следствием «непрокраса» сетки для трафаретной печати. Данный дефект характерен для метода трафаретной печати из-за существующей вероятности незаполнения каждой ячейки пастой. Причиной этому могут служить загрязнения в пасте и на сетке, а также наличия пузырьков воздуха в пасте.

В Диссертационной работе показано, что метод трафаретной печати возможно использовать для изготовления газоплотного тонкопленочного электролита на поверхности анодной подложки, но высока доля брака по причине не до конца отработанной технологии.

Выводы по разделу 3.2

Поскольку результаты по формированию двухслойного электролита методом магнетронного напыления показали более хорошие и воспроизводимые результаты, работа по изготовлению тонкопленочного электролита методом трафаретной печати была приостановлена. В ходе работы было установлено, что:

1. Формирование полуэлемента, состоящего из анодной подложки и тонкопленочного электролита, необходимо проводить совместным спеканием. При температуре формирования усадка электролита составляет около 30 %, и без одновременной усадки анода это приводит к образованию дефектов в тонкой пленке электролита и/или наличию деформаций в полуэлементе.
2. Необходима тщательная подготовка пасты электролита, не содержащей в себе пузырьки воздуха и крупные невмешанные частицы порошка.

3. Необходима тщательная очистка трафаретной сетки от частиц порошка, ворсинок и прочих загрязнений.

3.3 Изготовление катода

Для подготовки образцов к электрохимическим испытаниям из анодных пластин с тонкопленочным электролитом размером 100x100 мм были вырезаны диски диаметром 21 мм. Площадь изготовленного катода составляла 2 см² (рисунок 36). Использование образцов единичных ТОТЭ диаметром от 20 мм для изучения электрохимических характеристик является целесообразным, что подтверждается большим количеством исследований [92-100].

Катод был изготовлен методом трафаретной печати из паст на основе LSC ($\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{CoO}_{3-x}$) и LSCF/GDC – LSCF (двухслойный электрод).

Для нанесения использовалась сетка с размером ячейки 400 мкм и коэффициентом открытой поверхности 46 %. После нанесения каждого слоя производилась сушка в комнатных условиях в течение 5 часов, затем сушка при 60 °С в течение 10 минут.

В случае изготовления LSCF/GDC – LSCF катода производилось спекание элемента при температуре 1000 °С в течение 1,5 часов. В случае изготовления LSC катода спекание производилось in-situ в процессе электрохимических измерений.

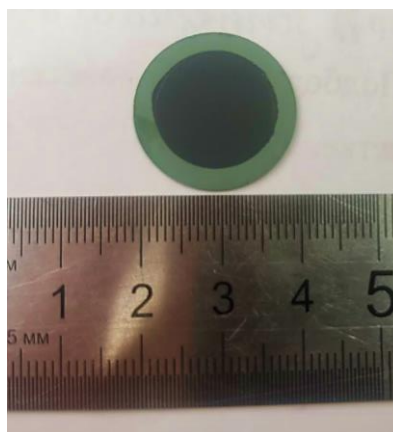


Рисунок 36 – внешний вид единичного образца ТОТЭ для электрохимических испытаний.

3.4 Аттестация электрохимических характеристик единичных ТОТЭ

Вольтамперные характеристики исследовали в диапазоне температур 650-850 °С при расходах водорода и воздуха по 200 мл/мин.

Результаты исследования топливного элемента, изготовленного на основе Образца 5 (Далее ТОТЭ1), с LSC-катодом представлены на рисунках 37-38 [35]. Композит для изготовления данного образцы был приготовлен из порошков NiO и 8YSZ с использованием крахмала (подробнее в таблице 3). Микрофотографии поперечного сечения образца после испытаний представлены на рисунке 39. Измерения проведены не во всем интересующем температурном интервале из-за механической нестабильности структуры. Тем не менее, полученные характеристики ожидаемо в разы превышают характеристики электролит-поддерживающих ТОТЭ [8-10,33].

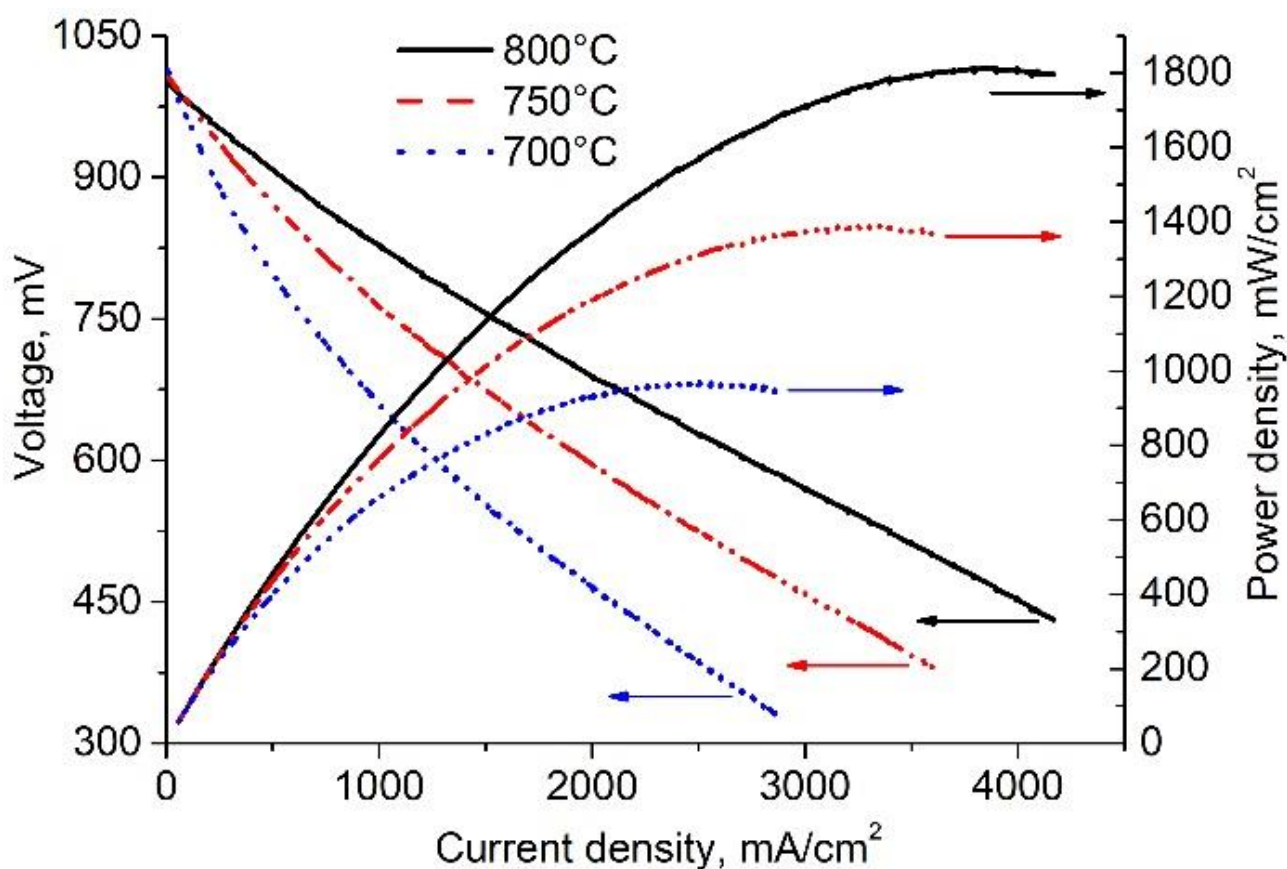


Рисунок 37 – Вольтамперные и мощностные характеристики единичного анод-поддерживающего ТОТЭ1 при температурах 700, 750 и 800 °С [35].

Качественная герметизация и организация токосъема, о которых свидетельствует напряжение открытой цепи (OCV) выше 1 В, позволяют делать вывод об адекватности полученных результатов. При 700 °С плотность снимаемой мощности составляет почти 1 Вт/см², а при повышении температуры до 800 °С достигает значения 1,8 Вт/см².

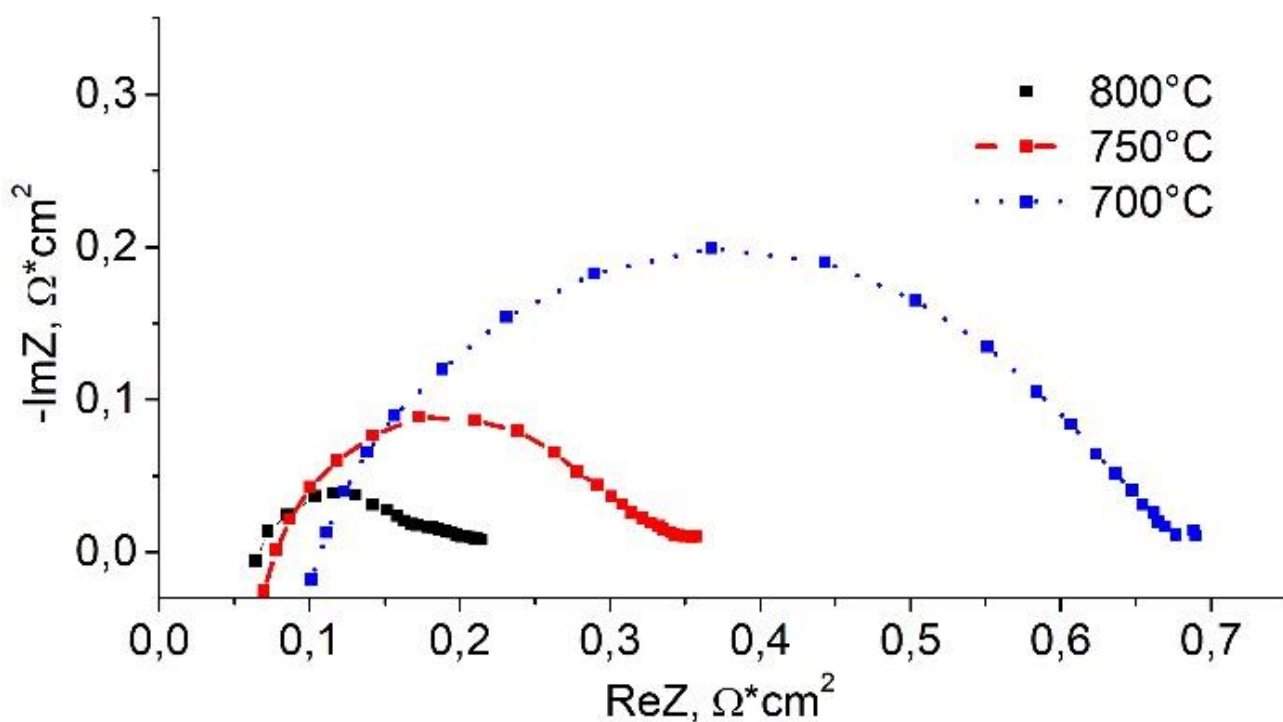


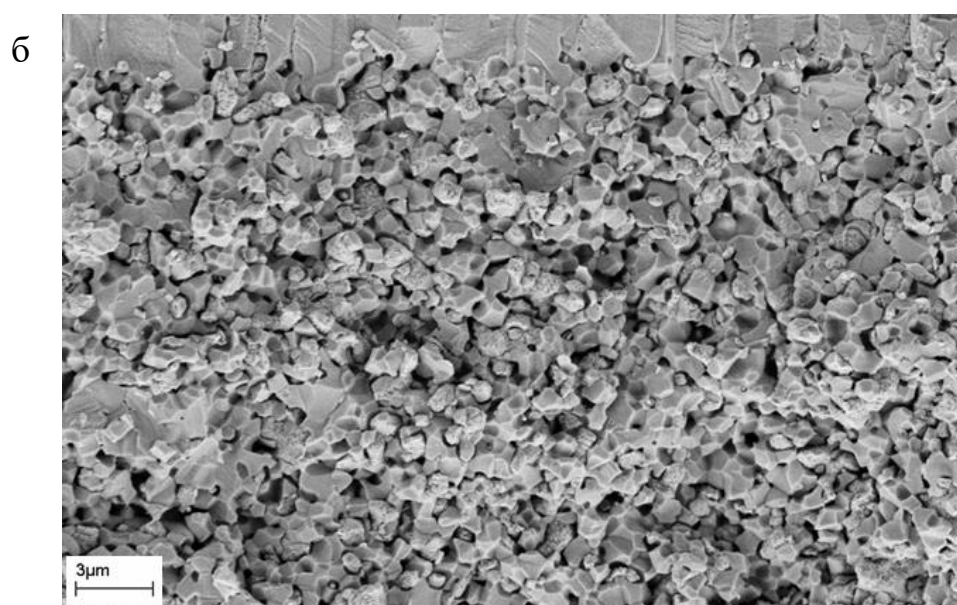
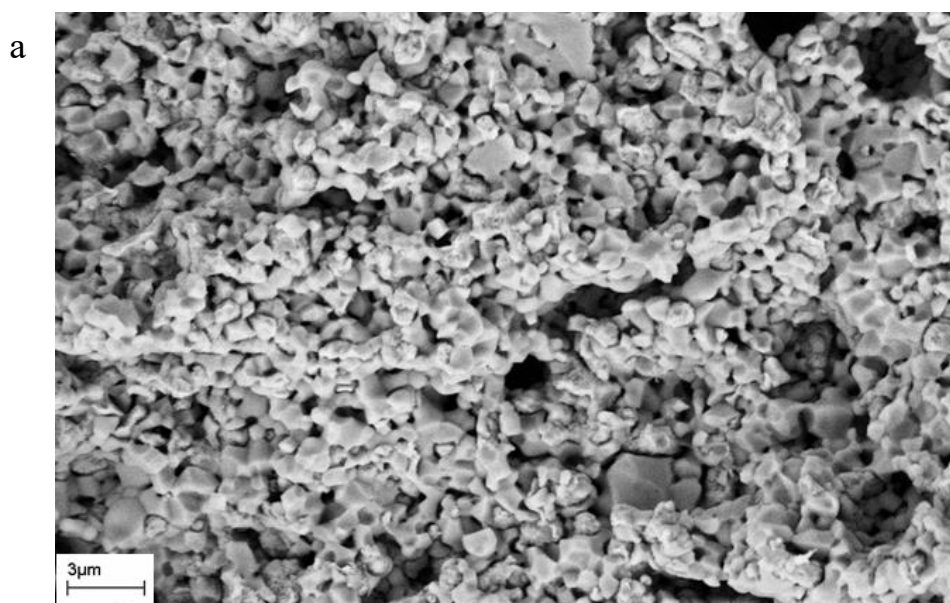
Рисунок 38 – Годографы импедансных спектров модельных ТОТЭ1 при 700-, 750 и 800 °С [35].

Значение омического сопротивления ячейки на единицу её площади меняется с примерно 0,06 до 0,10 Ом·см² при понижении рабочей температуры с 800 до 700 °С (рисунок 38). При этом поляризационное сопротивление в данном температурном интервале увеличивается приблизительно с 0,15 до 0,60 Ом·см².

Стоит заметить, что при температуре 800 °С омическое сопротивление составляет более 25 % общего сопротивления ячейки, в то время, как при температуре 700 °С не превышает 15 %, что свидетельствует о росте роли каталитической активности электродов в эффективности работы ТОТЭ с

понижением рабочей температуры. Такое поведение характерно для всех типов ТОТЭ с тонкопленочным электролитом.

Далее в работе данный результат будет рассмотрен как референсный для сравнения электрохимических характеристик образцов, полученных на более прочных подложках.



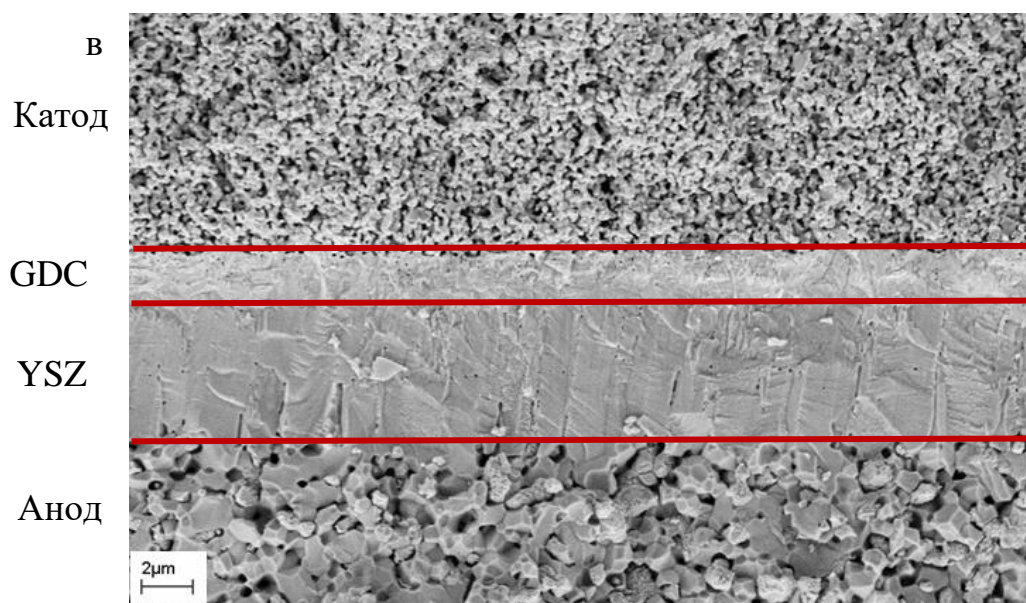


Рисунок 39 – СЭМ-изображение поперечного сечения ТОТЭ1 после электрохимических испытаний: (а) – токосъемный слой, (б) – функциональный слой, (в) – двухслойный электролит.

Второй образец был создан на основе Образца 8, который был изготовлен с использованием соли никеля (далее ТОТЭ2), диаметром 21 мм с двухслойным LSCF/GDC-LSCF катодом площадью 2 см². Результаты электрохимических испытаний приведены на рисунке 40.

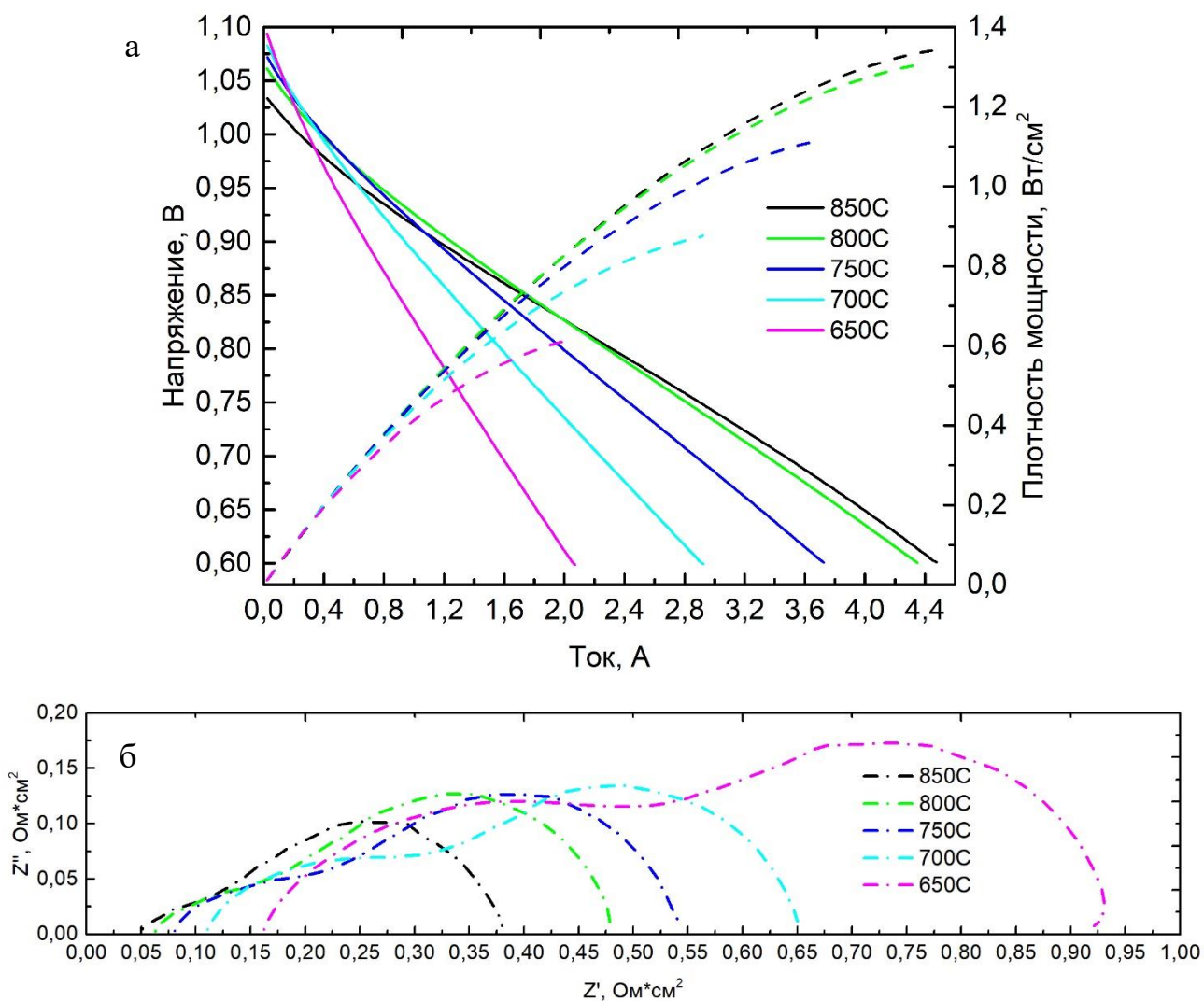


Рисунок 40 – (а) Вольтамперные и мощностные характеристики, (б) импедансные спектры образца ТОТЭ2.

По сравнению с ТОТЭ1, созданным на основе пористой подложки (рисунок 38), полученные для ТОТЭ2 значения плотности мощности при температуре 800 °С примерно на 25 % ниже, но при понижении рабочей температуры до 700°С различия в электрохимических характеристиках исследуемых образцов значительно уменьшаются.

При сравнении годографов импеданса видно, что, в случае с ТОТЭ1 большую часть сопротивления составляет среднечастотный вклад, отвечающий за катализирующую реакцию, – дуга на годографе импеданса. При температуре 800 °С его сопротивление составляет более 0,1 Ом*см² (из примерно 0,22 Ом*см² общего

сопротивления). Вклады омических и диффузионных потерь, в свою очередь, не превышают $0,06 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ каждый.

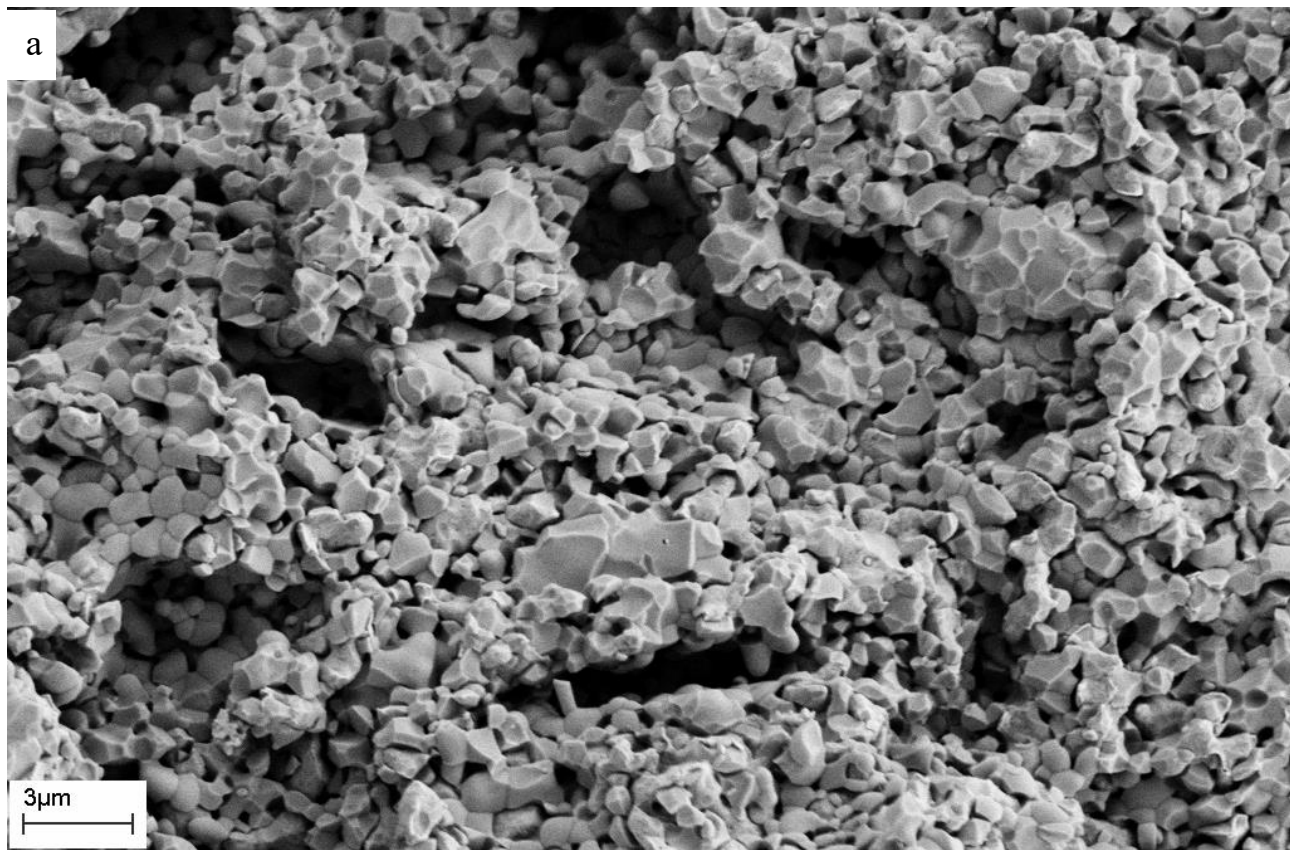
У ТОТЭ2 структура сопротивления выглядит несколько иначе: при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ на долю омического сопротивления приходится примерно $0,06 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ (как и для ТОТЭ1); вклад среднечастотной сопротивлению (каталитическая часть – первая дуга годографа) – приблизительно в 2 раза меньше, чем для ТОТЭ1, и составляет около $0,05 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$; основной же вклад во внутренние потери ТОТЭ2 дает низкочастотная часть импеданса (беззарядовый диффузионный транспорт) – около $0,25 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$.

Похожее соотношение сохраняется и при снижении рабочей температуры до $700 \text{ }^\circ\text{C}$: омические потери для ТОТЭ1 и ТОТЭ2 близки и составляют примерно $0,1 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$; каталитические потери для ТОТЭ2 примерно в 2 раза меньше, чем для ТОТЭ1 ($0,23 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ и $0,55 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, соответственно); вклад низкочастотных потерь во внутреннее сопротивление ТОТЭ2, в отличие от ТОТЭ1, остается существенным и составляет примерно $0,32 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. Стоит отметить, что при температуре $700 \text{ }^\circ\text{C}$ внутреннее сопротивление образцов двух типов почти сравнялось и составило $0,7 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ и $0,65 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ для ТОТЭ1 и ТОТЭ2, соответственно. Как отмечалось выше, для ТОТЭ с тонкопленочным электролитом с понижением рабочей температуры характерен рост роли каталитической активности электродов, что и привело к выравниванию внутренних сопротивлений ТОТЭ2, изначально более каталитически активного, но имеющего существенный вклад диффузионных потерь, и ТОТЭ1.

Микроструктура ТОТЭ2 после электрохимических испытаний представлена на рисунке 41.

Видно, что после восстановления несущая анодная подложка имеет развитую открытую пористость, при этом в структуре присутствуют крупные поры размером около 2-3 мкм, образованные крахмалом во время обжига пластин. Визуально микроструктуры несущего слоя подложек ТОТЭ1 и ТОТЭ2 очень близки – загрузка неорганических компонентов и порообразователя при их изготовлении были идентичны. При этом, различия в предварительной

ПОДГОТОВКЕ КОМПОЗИТОВ СУЩЕСТВЕННО ПОВЛИЯЛИ КАК НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ (РАЗДЕЛ 3.2), ТАК И НА СТРУКТУРУ ВНУТРЕННЕГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ.



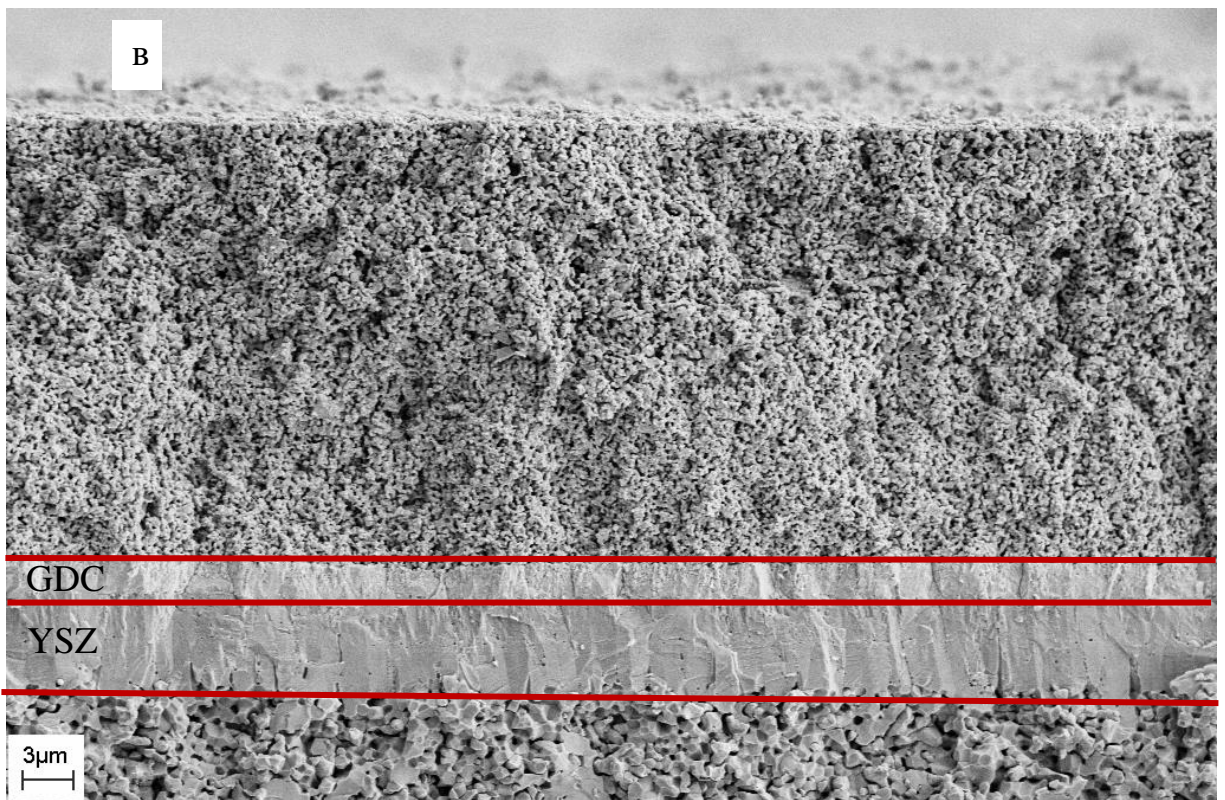
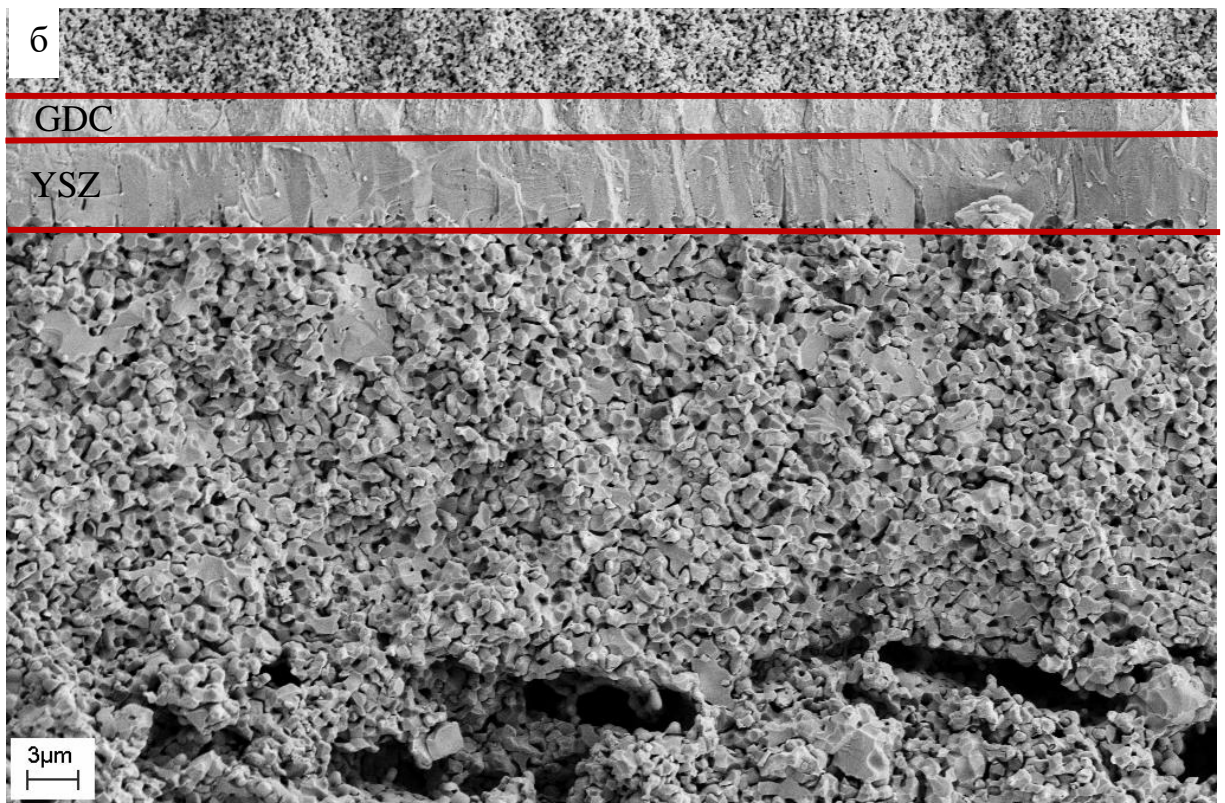


Рисунок 41 – СЭМ-изображение поперечного сечения ТОТЭ2 после электрохимических испытаний: (а) анодная подложка, (б) функциональный анодный слой и 8YSZ/GDC электролит, (в) двухслойный электролит и двухслойный катод LSCF/GDC-LSCF.

Таким образом, можно сделать вывод, что за различия в структуре внутреннего сопротивления ТОТЭ1 и ТОТЭ2 отвечают различия в микроструктуре функционального слоя анодной подложки, а именно: повышенная доля потерь, связанных с протеканием электрохимической реакции, для ТОТЭ1 объясняется низкой концентрацией трехфазных границ, вследствие изготовления композитного материала из крупного порошка NiO (агломераты размером десятки микрон) и 8YSZ; в свою очередь, увеличение среднего размера агломерата оксида никеля должно приводить к увеличению среднего размера пор в структуре функционального анодного слоя после его восстановления и, как следствие, снижению вклада газодиффузионных потерь в полное внутреннее сопротивление элемента.

Для сравнения на рисунке 42 приведены характеристики единичных анод-поддерживающих ТОТЭ, полученные другими исследователями на образцах близкого размера с идентичным составом слоев [92,97].

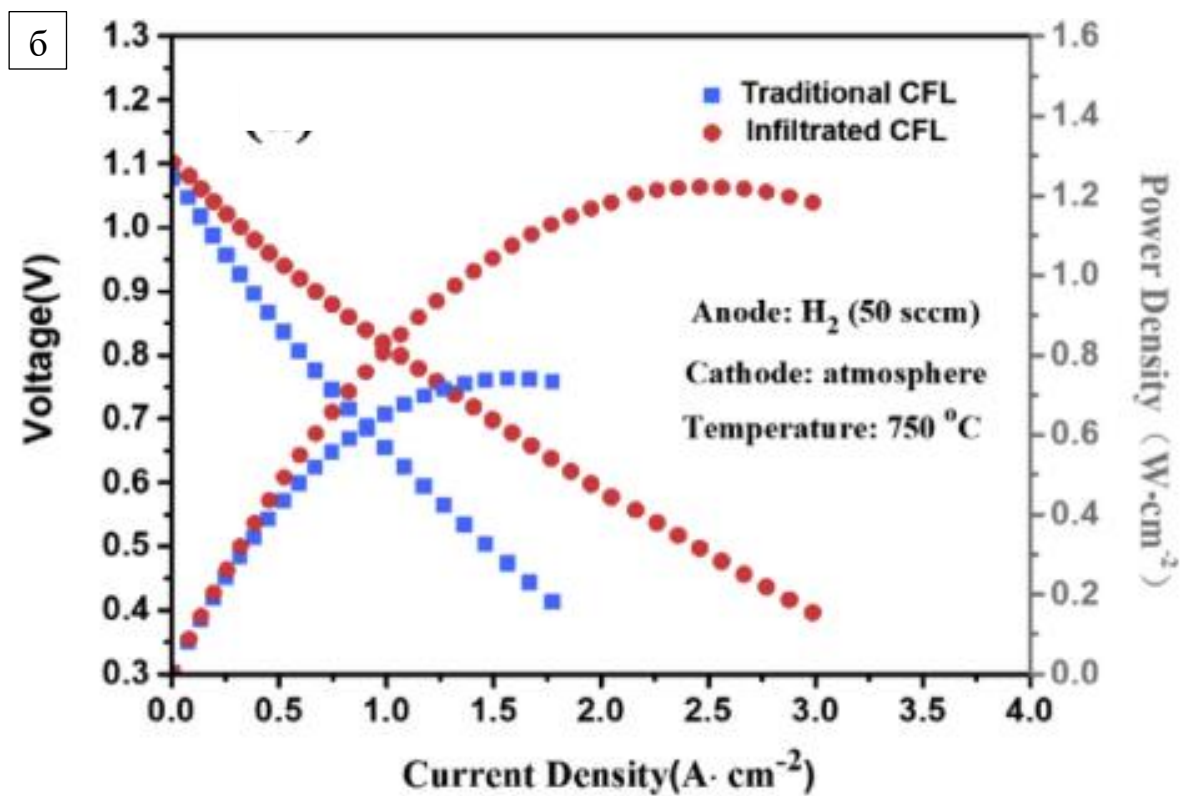
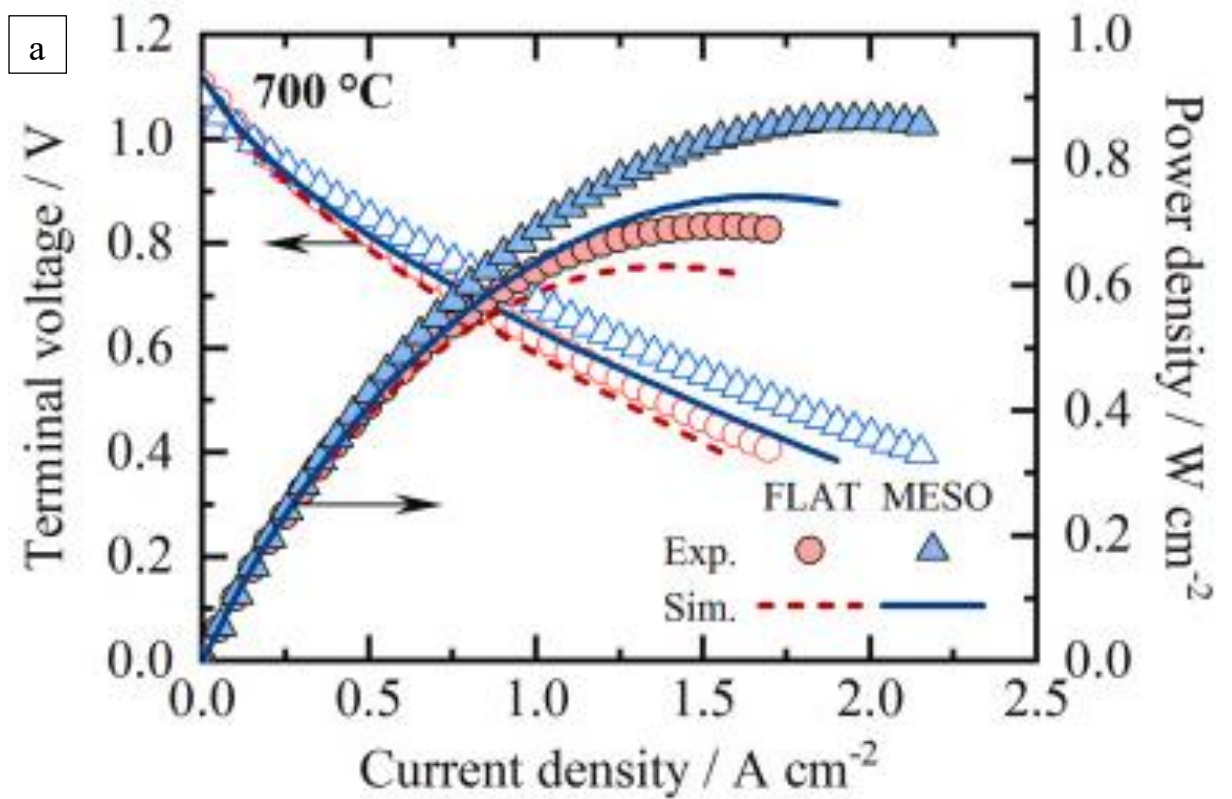


Рисунок 42 – Вольтамперные и мощностные характеристики единичных анод-поддерживающих ТОТЭ из работ [92] (а) и [97] (б).

Видно, что характеристики элементов, полученных в данной работе, не уступают характеристикам, получаемым другими исследователями [92,97-100]. При температурах 750 и 700 °С плотность снимаемой мощности изучаемых элементов при напряжении 0,7 В составила 1 и 0,8 Вт/см² (рисунок 40а), соответственно, а плотности мощности при соответствующих температурах у образцов, созданных в [92] и [97], составили 1 и 0,6 Вт/см².

Для оценки полученных характеристик в работе были проведены исследования образцов, изготовленных идентичным образом на основе коммерческой двухслойной анодной подложки производства KCeraCell Co Ltd. (Республика Корея). Двухслойный 8YSZ/GDC электролит был изготовлен методом магнетронного напыления с последующим отжигом при температуре 1200 °С, катод состава LSCF/GDC-LSCF был изготовлен методом трафаретной печати с последующим отжигом при температуре 1000 °С. Полученные вольтамперные и мощностные характеристики, а также годографы импедансных спектров приведены на рисунке 43.

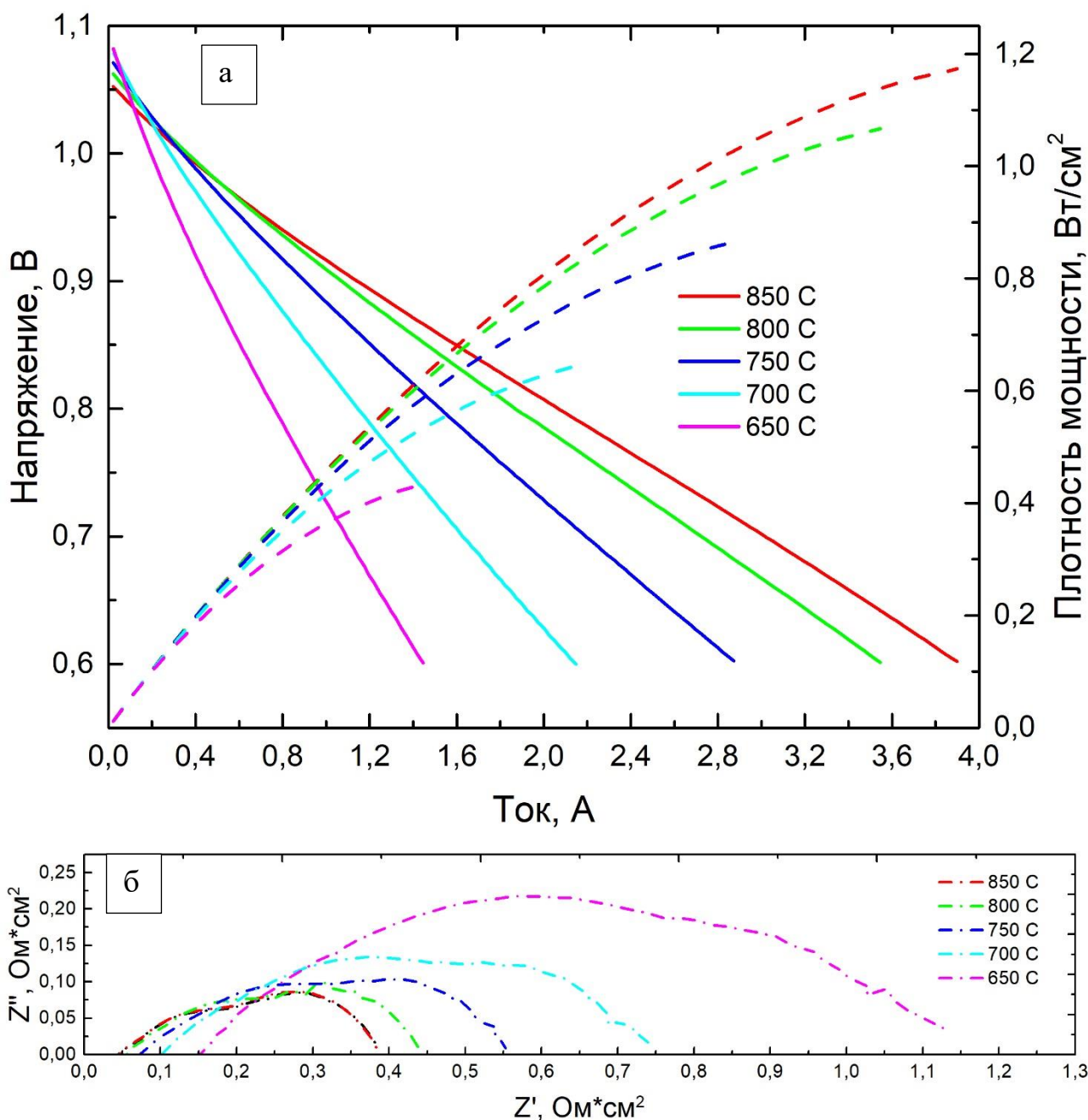


Рисунок 43 – (а) Вольтамперные и мощностные характеристики, (б) годографы импедансных спектров единичных образцов ТОТЭ, изготовленных на основе двухслойной анодной подложки производства KCeraCell Co Ltd.

Видно, что при температуре 850 °С полученные характеристики очень близки к характеристикам ТОТЭ, созданным на основе анодных подложек, разработанных в данной работе (рисунок 40а). Однако, при рабочих температурах анод-поддерживающих ТОТЭ (650-750 °С) образец ТОТЭ, изготовленный на основе коммерческой подложки, показал более низкие

характеристики – при напряжении 0,7 В при температуре 700 °С плотность мощности составила около 0,6 Вт/см². При этом омическая составляющая для обоих образцов составила 0,1 Ом·см². Стоит отметить, что электролит и катод для этих образцов были изготовлены одинаковым образом. Это позволяет предполагать, что менее высокие характеристики образца, изготовленного на основе коммерческой подложки, связаны с более высоким сопротивлением анодной подложки.

Стоит также упомянуть о том, что существует ряд работ, где получены рекордные характеристики на образцах единичных ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции. Например, в работе [101] для улучшения мощностных характеристик единичного анод-поддерживающего ТОТЭ был модифицирован один из электродов элемента – многослойный тонкопленочный катод состава LSC/CGO/LSC толщиной 150 нм был изготовлен методом магнетронного напыления. В результате, плотность снимаемой мощности при температуре 800 °С составила более 2 Вт/см². Однако, в подобных работах ничего не сообщается о стабильности характеристик ячеек.

Выводы по разделу 3.3

Показано, что микроструктура и пористость функционального слоя анодной подложки влияет на величину и соотношение омического сопротивления электролита и сопротивления отдельных стадий электродной реакции. Использование мелкодисперсного оксида никеля, полученного из соли, позволяет изготовить анод с большей плотностью трехфазных границ в его функциональном слое и, как следствие, с увеличенной каталитической активностью.

Показатель плотности мощности единичных ТОТЭ, полученных на основе двухслойных анодных подложек улучшенной прочности, разработанных в данной работе, был на уровне зарубежных аналогов или даже выше: при температуре 850 °С он составляет 1,4 Вт/см², а при 700 °С – почти 1 Вт/см².

Было показано, что электрохимические характеристики единичных анод-поддерживающих ТОТЭ находятся на уровне характеристик аналогичных элементов, разрабатываемых и исследуемых другими авторами.

Заключение

Диссертационная работа посвящена разработке технологии изготовления двухслойных несущих анодных подложек с тонкопленочным электролитом для планарных ТОТЭ второго поколения размером 100x100 мм, в которых тонкий функциональный слой (20 мкм) обеспечивает протекание реакций окисления топлива и смены типа носителя заряда, а опорный токосъемный слой (400 мкм) выполняет функции токосъема и обеспечивает механическую прочность ТОТЭ. Проведенные в настоящей работе исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Экспериментально показана взаимосвязь микроструктуры токосъемного слоя с механическими характеристиками двухслойных анодных подложек. Для этого были изготовлены экспериментальные образцы анодных подложек с использованием композитных 8YSZ/NiO порошков с различной морфологией частиц. Механические характеристики керамических образцов в окисленном – 8YSZ/NiO, и восстановленном – 8YSZ/Ni, состояниях были изучены с помощью трехточечного метода на изгиб. Показано, что для получения механически прочных двухслойных анодных подложек в токосъемном слое каркас керамической структуры должен быть сформирован достаточно крупными зернами электролита, при этом зерна электронного проводника (никеля) должны быть на порядок меньше по размеру и преимущественно занимать свободный объем между зернами электролита.

Показано, что при подготовке композитного материала для получения мелких зерен электронного проводника целесообразно использовать соли никеля, поскольку это приводит к получению структуры с развитым каркасом из зерен 8YSZ, который не разрушается при изменении объема зерен NiO/Ni даже в пористых структурах.

2. Дополнительная пористость в структуре токосъемного слоя создана с использованием порообразователя. Показано, что наличие в токосъемном слое

открытой пористости, созданной порообразователем, не ухудшило механическую прочность анодных подложек.

3. В работе проведена оптимизация состава суспензий с целью получения бездефектных двухслойных анодных подложек. С целью минимизации напряжений, возникающих в структуре двухслойной подложки в процессе спекания, в суспензиях для изготовления токосъемного и функционального слоя выровнено содержание органических компонентов путем дополнительного введения пластификаторов в суспензию для функционального слоя.

4. С помощью термогравиметрических исследований изучена динамика термического разложения сырой ленты. Для предотвращения разрушения подложки в процессе выгорания органических компонентов проведена оптимизация режима высокотемпературной обработки. В температурной области активного выгорания порообразователя и связующего компонента, находящейся в пределах 160-420 °С, производится многоступенчатый нагрев со скоростями, варьирующимися от 5 до 30 °С/час с дополнительной выдержкой при 220 °С в течение 1 часа.

5. Для получения плоскопараллельных анодных подложек размером 100x100 мм обжиг пластин осуществлялся под пластинами-пригрузами с рельефом в виде выступов и углублений. Такая геометрия пластин предотвращает их деформацию во время обжига, следовательно, положительно влияет на плоскостность готовых изделий, а также позволяет их повторное использование для последующих циклов обжигов, что удешевляет технологию.

6. В работе исследованы электрохимические характеристики модельных образцов единичных ТОТЭ второго поколения, созданных на основе механически стабильных двухслойных анодных подложек, с нанесенным газоплотным двухслойным электролитом состава 8YSZ/GDC, изготовленным методом магнетронного напыления, и катодом состава LSCF/GDC-LSCF, изготовленным методом трафаретной печати.

Показано, что ТОТЭ второго поколения демонстрируют высокие мощностные характеристики – при 700 °С при напряжении 0,7 В плотность мощности составила 0,8 Вт/см².

7. Результаты электрохимических характеристик свидетельствуют о том, что использование мелкодисперсного оксида никеля, полученного из соли никеля, в функциональном анодном слое положительным образом влияет на каталитическую активность ТОТЭ из-за высокой плотности трехфазных границ в функциональном слое анода.

8. В Диссертационной работе разработана и запатентована технология изготовления двухслойных анодных подложек для планарных ТОТЭ второго поколения размером 100x100 мм на промышленном оборудовании компании АО «НЭВЗ–Керамикс». Подложки состояли из несущего пористого токоъемного слоя (400 мкм) и тонкого функционального слоя (20 мкм) с соотношением NiO к 8YSZ 60/40 об. % – вблизи второго перколяционного порога и NiO к 8YSZ 40/60 об. % – вблизи первого перколяционного порога, соответственно.

Результаты исследований, выполненных в диссертационной работе, изложены в трех публикациях, в том числе в высокорейтинговом журнале Materials Letters (квартиль Q1), индексируемом системами цитирования Web of Science, Scopus, а также оформлены в виде патента на изобретение «Способ изготовления двухслойной анодной подложки с тонкопленочным электролитом для твердооксидного топливного элемента».

Список сокращений и условных обозначений

ВОЗ	Всемирная организация здравоохранения
ТОТЭ	твердооксидный топливный элемент
КПД	коэффициент полезного действия
8YSZ	$Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{2-x}$
КТР	коэффициент теплового расширения
ПВБ	поливинилбутираль
ПАВ	поверхностно-активное вещество
ТГ	термогравиметрия
10Sc1YSZ	$Zr_{0.89}Sc_{0.1}Y_{0.01}O_{2-x}$
10SC1CeSZ	$Zr_{0.89}Sc_{0.1}Ce_{0.01}O_{2-x}$
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
OCV	напряжение открытой цепи
ПЭГ	полиэтиленгликоль
ПЭТФ	полиэтилентерефталат
CPE	элемент постоянной фазы, constant phase element
SZ	стабилизированный диоксид циркония
LSC	$(La_{0.80}Sr_{0.20})_{0.95}CoO_{3-x}$
LSCF	$(La_{0.60}Sr_{0.40})_{0.95}Co_{0.20}Fe_{0.80}O_{3-x}$
GDC	$(Ce_{0.9}Gd_{0.1})O_{1.95}$

Список литературы

1. A review of heat transfer and thermal management methods for temperature gradient reduction in solid oxide fuel cell (SOFC) stacks / Z. Zeng, Yu. Qian, Ya. Zhang, Ch. Hao, D. Don [et al.] // *Applied Energy*. – 2020. – Vol. 280. – P. 115899.
2. Comparison study on different SOFC hybrid systems with zero-CO₂ emission / L. Duang, K. Huang, X. Zhang Y. Yang // *Energy*. – 2013. – Vol. 58, № 1. – P. 66-77.
3. Inac, S. Global warming, environmental and sustainability aspects of a geothermal energy based biodigester integrated SOFC system / S. Isnak, S. O. Unverdi, A. Midili // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol. 45, № 60. – P. 35039-35052.
4. Herle, J.V. Biogas as a fuel source for SOFC co-generators / J. V. Herle, Y. Membrez, O. Bucheli // *Journal of Power Sources*. – 2004. – Vol. 127, № 1-2. – P. 300-312.
5. Internal reforming SOFC running on biogas / Y. Shiratori, T. Ijichi, T. Oshim, K. Sasaki // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – Vol. 35, № 15. – P. 7905-7912.
6. Shiratori, Y. Feasibility of direct-biogas SOFC / Y. Shiratori, T. Oshima, K. Sasaki // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2008. – Vol. 33, № 21. – P. 6316-6321.
7. Biogas reforming process investigation for SOFC application / V. Chiodo, A. Galvagno, A. Lanzini [et al.] // *Energy Conversion and Management*. – 2015. – Vol. 98. – P. 252-258.
8. Multilayered electrolyte-supported SOFC based on NEVZ-Ceramics membrane / I. Burmistrov, D. Agarkov, S. Bredikhin [et al.] // *ECS Transactions*. – 2013. – Vol. 57, № 1 – P. 917-923.
9. Preparation of membrane-electrode assemblies of solid oxide fuel cells by co-sintering of electrodes / I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov, F.M. Tsybrov,

- S.I. Bredikhin // Russian Journal of Electrochemistry. – 2016. – Vol. 52, № 7. – P. 669-677.
10. Fabrication of membrane-electrode assemblies for solid-oxide fuel cells by joint sintering of electrodes at high temperature / I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov, E.V. Korovkin [et al.] // Russian Journal of Electrochemistry. – 2017. – Vol. 53, № 8. – P. 873-879.
 11. Demin, A.K. Solid oxide fuel cells in Russia / A.K. Demin // Fuel Cell Technologies: State and Perspective. – Ed. By N. Sammes. – 2005. – P. 11-18.
 12. Performance of anode-supported SOFCs fabricated with EPD techniques / K. Yamaji, H. Kishimoto, Yu. Xiong [et al.] // Solid State Ionics. – 2004. – Vol. 175, № 1-4. – P. 165-169.
 13. Fabrication characteristics of an anode-supported thin-film electrolyte fabricated by the tape casting method for IT-SOFC / J.-H. Song, S.-I. Park, J.-H. , H.-S. Kim // Journal of Materials Processing Technology. – 2008. – Vol. 198, № 1-3. – P. 414-418.
 14. Fabrication of bilayered YSZ/SDC electrolyte film by electrophoretic deposition for reduced-temperature operating anode-supported SOFC / M. Matsuda, T. Hosomi, K. Murata [et al.] // Journal of Power Sources. – 2007. – Vol. 165, № 1. – P. 102-107.
 15. Performance of an anode-supported SOFC with anode functional layers / K. Chen, X. Chen, Z. Lu [et al.] // Electrochimica Acta. – 2008. – Vol. 53, № 27. – P. 7825-7830.
 16. Chemical vapor deposition of electrolyte thin films based on yttria-stabilised zirconia / N.V. Gelfond, O.F. Bobrenok, M.R. Predtechensky [et al.] // Inorganic Materials. – 2008. – Vol. 45, № 6. – P. 659-665.
 17. Bobrenok, O.F. Solid oxide fuel cells with film electrolytes prepared by chemical vapor deposition / O.F. Bobrenok, M.R. Predtechenskii // Russian Journal of Electrochemistry. – 2010. – Vol. 46, № 7. – P. 798-804.

18. Planar LT-SOFC stack and fuel processor development at IPPE / V. Ruzhnikov, N. Khramushin, A. Gulevich [et al.] // *ECS Transactions*. – 2007. – Vol. 7, № 1. – P. 215-220.
19. Kaur, G. SOFC Technology: Its working and components / G. Kaur // *Solid Oxide Fuel Cell Components*. – Springer, 2016. – P. 79-122.
20. Zaccaria, V. SOFC degradation model for cyber-physical simulations and control of fuel cell gas turbine hybrid systems // PhD Thesis. – Università' Degli Studi Di Genova, 2017. – P. 1-149.
21. Tanim, T. Modeling a 5 kWe planar solid oxide fuel cell based system operating on JP-8 fuel and comparison with tubular cell based system for auxiliary and mobile power applications / T. Tanim, D.J. Bayless, J.P. Trembly // *Journal of Power Sources*. – 2014. – Vol. 245, № 1. – P. 986-997.
22. Worldwide SOFC technology overview and benchmark / L. Blum, W.A. Meulenberg, H. Nabelek, R. Steinberg-Wilckens // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2005. – Vol. 2, № 6. – P. 482-492.
23. The environmental impact of manufacturing planar and tubular solid oxide fuel cells / V. Karakoussis, N.P. Brandon, M. Leach, R. van der Vorst // *Journal of Power Sources*. – 2001. – Vol. 101, № 1. – P. 10-26.
24. Intermediate temperature micro-tubular SOFCs with enhanced performance and thermal stability / C. Yang, C. Jin, M. Liu, F. Chen // *Electrochemistry Communications*. – 2013. – Vol. 34, P. 231-234.
25. Analysis of micro-tubular SOFC stability under ambient and operating temperatures / W. Kong, W. Zhang, H. Huang [et al.] // *Journal of Materials Science&Technology*. – 2018. – Vol. 34, № 8. – P. 1436-1440.
26. Anode-Supported tubular micro-solid oxide fuel cell / P. Sarkar, L. Yamarte, H. Rho, L. Johanson // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2007. – Vol. 4, № 2. – P. 103-108.
27. Lessing, P.A. A review of sealing technologies applicable to solid oxide electrolysis cells / P.A. Lessing // *Journal of Materials Science*. – 2007. – Vol. 42. – P. 3465-3476.

28. Effect of characteristics of Y_2O_3/ZrO_2 powders on fabrication of anode-supported solid oxide fuel cells / Y.J. Leng, S.H. Chan, K.A. Khor [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2003. – Vol. 117. – P. 26-34.
29. Ceramic membranes based on scandium-stabilised ZrO_2 obtained by tape casting technique / O.V. Tiunova, O.Yu. Zadorozhnaya, Yu.K. Nepochatov [et al.] // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2013. – Vol. 50, № 8. – P. 719-724.
30. Layered solid-electrolyte membranes based on zirconia: production technology / O.Yu. Zadorozhnaya, E.A. Agarkova, O.V. Tiunova, Yu.K. Nepochatov // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2020. – Vol. 56, № 2. – P. 124-131.
31. Three-layered membranes for planar solid oxide fuel cells of the electrolyte-supported design: characteristics and applications / E.A. Agarkova, D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov [et al.] // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2020. – Vol. 56, № 2. – P. 132-138.
32. Structure and properties of the crystals of solid electrolytes $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_y$ ($x=0.035-0.11$, $y=0-0.02$) Prepared by selective melt crystallization / M.A. Borik, S.I. Bredikhin, V.T. Bublik [et al.] // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2016. – Vol. 52, № 7. – P. 655 661.
33. Electrotransport characteristics of ceramic and single crystal materials with the $(ZrO_2)_{0.89}(Sc_2O_3)_{0.10}(Y_2O_3)_{0.01}$ composition / I.E. Kuritsyna, S.I. Bredikhin, D.A. Agarkov [et al.] // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2018. – Vol. 54, № 6. – P. 481-485.
34. Relationships between mechanical stability of anode supports and electrochemical performance of intermediate-temperature SOFCs / E.A. Agarkova, O.Yu. Zadorozhnaya, I.N. Burmistrov [et al.] // *Materials Letters*. – 2021. – Vol. 303. – P. 130516.
35. Bilayered anode supports for planar solid oxide fuel cells: fabrication and electrochemical performance / E.A. Agarkova, I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov [et al.] // *Materials Letters*. – 2021. – Vol. 283. – P. 128752.

36. Tape casting of bilayered anode supports and electrochemical performance of SOCs based on them / E.A. Agarkova, O.Yu. Zadorozhnaya, I.N. Burmistrov [et al.] // Russian Journal of Electrochemistry. – 2022. – Vol. 58, № 2. – P. 114-121.
37. Fabrication of tubular NiO/YSZ anode-support of solid oxide fuel cell by gelcasting / D. Dong, J. Gao, X. Liu, G. Meng // Journal of Power Sources. – 2007. – Vol. 165, № 1. – P. 217-223.
38. Kim, M. Fabrication of anode support for solid oxide fuel cell using zirconium hydroxide as a pore former / M. Kim, J. Lee, J.-H. Han // Journal of Power Sources. – 2011. – Vol. 196, № 5. – P. 2475-2482.
39. Development of a planar SOFC device using screen-printing technology / D. Rotureau, J.-P. Viricelle, C. Pijolat [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – Vol. 25, № 12. – P. 2633-2636.
40. Screen-printing inks for the fabrication of solid oxide fuel cell films: A review / M.R. Somalu, A. Muchtar, W.R.W. Daud, N.P. Brandon // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – Vol. 75. – P. 1-426.
41. Processing of YSZ, screen printing pastes and the characterization of the electrolyte layers for anode supported SOFC / P. Ried, C. Lorenz, A. Bronstrup [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – Vol. 28, № 9. – P. 1801-1808.
42. Anode supported solid oxide fuel cells (SOFC) by electrophoretic deposition / S.M. Majhi, S.K. Behura, S. Bhattacharjee [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – Vol. 36, № 22. – P. 14930-14935.
43. Pikalova, E.Yu. Electrophoretic deposition in the solid oxide fuel cell technology: Fundamentals and recent advances / E.Yu. Pikalova, E.G. Kalinina // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2019. – Vol. 116. – P. 109440.
44. A review of key parameters for effective electrophoretic deposition in the fabrication of solid oxide fuel cells / I. Azam, J.C.W. Mah, A. Muchtar [et al.] // Journal of Zhejiang University-SCIENCE A. – 2018. – Vol. 10. – P. 811-823.

45. Magnetron-sputtered YSZ and CGO electrolytes for SOFC / A.A. Solovyev, A.V. Shipilova, A.V. Ionov [et al.] // *Journal of Electronic Materials*. – 2016. – Vol. 45. – P. 3921-3928.
46. Comparison of in-situ Raman studies of SOFC with thick single-crystal and thin-film magnetron sputtered membranes / D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, G.M. Eliseeva [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2020. – Vol. 344. – P. 115091.
47. Influence of deposition temperature of GDC interlayer deposited by RF magnetron sputtering on anode-supported SOFC / W. Wu, X. Wang, Z. Liu [et al.] // *Fuel Cells*. – 2014. – Vol. 14, № 2. – P. 171-176.
48. Magnetron sputtered LSC thin films for solid oxide fuel cell application / E.A. Smolyanskiy, S.A. Linnik, I.V. Ionov [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2018. – Vol. 1115, № 3. – P. 032080.
49. Thorel, A. Tape casting ceramics for high temperature fuel cell application / A. Thorel // *Ceramic Materials*. – Ed. W. Wunderlich. – 2010.
50. Roosen, A. Tape casting / A. Roosen // *Ceramics Science and Technology*. – Ed. Ralf Riedel, I-Wei Chen. – 2013.
51. Fabrication of high-quality electrode films for solid oxide fuel cell by screen printing: A review on important processing parameters / N.A. Baharuddin, N.F.A. Rahman, H.Abd. Rahman [et al.] // *International Journal of Energy Research*. – 2020. – Vol. 44, № 11. – P. 8296-8313.
52. Optimization on technical parameters for fabrication of SDC film by screen printing used as electrolyte in IT-SOFC / L. Zhao, X. Huang, R. Zhu [et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2008. – Vol. 69, № 8. – P. 2019-2024.
53. Kelly, P. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications / P. Kelly, R.D. Arnell // *Vacuum*. – 2000. – Vol. 56, № 3. – P. 159-172.
54. Kaisern, A. Uniaxial hydraulic pressing as shaping technology for advanced ceramic products of larger size / A. Kaisern, R. Lutz // *Interceram*. – 2011. – P. 230-234.

55. Mahmud, L.S. Challenges in fabricating planar solid oxide fuel cells: A review / L.S. Mahmud, A. Muchtar, M.R. Somalu // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – Vol. 72. – P. 105-116.
56. Kong, J. Ni-YSZ gradient anodes for anode-supported SOFCs / J. Kong, K. Sun, D. Zhou [et al.] // Journal of Power Sources. – 2007. – Vol. 166, № 2. – P. 337-342.
57. La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-x}-SDC carbonate composite cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells / H.A. Rahman, A. Muchtar, N. Muhamad, H. Abdullah // Materials Chemistry and Physics. – 2013. – Vol. 141, № 2-3. – P. 752-757.
58. Choi, H. Fabrication and characterization of anode supported YSZ/GDC bilayer electrolyte SOFC using dry press process / H. Choi, G.Y. Cho, S.-W. Cha // International Journal of Precious Engineering and Manufacturing Green Technology. – 2014. – Vol. 1, № 1. – P. 95-99.
59. Effects of anode material and fuel on anodic reaction of solid oxide fuel cells / T. Setoguchi, K. Okamoto, K. Eguchi, H. Arai // Journal of Electrochemical Society. – 1992. – Vol. 139, № 10. – P. 2875-2880.
60. Rossmeisl, J. Trends in catalytic activity for SOFC anode materials / J. Rossmeisl, W.G. Bessler // Solid State Ionics. – 2008. – Vol. 178, № 31-32. – P. 1694-1700.
61. Zhu, W.Z. A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells / W.Z. Zhu, S.C. Deevi // Materials Science and Engineering A. – 2003. – Vol. 362. – P. 228-239.
62. Reaction compounds in the vicinity of Ni-SDC/LSGM interface and performance of SOFC single cells with different anode thickness / K. Kawahara, S. Suda, M. Suzuki // ECS Transactions. – 2007. – Vol. 7, № 1. – P. 1381.
63. Microstructural and electrochemical study of charge transport and reaction mechanism in Ni/YSZ anode / I. Bredikhin, V. Sinitsyn, A. Aronin [et al.] // ECS Transactions. – 2007. – Vol. 7, № 1. – P. 1541-1546.
64. Development of IT-SOFC unit cells with anode-supported thin electrolytes via tape casting and co-firing / H. Moon, S.D. Kim, S.H. Hyun,

- H.S. Kim // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2008. – Vol. 33, № 6. – P. 1758-1768.
65. Wu, Z. Modeling of ambipolar transport properties of composite mixed ionic-electronic conductors / Z. Wu, M. Liu // *Solid State Ionics*. – 1997. – Vol. 93. – P. 65-84.
66. Radovic, M. Mechanical properties of tape cast nickel-based anode materials for solid oxide fuel cells before and after reduction in hydrogen / M. Radovic, E. Lara-Curzio // *Acta Materialia*. – 2004. – Vol. 52, N 20. – P. 5747-5756.
67. Сканирующая электронная микроскопия. – ЦКП ИФТТ РАН. Режим доступа: <http://www.issp.ac.ru:8080/oborud/gruppa-elektrokhimicheskikh-issledovaniy-batarey-tote/>.
68. Растровая электронная микроскопия. Режим доступа: <https://mipt.ru/upload/medialibrary/6f6/SEM.pdf>.
69. Быков Ю.А. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ. Аппаратура, принцип работы, применение / Ю.Ф. Быков, С.Д. Карпухин // Учебное пособие: МГТУ им. Н.Э. Баумана. – под ред. Ю.А. Быкова. Режим доступа: <http://lab.bmstu.ru/students/MIM/SEM.pdf>.
70. Термогравиметрический и дифференциальный термический анализ. Режим доступа: <http://www.issp.ac.ru/lmet/en/methods/tg>.
71. Нагревающие микроскопы Misura HSML. Режим доступа: http://granat-e.ru/misura_hsml.html.
72. Универсальная испытательная машина. Режим доступа: <https://test-systems.ru/produkcija/universalnye-ispytatelnye-mashiny/111/uts-111.2-50-22>.
73. Jiang, S.P. Development of lanthanum strontium cobalt ferrite perovskite electrodes of solid oxide fuel cells – A review / S.P. Jiang // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44, № 14. – P. 7448-7493.
74. Brief Review: Electrochemical performance of LSCF composite cathodes – Influence of ceria-electrolyte and metals element / S. Ahmad, M.S.A. Bakar, H.A. Rahman, A. Muchtar // *Applied Mechanics and Materials*. – 2014. – Vol. 695. – P. 3-7.

75. Zhao, L. Enhanced chromium tolerance of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-x}$ electrode of solid oxide fuel cells by $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ impregnation / L. Zhao, S. Amarasinghe, S.P. Jiang // *Electrochemistry Communications*. – 2013. – Vol. 37. – P. 84-87.
76. Enhanced performance of LSCF cathode through surface modification / M. Liu, D. Ding, K. Blinn [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – Vol. 37, № 10. – P. 8613-8620.
77. A review of AC impedance modeling and validation in SOFC diagnosis / Q.-A. Huang, R. Hui, B. Wang, J. Zhang // *Electrochimica Acta*. – 2007. – Vol. 52, № 28. – P. 8144-8164.
78. Thermo-mechanical stress analyses of solid oxide fuel cell anode based on three-dimensional microstructure reconstruction / Y. Xiang, Y. Da, Z. Zhong [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol. 45, № 38. – P. 19791-19800.
79. YSZ-MgO composite electrolyte with adjusted thermal expansion coefficient to other SOFC components / Y. Shiratori, F. Tietz, H.P. Buchkremer, D. Stover // *Solid State Ionics*. – 2003. – Vol. 164, № 1-2. – P. 27-33.
80. NiO-8YSZ cermet re-oxidation of anode supported solid oxide fuel cell: From kinetics measurements to mechanical damage prediction / J. Laurencin, V. Roche, C. Jaboutian [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – Vol. 37, № 17. – P. 12557-12573.
81. Пат. CN201410653145, IPC H01M4/86, H01M4/88. Solid oxide fuel cell (SOFC) and preparing method thereof / Jie L., Yu Z., Hua H., Jianfeng G., Chusheng C. Заявитель и патентообладатель University of Science and Technology of China, заявл. 17.11.2014, опубл. 04.02.2015.
82. Пат. US202117563817, IPC H01M4/86, H01M4/88. Manufacturing method of large area thin film anode supported planar SOFC / Hyun S.R., Amjad H., Woo J.D., Eun H.J., Bok L.S., Hyoung L.T., Hun K.T., Su K.B., Заявитель и патентообладатель Korean Institute of Energy and Resources, заявл. 29.12.2020, опубл. 30.06.2022.

83. Пат. CN202010217825, IPC H01M4/86, H01M4/88, H01M8/12. Forming method of solid oxide fuel cell substrate / Dan X., Shifeng X., Hengs W., Jingchao S., Jie L., An Y. Заявитель и патентообладатель Shenyang Aerospace University, заявл. 25.03.2020, опубл. 03.07.2020.
84. Пат. CN202110602125, IPC H01M4/88, H01M8/12. Substrate type SOFC anode support body and preparation method and equipment thereof / Daming C., Shikai Z., Zhonghai W., Chuanwei X., Tengfei M., Xiaoyong L., Hongda L., Xiaojiao Z., Jie L. Заявитель и патентообладатель Shandong Industry Ceramics Researching Institute, заявл. 31.05.2021, опубл. 07.09.2021.
85. Пат. KR20090071438, IPC H01M8/02, H01M8/12. Unit cell for solid oxide fuel cell and manufacturing method thereof / Hoon S.J., Min P.Y., Goo K.S., Soo B.W., Hyeong K.D., Hwan J.J. Заявитель и патентообладатель POSCO International Corporation, заявл. 03.08.2009, опубл. 10.02.2011.
86. Structural, mechanical, and transport properties of Scandia and yttria partially stabilized zirconia crystals / E.A. Agarkova, M.A. Borik, A.V. Kulebyakin [et al.] // Inorganic Materials. – 2019. – Vol. 55, № 7. – P. 748-753.
87. Phase composition, structure and mechanical properties of PSZ (partially stabilized zirconia) crystals as a function of stabilizing impurity content / M.A. Borika, V.T. Bublik, A.V. Kulebyakin [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 586. – P. 231-235.
88. Mistier, R.E. Tape Casting. Theory and practice / R.E. Mistier, E.R. Twiname – American Ceramic Society. – 2000. – 298 с.
89. Пат. TW20070144038, IPC H01M8/10. A novel process for fabrication of a sputter deposited fully dense electrolyte layer embedded in a high performance membrane electrolyte assembly (MEA) (unit cell) of solid oxide fuel cell / Tai-Nan L., Maw-Chwain L., Wei-Xin K., Yang-Chuang C., Chun-Hsiu W., Li-Fu L. Заявитель и патентообладатель Institute of Nuclear Energy Research, заявл. 21.11.2007, опубл. 01.06.2009.
90. Пат. WO2018FR52360, IPC C23C14/08, C23C14/34, C23C14/35. Method for manufacturing an electrolyte for solid oxide fuel cells by magnetron cathode

- sputtering / Julien V., Anne-Lise T., Pierre-Laurent C. Заявитель и патентообладатель French Alternative Energies and Atomic Energy Commission, French National Center for Scientific Research, University of Orleans, заявл. 26.09.2017, опубл. 22.02.2022.
91. Пат. US20080808945, IPC C23C14/35. Method for making a thin layer solid oxide fuel cell, a so0called SOFC / Pascal B. Заявитель и патентообладатель Brault Pascal, заявл. 20.12.2007, опубл. 13.01.2011.
 92. Mechanism of improved electrochemical performance of anode-supported solid oxide fuel cells by mesostructural modification of electrode-electrolyte enterface / H. Seo, M. Kishimoto, T. Nakagawa [et al.] // Journal of Power Sources. – 2021. – Vol. 506. – P. 230107.
 93. Electrochemical property of multi-layer anode supported solid oxide fuel cell fabricated through sequential tape-casting and co-firing / X. Chen, W. Ni, X. Du [et al.] // Journal of Materials Science&Technology. – 2019. – Vol. 35, № 4. – P. 695-701.
 94. Effect of yttrium-stabilised bismuth bilayer electrolyte thickness on the electrochemical performance of anode-supported solid oxide fuel cells / D. Panuh, S.A. Muhammed Ali, D. Yulianto [et al.] // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47, № 5. – P. 6310-6317.
 95. Degradation behavior of Ni-YSZ anode-suported solid oxide fuel cells (SOFCs) as a function of H₂S concentration / H.S. Lee, H.M. Lee, J.-Y. Park, H.-T. Lim // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – Vol. 43, № 49. – P. 22511-22518.
 96. Electrochemical performance and redox stability of solid oxide fuel cells supported on dual-layered anodes of Ni-YSZ cermet and Ni-Fe alloy / M. Wang, N. Li, Z. Wang [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – Vol. 47, № 8. – P. 5453-5461.
 97. Performance and DRT analysis of infiltrated functional cathode based on the anode supported SOFCs with long-term stability / Z. Zheng, J. Jing, Z. Lei [et

- al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – Vol. 47, № 41. – P. 18139-18147.
98. Improvement in the electrochemical performance of anode-supported solid oxide fuel cells by meso- and nanoscale structural modifications / H. Seo, J. Jing, Z. Lei [et al.] // Fuel cells. – 2020. – Vol. 20, № 5. – P. 570-579.
99. 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. – P. 575-584.
100. Improvement of output performance of solid oxide fuel cells by optimizing the active anode functional layer / X. Chen, J. Lin, L. Sun [et al.] // Electrochimica Acta. – 2019. – Vol. 298. – P. 112-120.
101. Anode-supported solid oxide fuel cells with multilayer LSC/CGO/LSC cathode / A.A. Solovyev, K.A. Kuterbekov, S.A. Nurkenov [et al.] // Fuel Cells. – 2021. – Vol. 21, № 4. – P. 408-412.