

УДК 621.352.6

Сравнение технологий изготовления электролита для твердооксидных топливных элементов

© Ю.А. Верхозина

*Иркутский национальный исследовательский технический университет,
г. Иркутск, Российская Федерация*

Аннотация. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой устройства преобразования энергии, способные генерировать электроэнергию с высоким КПД (до 60 % по электрической энергии и до 90 % с учётом тепловой энергии), и считаются одной из ключевых технологий для будущей экономики водородной энергетики. Технологически топливные элементы следует рассматривать как более совершенные системы в сравнении с двигателями внутреннего сгорания, тепловыми и атомными электростанциями, работа которых сопровождается выбросом вредных побочных продуктов. Топливный элемент состоит из электролита и двух электродов: анода и катода. Электролит обладает высокой ионной и низкой электронной проводимостью. На аноде протекает реакция окисления восстановителя, на катоде – восстановление окислителя. Твердооксидные топливные элементы используют твёрдый керамический электролит, который при высоких температурах (600–1000 °С) действует как ионный проводник. В данной статье представлено сравнение трёх процессов изготовления твердооксидных электролитов, а именно нанесение покрытия погружением, трафаретная печать и плёночное литьё. Качество электролитов оценивается с помощью измерений производительности, анализа импеданса и микроструктурных исследований ячеек. Плотность электролита увеличивается с увеличением температуры спекания для всех исследованных методов изготовления.

Ключевые слова: твердооксидный топливный элемент, электролит, плёночное литьё, погружное покрытие, трафаретная печать

Comparison of Electrolyte Manufacturing Technologies for Solid Oxide Fuel Cells

© Julia A. Verkhovina

*Irkutsk National Research Technical University,
Irkutsk, Russian Federation*

Abstract. Solid oxide fuel cells (SOFCs) are energy conversion devices capable of generating electricity with high efficiency (up to 60 % in terms of electrical energy and up to 90 % in terms of thermal energy), and are considered to be one of the key technologies for the future hydrogen energy economy. Technologically, fuel cells should be considered as more advanced systems in comparison with internal combustion engines, thermal and nuclear power plants, the operation of which is accompanied by the release of harmful by-products. The fuel cell consists of an electrolyte and two electrodes: an anode and a cathode. The electrolyte has high ionic and low electronic conductivity. The oxidation reaction of the reducing agent proceeds at the anode, and the oxidant is reduced at the cathode. Solid oxide fuel cells use a solid ceramic electrolyte that acts as an ionic conductor at high temperatures (600–1000 °C). This article compares three processes for making solid oxide electrolytes, namely dip coating, screen printing, and film casting. The quality of electrolytes is assessed through performance measurements, impedance analysis and microstructural cell studies. The density of the electrolyte increases with an increase in the sintering temperature for all investigated manufacturing methods.

Keywords: solid oxide fuel cell, electrolyte, film casting, dip coating, screen printing

В последнее время всё большее количество исследований новых и возобновляемых источников энергии проводится из-за истощения запасов ископаемого топлива и из-за экологических проблем. Существующие возобновляемые источники энергии, например, солнечная и ветровая энергия, обладают многочисленными экологическими

преимуществами, но требуют дополнительных аккумуляторов энергии.

Использование водорода в качестве топлива имеет такие преимущества, как образование единственного побочного продукта сгорания – воды, большое количество запасов топлива и простота хранения и транспортировки, что делает водород перспективным энергоносителем. Топливные эле-

менты широко изучались как устройства, которые позволяют использовать водородную энергию. Преимуществами твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) с керамическими электролитами являются высокая эффективность преобразования энергии и топливная гибкость. Однако высокая стоимость этих элементов и отсутствие материалов, пригодных для использования их в тяжёлых условиях эксплуатации, затрудняют коммерциализацию ТОТЭ. Ведутся поиски различных методов производства твердооксидных топливных элементов и их электролитов, снижающих себестоимость [1, 2].

Существует две разновидности конструкции твердооксидных топливных элементов: планарные и трубчатые. Планарные ТОТЭ с точки зрения технологии изготовления имеют ряд преимуществ по сравнению с трубчатыми ТОТЭ. При использовании планарных элементов упрощаются операции нанесения электродных покрытий и появляется возможность изготовления в едином цикле спекания твёрдого электролита с анодным покрытием. При изготовлении ТОТЭ планарного типа наиболее распространённым методом для производства тонких пластин является плёночное литьё, поскольку эта технология позволяет получить керамические листы контролируемой толщины и большей площади. Проблемой производства твёрдых электролитов для планарных ТОТЭ остаётся необходимость оптимизации технологии с целью повышения их механической прочности [3].

Электролиты производимых в настоящее время твердооксидных топливных элементов состоят из диоксида циркония, стабилизированного иттрием и/или скандием, поскольку эти материалы обладают высокой ионной проводимостью и отличной химической, термической и механической стабильностью. Помимо этих характеристик, электролит должен быть газонепроницаемым с плотностью выше 94–95 % от теоретической [4].

Кубическая фаза диоксида циркония, обладающая наивысшей ионной проводимостью среди других полиморфных фаз, может быть стабилизирована добавками разных оксидов металлов, среди которых важное место занимают оксиды трёхвалентных металлов, поскольку помимо стабилизирующего воздействия они создают в кристаллической решётке диоксида циркония анионные вакансии, концентрация которых существенным образом влияет на диффузион-

ную подвижность ионов кислорода. В качестве стабилизирующей примеси наиболее широко используют оксиды иттрия и скандия, причём при введении последнего регистрируется более высокая удельная проводимость [5].

Керамические материалы, претендующие на роль кислородопроводящих твёрдых электролитов, должны удовлетворять многим физико-химическим и техническим требованиям: термическая и химическая стойкость, высокие значения ионной проводимости, стабильность фазового состава в широком интервале температур и парциального давления кислорода, газоплотность, достаточные механические характеристики керамики, обеспечивающие её целостность при нанесении покрытий, при сборке ТОТЭ и последующей эксплуатации.

В конструкции планарного топливного элемента твёрдый электролит является несущим элементом, к которому наряду с плотностью, прочностью и непроницаемостью для газов предъявляют высокие требования по равной толщине электролита, а также ионной проводимости (более $0,1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при $850 \text{ }^\circ\text{C}$) [6].

В настоящее время в мировой практике существует две концепции изготовления твердооксидных топливных элементов. Первая включает в себя формирование толстых (от 15 микрон) электролитов топливного элемента методами порошкового спекания (плёночное литьё, трафаретная печать и т. п.). Такие элементы работают при температуре около $800 \text{ }^\circ\text{C}$ и имеют тепловую нагрузку более 1 Вт/см^2 . Они идеально подходят для стационарных применений и изготовления батарей ТОТЭ мощностью более 1 кВт. Ко второй концепции относятся микротвердооксидные топливные элементы, которые имеют толщину слоёв 100–200 нм, работают при температуре 500–600 $^\circ\text{C}$, но имеют небольшую тепловую нагрузку (около 100 мВт/см^2). Поэтому они применяются для питания мобильных устройств небольшой мощности.

В данной статье проанализированы такие методы изготовления электролитов, как плёночное (шликерное) литьё, трафаретная печать и нанесение покрытия погружением. Для производства керамических электролитов используют метод шликерного литья на движущуюся ленту. Процесс нанесения покрытия погружением заключается в опускании и извлечении подложки из раствора. Трафаретная печать известна своей спо-

способностью рентабельно формировать высококачественные пористые электродные плёнки. Кроме того, трафаретная печать включает связанные с производством параметры, которыми можно легко управлять для получения плёнки различного качества в зависимости от требований [7].

В процессе плёночного литья используют шликер, основными компонентами которого являются керамический порошок и органическая временная технологическая связка. Однако они не дают стабильного результата, так как количество брака становится выше допустимого, и получаемые пластины не удовлетворяют требованиям по равнотолщинности, плоскостности и плотности. Процесс литья способствует сохранению частиц порошка в необходимой конфигурации, в результате чего керамическая плёнка после спекания приобретает необходимые размер, форму и свойства. В качестве пластификаторов могут использоваться дибутилфталат, полиэтиленгликоль и бензилбутилфталат, эффективность которых основана на возможности получения шликера вязкостью 2000–4000 мПа·с.

Основными требованиями, предъявляемыми к шликеру для плёночного литья, являются высокое содержание твёрдой фазы для формирования прочной ленты в процессе литья и сушки, отсутствие агломератов частиц и оптимальный гранулометрический состав керамического порошка для получения однородной ленты, а также реологические свойства, позволяющие получить ленту без дефектов.

В процессе плёночного литья шликер подаётся в ёмкость (литьевую коробку), которая расположена перед специальным ножом. Удаление растворителя происходит под воздействием температуры, нагрев ленты выполняется как снизу (нагреваемые плиты), так и воздушными потоками с верхней стороны. Толщина плёнки зависит от высоты подъёма ножа, от количества растворителя, от используемого материала и температуры сушки. Пластичная после удаления растворителя плёнка (вместе с лентой-носителем) разрезается на листы размером 200×200 мм. Далее листы собираются в стеки и прессуются до необходимой толщины. Усилие прессования, значения времени выдержки и температуры в камере изостатического пресса зависят от выбранного материала, количества связки и технологических возможностей используемого оборудования. После этого плёнку разреза-

ют на пластины необходимого размера, рассчитываемого исходя из усадки материала. Усадка зависит от природы материала, содержания твёрдой фазы и органических компонентов. Сформированные пластины поступают на удаление связки и обжиг. Высокая производительность, возможность получения точных размеров плёночных изделий сложного профиля толщиной до нескольких тысячных метра характеризуют этот метод как самый совершенный в тонкокерамической технологии.

Опыт показывает, что качество плёнки зависит прежде всего от реологических свойств шликера и от работы напускного устройства, то есть от равномерности подачи шликера на транспортирующую ленту. Самый главный ингредиент в процессе изготовления плёнки – керамический порошок. После удаления связки и спекания порошок является той частью шихты, которая определяет конечные свойства изделия. Остальные ингредиенты шихты, такие как растворитель, пластификатор, связка и диспергатор, позволяют получить изделия требуемой формы. Существует два вида шликера: водный и органический. Использование шликера на органической основе позволяет получить более устойчивую суспензию и пластичную ленту после сушки [8]. Применение пластификатора необходимо для получения гибкой ленты, то есть сырая плёнка должна деформироваться без трещин. Это достигается за счёт того, что пластификатор окружает молекулы полимера и удерживает их на расстоянии, причём это расстояние может изменяться в определённых пределах. Пластификатор должен соответствовать следующим требованиям: совместимость с полимером связки, высокая температура кипения и низкое давление пара, высокая эффективность придания пластичности, химическая и термическая стабильность, придание пластичности при низких температурах [9–11].

Электролит, полученный данным способом, имеет высокую ионную и электрическую проводимость. Ленточный метод литья может стать оптимальным продвижением в коммерциализации твердооксидных топливных элементов, поскольку это выгодный подход для получения элементов и для возможности их массового производства. Этот метод позволяет избежать процесс удаления воздуха при производстве электролитов на ленте и гарантирует высокую производительность без применения буферного слоя.

Метод погружения является достаточно простым в исполнении и позволяет наносить тонкие плёнки на подложках различной сложной формы. Формирование плёнки указанным методом проводят из суспензий, золь или истинных растворов в три этапа: погружение подложки в раствор, выдержка её в растворе в зафиксированном состоянии, извлечение подложки. Процессы погружения и извлечения подложки из раствора необходимо производить с постоянной скоростью. После нанесения плёнок осуществляется их сушка и обжиг. Необходимая толщина покрытия достигается повторением циклов «нанесение – сушка – обжиг». Равномерный слой электролита получался в зависимости от числа погружений подложки в предварительно подготовленный раствор (пасту) на основе полученного порошка. При увеличении числа погружений подложки в пасту возникает проблема с равномерностью толщины слоя по образцу. Толщину получаемых плёнок можно варьировать посредством изменения вязкости используемых жидкостей, скорости извлечения подложки, а также концентрации дисперсной фазы. Если полученные плёнки неравномерны по толщине (по краям подложки покрытие более толстое, чем в середине), то снижение вязкости используемых растворов способствует уменьшению толщины сверхпроводящих плёнок [12].

При нанесении электролита методом погружного покрытия свойства электролита зависят от процесса предварительного спекания порошка сырья, используемого в суспензии. Электролит, изготовленный с использованием порошка, после предварительного спекания становится плотным и непроницаемым. Если время предварительного спекания сократить, то электролит становится пористым, а напряжение разомкнутой цепи ячейки получается ниже теоретического значения. Если повышать температуру предварительного спекания, можно получить идеальный электролит. Изготовленный с использованием порошка без предварительного спекания электролит очень пористый и вызывает значительное падение напряжения разомкнутой цепи [13].

В области альтернативной энергетики метод погружения активно применяется для создания не только тонкоплёночных компонентов ТОТЭ, гетероструктур, например, электролит/электрод, электролит/барьерное покрытие/электрод, но и планарных и микротрубчатых топливных элементов в целом.

Так, с использованием данного метода на поверхности электролита могут быть сформированы барьерные покрытия различной толщины и пористости. Полученные плёнки после сушки с последующей термообработкой характеризуются кубической кристаллической структурой типа флюорита. Плёнки, полученные за один цикл нанесения, являются однородными и имеют поры сферической формы. Плёнки большей толщины, полученные за три и пять циклов, характеризуются формированием сетки взаимосвязанных канальных пор, однако на некоторых участках поперечного сечения таких плёнок могут наблюдаться дефекты на границах раздела между слоями. Наибольшие значения мощности независимо от толщины плёнок демонстрируют пористые плёнки, тогда как плотные плёнки несколько уступают им. Использование таких барьерных слоёв предотвращает диффузию катионов из катодного слоя в слой электролита, позволяет снизить поляризационные потери и способствует кислород-ионному переносу на границе катод/электролит [14].

При создании многослойных микротрубчатых ТОТЭ методом погружения с применением циклов «нанесение – сушка» на углеродном стержне последовательно получают несущий слой анода, функциональный анодный слой, электролит, катод и катодный токосъёмник. Проводится трёхступенчатая одновременная термообработка сформированных плёночных структур. Границы раздела фаз между электролитом, анодным и катодным функциональными слоями однородны и непрерывны без каких-либо дефектов. Несущий слой анода и функциональный анодный слой характеризуются наличием однородных крупных пор. Мощность полученных микротрубчатых топливных ячеек увеличивалась с увеличением температуры [15].

Процесс нанесения покрытия методом погружения подложки имеет ряд преимуществ: простота исполнения, возможность получения однородных тонких плёнок толщиной около 100 нм, возможность получения плёнок различных форм и размеров. К недостаткам этого метода относят неоднородность формируемых плёнок по толщине, покрытие наносится со всех сторон подложки, необходимость использования плоских подложек с низкой степенью шероховатости [16].

Трафаретная печать известна своей способностью формировать высококачествен-

ные пористые электродные плёнки экономически эффективным способом. Кроме того, трафаретная печать предлагает связанные с изготовлением параметры, которыми можно легко манипулировать для получения различных качеств плёнки в зависимости от требований, которые были исследованы в различных областях применения. Однако трафаретная печать в области применения ТОТЭ используется только в качестве инструмента изготовления электродных плёнок, при этом не учитывается влияние параметров, связанных с её изготовлением, на производительность электрода, о чём свидетельствует ограниченное количество соответствующих работ.

Среди всех тонкоплёночных методов изготовления трафаретная печать известна своей способностью формировать гомогенно-пористые плёнки электрода ТОТЭ, однако технологические параметры трафаретной печати на трёх основных стадиях (до, во время и после печати) изучаются редко. Важными параметрами трафаретной печати являются реология чернил, номер печати и спекание. Важно знать влияние этих параметров на качество плёнки электрода твердооксидного топливного элемента и их влияние на электрохимические характеристики [17].

При использовании метода трафаретной печати изготовления из пасты с последующим спеканием невозможно получить абсолютно плотную сплошную плёнку из-за плохой активности спекания порошка. Проблема заключается в том, что при недостаточно высоких температурах спекания происходит формирование слишком пористого слоя, неспособного эффективно предотвращать диффузию. С другой стороны, избыточно

высокие температуры спекания могут привести к формированию твёрдой фазы, приводящей к снижению ионной проводимости электролита [18].

Производство оптимизированных красок для трафаретной печати имеет большое значение для производства высококачественных плёнок с улучшенными характеристиками. Влияние твёрдого вещества, связующего, растворителя и диспергатора на реологические свойства чернил и характеристики получаемых плёнок должно быть глубоко изучено для изготовления оптимизированных красок для трафаретной печати. Эти эффекты можно оптимизировать путём измерения реологических свойств чернил, таких как вязкость, предел текучести, тиксотропия и вязкоупругость, для применения при определённых настройках принтера. Понимание взаимосвязи между составом и реологией красок может улучшить свойства и характеристики получаемых плёнок с трафаретной печатью. Эти параметры можно соотнести с такими свойствами плёнки, как механическая прочность, электропроводность и электрохимические свойства полученных плёнок [19].

С учётом параметров процессов изготовления, рассмотренных в этой статье, нанесение покрытия погружением и трафаретная печать не дают желаемой плотной структуры электролита. Твердооксидные топливные элементы с электролитами, полученные методом плёночного литья, обеспечивают наивысшие характеристики независимо от температуры спекания электролита и рабочих температур ячейки. Полностью плотный слой электролита может быть получен только литьём.

Библиографический список

1. Youngjin Kwon, Dongyeon Kim, Joongmyeon Bae. Study on Possibility of PrBaMn₂O_{5+δ} as Fuel Electrode Material of Solid Oxide Electrolysis Cell // Journal of the Korea Institute of Military Science and Technology. 2017. Vol. 20. № 4. P. 491–496. <https://doi.org/10.9766/KIMST.2017.20.4.491>
2. Youngjin Kwon, Youngbae Han. Fabrication of the Anode Supported Solid Oxide Fuel Cells by Tape-Casting Process and Infiltration Method // Key Engineering Materials. 2018. Vol. 783. P. 79–87. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.783.79>
3. Pianko-Oprych P., Jaworski Z., Zinko T., Palus M. A review of the numerical studies on planar and tubular solid oxide fuel cells within four eu projects of the 7th framework programme // Chemical and Process Engineering. 2018. Vol. 39. № 4. P. 377–393. <https://doi.org/10.24425/122958>
4. Harrison C.M., Slater P.R., Steinberger-Wilckens R. A review of Solid Oxide Fuel Cell cathode materials with respect to their resistance to the effects of chromium poisoning // Solid State Ionics. 2020. Vol. 354. № 115410. P. 1–81. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115410>
5. Muneeb Irshad, Khurram Siraj, Rizwan Raza, Anwar Ali, Pankaj Tiwari, Bin Zhu, et al. A brief description of high temperature solid oxide fuel cells operation, materials, design, fabrication, technologies and performance // Applied Sciences. 2016.

Vol. 3. № 6. P. 75.

<https://doi.org/10.3390/app6030075>

6. Badwal S.P.S. Stability of solid oxide fuel cell components // *Solid State Ionics*. 2001. Vol. 143. № 1. P. 39–46.

[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00831-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00831-1)

7. Onbilgin S., Timurkutluk B., Timurkutluk C., Celik S. Comparison of electrolyte fabrication techniques on the performance of anode supported solid oxide fuel cells // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. Vol. 45. № 60. P. 35162–35170.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.097>

8. Timakul P., Jinawath S., Aungkavattana P. Fabrication of electrolyte materials for solid oxide fuel cells by tape-casting // *Ceramics International*. 2008. Vol. 34. № 4. P. 867–871.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.09.038>

9. Chao Liu, Yang Liu, Yuling Yang, Yunzhu Ma, Wensheng Liu, Bing Liu, et al. New method for preparing micron porous aluminium via powder metallurgy // *Materials Science and Technology*. 2018. Vol. 34. № 11. P. 1295–1302.

<https://doi.org/10.1080/02670836.2018.1426677>

10. Costa R., Hafsaoui J., Almeida de Oliveira A.P., et al. Tape casting of proton conducting ceramic material // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2009. Vol. 39. № 1. P. 485–495.

<https://doi.org/10.1007/s10800-008-9671-7>

11. Chung-Chun Chen, Leo Chau-Kuang Liao, Guo-Bin Jung, Shih H. Chan. Composition Effects in YSZ Electrolyte Tapes for Solid Oxide Fuel Cells Fabricated by Tape Casting // *ECS Transactions*. 2007. Vol. 7. № 1. P. 2161–2165.

<https://doi.org/10.1149/1.2729331>

12. Zhirong Yang, Peng Song, Feng Feng, Linli Wang, Hui Mu, Qishu Fu, et al. Influence of Dip-Coating Temperature Upon Film Thickness in Chemical Solution Deposition // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 2018. Vol. 28. № 4.

<https://doi.org/10.1109/TASC.2018.2795245>

13. Izumi M., Sasahara N. Effect of pre-sintering of raw material powder on properties of solid oxide fuel cell electrolyte prepared by dip-

coating method // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2010. Vol. 118. № 1382. P. 944–947.

<https://doi.org/10.2109/jcersj2.118.944>

14. Hierso J., Boy P., Vallé K., Vulliet J., Blein F., Laberty-Roberta Ch., et al. Nanostructured ceria-based thin films ($\leq 1 \mu\text{m}$) As cathode/electrolyte interfaces // *Journal of Solid State Chemistry*. 2013. Vol. 197. P. 113–119.

<https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2012.08.021>

15. Nader Hedayat, Dhruva Panthi, Yanhai Du. Fabrication of anode-supported microtubular solid oxide fuel cells by sequential dipcoating and reduced sintering steps // *Electrochimica Acta*. 2017. Vol. 258. P. 694–702.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.115>

16. Biswas M., Pei-Chen Su. Chemical Solution Deposition Technique of Thin-Film Ceramic Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells // *Modern Technologies for Creating the Thin-Film Systems and Coatings*. 2017. P. 319–343.

<https://doi.org/10.5772/66125>

17. Baharuddin N.A., Rahman N.F.A., Abd. Rahman H., Somalu M.R., Azmi M.A., Raharjo J. Fabrication of high-quality electrode films for solid oxide fuel cell by screen printing: A review on important processing parameters // *International Journal of Energy Research*. 2020. Vol. 44. № 11. P. 8296–8313.

<https://doi.org/10.1002/er.5518>

18. Jordan N., Assenmacher W., Uhlenbruck S., Haanappel V.A.C., Buchkremer H.P., Stöver D., et al. Ce_{0.8}Gd_{0.2}O₂ – δ protecting layers manufactured by physical vapor deposition for IT-SOFC // *Solid State Ionics*. 2008. Vol. 179. № 21–26. P. 919–923.

<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.12.008>

19. Somalu M.R., Muchtar A., Daud W.R.W., Brandon N.P. Screen-printing inks for the fabrication of solid oxide fuel cell films: A review // *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 2017. Vol. 75. P. 426–439.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.008>

Сведения об авторе / Information about the Author

Верхозина Юлия Андреевна,
студентка группы ХТТбп-18-1,
Институт высоких технологий,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Рос-
сийская Федерация,
e-mail: yulya.verkhozina@yandex.ru

Julia A. Verkhozina,
Student,
Institute of High Technologies,
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov Str., Irkutsk, 664074, Russian
Federation,
e-mail: yulya.verkhozina@yandex.ru