

УДК 544.6+544.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И МИКРОСТРУКТУРЫ АНОДА ТВЕРДООКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА $\text{Ni/Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$, СФОРМИРОВАННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 3Д-ПЕЧАТИ¹

© 2024 г. А. Д. Асмедьянова^{a, b, *}, А. И. Титков^a

^aИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

^bНовосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: asmedianova@gmail.com

Поступила в редакцию 24.01.2023 г.

После доработки 29.03.2023 г.

Принята к публикации 15.05.2023 г.

В данной работе изготовлена серия анодных заготовок $\text{NiO/Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$ (**NiO/GDC**) твердооксидного топливного элемента планарной геометрии с применением метода микрокапельной 3Д-печати с использованием пневматического дозирующего клапана. Для анодных заготовок были исследованы зависимости пористости и коэффициента усадки при спекании от метода изготовления. Проведено восстановление анодных заготовок с получением кермета $\text{NiCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$, и исследовано влияние параметров печати на морфологические, структурные и электрохимические характеристики полученных образцов. Установлено, что использование 3Д-печати увеличивает пористость композита Ni/GDC с 7 до 23% по сравнению с образцом, полученным литьем, при этом сохраняется высокое значение электропроводности $(2.82 \pm 0.06) \cdot 10^3$ См/см.

Ключевые слова: топливные элементы, водород, 3Д-печать, аддитивные технологии

DOI: 10.31857/S0424857024010107, **EDN:** GGCMMA

AN INVESTIGATION OF THE ELECTRICAL PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF $\text{Ni/Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$, COMPOSITE-BASED ANODE FOR A SOLID OXIDE FUEL CELL FABRICATED BY 3D PRINTING

© 2024 г. А. Д. Asmedianova^{a, b, *}, А. И. Titkov^a

^a Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk

^b Novosibirsk State University, Novosibirsk

*e-mail: asmedianova@gmail.com

In this work, a series of planar anode billes for a solid oxide fuel cell based on $\text{NiO/Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$ (**NiO/GDC**) was fabricated using the microdroplet 3D printing method with a pneumatic metering valve. The porosity and shrinkage coefficient during sintering of the anode billes, depending on the method of fabrication, have been investigated.

Anode billes were reduced in a hydrogen flow, and the effect of printing parameters on the morphological, structural, and electrochemical characteristics of $\text{NiO/Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$ cermet was studied. The use of 3D printing was found to increase the porosity of the Ni/GDC composite from 7 to 23% as compared to that of the sample prepared by means of casting, while the value of electrical conductivity, $(2.82 \pm 0.06) \cdot 10^3$ S/cm, remains high.

Keywords: Solid Oxide Fuel Cell, Hydrogen, 3D-printing, additive manufacturing

¹ Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на Второй школе молодых ученых “Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии” (Новосибирск, 28–30 октября 2022 г.)

ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются перспективными электрохимическими генераторами энергии, обладающими наибольшей эффективностью (до 65%) среди топливных элементов (ТЭ) [1]. В настоящее время ведется поиск и исследование возможности разработки новых геометрий и сборок ТОТЭ для повышения их эффективности, стабильности и надежности [2]. Одним из основных лимитирующих факторов в развитии ТЭ является сложность их производства, которая предполагает высокую точность при изготовлении частей ТЭ со сложной микро- и макроструктурой, относительную дешевизну и высокую воспроизводимость процессов производства. В последнее десятилетие в области изготовления ТЭ активно развиваются аддитивные технологии (АТ), позволяющие сократить количество технологических стадий производства, увеличить коэффициент использования материала, улучшить эксплуатационные и мощностные характеристики ТОТЭ, усовершенствовав геометрию и микроструктуру, а также сформировать уникальную текстуру и форму изделия [1]. В частности, микрокапельная, и в случае использования низковязких печатных композиций — чернил, струйная печать является многообещающей альтернативой для изготовления компонентов ТОТЭ благодаря бесконтактному и контролируемому процессу печати [1, 3]. За счет использования различных систем дозирования могут быть сформированы пленки и объекты с различным разрешением и размерами в довольно широком диапазоне. Так, при использовании пьезоэлектрических печатных головок, формирующих пиколитровые капли, могут быть получены пленки от 50–100 нм до нескольких микрометров путем печати низковязких чернил. При этом к чернилам предъявляются довольно жесткие требования по вязкости, стабильности, однородности, содержанию и размерам частиц наполнителя [3]. При использовании пневматических дозирующих систем диапазон используемых материалов может быть существенно расширен, поскольку в данном случае требования к печатной композиции гораздо менее жесткие. В этом случае для дозирования могут быть использованы чернила и пасты в очень широком диапазоне вязкости композиции и содержания, а также размеров твердой фазы [4, 5]. Дозирующие системы позволяют формировать капли с объемом, который может варьироваться в широком диапазоне от нескольких нанолитров до микролитров, что позволяет формировать объекты в широком диапазоне

размеров. Однако в литературе достаточно мало систематических исследований, посвященных как физико-химическим, так и технологическим особенностям данного вида печати для создания двумерных и трехмерных объектов.

Для традиционного электролитного материала — оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ), — необходимы температуры 700–750 °C для активации ионного транспорта [6]. В настоящее время активно разрабатываются и испытываются материалы, способные работать при более низких температурах, в так называемой среднетемпературной области 400–600 °C [7]. Перспективным материалом для использования в среднетемпературной области является оксид церия, легированный оксидом гадолиния (GDC), который, наряду с высокой смешанной проводимостью в восстановительной атмосфере, также обладает высокой каталитической активностью при разложении CO₂ и проявляет устойчивость к образованию углерода и сульфидов [8]. Использование керметного анодного материала Ni/GDC, который образуется при восстановлении NiO во время работы ТОТЭ, позволяет достичь высокой электронной проводимости [9]. Также GDC выступает в роли жесткого каркаса, предотвращая спекание частиц Ni между собой, и выравнивает коэффициенты теплового расширения между слоями анода и электролита [10]. Имеющиеся работы по исследованию свойств керметов для ТОТЭ сфокусированы на изучении анодных заготовок NiO/GDC, несмотря на то, что свойства композита Ni/GDC являются более важными для изучения анодной системы в реальных условиях работы ТОТЭ.

Целью данной работы является исследование морфологических, структурных и электрохимических характеристик анода твердооксидного топливного элемента на основе композита Ni/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O₂, сформированного с применением метода микрокапельной 3D-печати с использованием пневматического дозирующего клапана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методика получения пасты для печати

Для синтеза композитных материалов использовали оксид никеля (II) (SOFCMAN, Китай, ≥ 99.5%), оксид церия, стабилизированный оксидом гадолиния 20 мол.% GDC20 (SOFCMAN, Китай, ≥ 99.5%), бутилгликоль 99% (Sigma Aldrich), полимер поливинилбутираль (PVB) (Sigma Aldrich),

пластификатор дибутилфталат (**DBF**) 99% (Sigma Aldrich), дисперсант ВУК (**ВУК Chemie**). Для получения композитного материала NiO/GDC проводили предварительное измельчение порошков оксида никеля (II) и GDC в лабораторной погружной бисерной мельнице APS (VMA-Getzmann, Германия). Для приготовления пасты PVB, DBF и ВУК растворяли в бутилгликоле и помещали в бисерную мельницу, затем добавляли порошки NiO и GDC (60/40 мас.%) и диспергировали при скорости вращения ротора мельницы 4500 об/мин в течение 2 ч.

Аппаратура и физические методы исследования

Печать образцов проводили на лабораторном 3D-принтере, изготовленном по индивидуальному заказу. Принтер сочетает в себе возможность использования различных систем дозирования низковязких и высоковязких композиций для 3D-печати различных материалов [4]. Все эксперименты по печати проводили с использованием пневматического дозирующего клапана с соплом диаметром 0.25 мм (Nordson Corporation, Германия – США). Температура подложки для печати 150 °С. Процесс спекания керамики проводили в камерной высокотемпературной электропечи ПВК-1,6–5–220 В (НПП “Теплоприбор”, Россия). Процесс восстановления проводился в проточной печи длиной 20 сантиметров. Образцы помещались внутрь кварцевой трубки, поток газов регулировался с помощью газового смесителя, нагрев проводился в среде водород/аргон в объемных соотношениях – 1 : 1. Расход – 30 мл/мин. Образец нагревался со скоростью 300 °С в час до температуры 600 °С, затем выдерживался 1 ч.

Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа ТМ1000 (Hitachi Ltd., Япония). Для измерения пористости образцов проводили анализ большой выборки микрофотографий СЭМ в программе imageJ. Коэффициент усадки рассчитывали, исходя из измерения линейных размеров образца анодной заготовки до и после спекания. Электропроводность анода рассчитывали из данных

измерения электрического сопротивления образцов известной геометрии двухконтактным методом с помощью цифрового мультиметра (Vici, Китай).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены основные характеристики пасты для печати на основе композита NiO/GDC.

Подробно процесс изготовления и характеристики пасты для печати на основе композита NiO/GDC описаны в статье [5]. В результате оптимизации процесса 3D-печати было установлено, что оптимальными параметрами для рабочей пасты являются частота открытия клапана 20 Гц и длительность открытия клапана 700 мс [5].

Также методом литья была изготовлена серия образцов анодных заготовок NiO/GDC. Для этого в тефлоновую форму заливали пасту, которую затем помещали в сушильный шкаф при температуре 100 °С, что является аналогом традиционного метода изготовления ТОТЭ-шликерного литья [11].

Далее образцы анодных заготовок подвергались высокотемпературной обработке. В статье [5] описан процесс оптимизации параметров отжига (скорость и температура выдержки для отжига органических компонент), исходя из данных термогравиметрии. В качестве конечной температуры отжига было выбрано значение 1400 °С.

Микроструктура образцов NiO/GDC исследована методом электронной микроскопии (рис. 1). Видно, что образец, полученный 3D-печатью, имеет микроструктуру, характеризующуюся большим количеством пор. При этом наблюдаются вытянутые пустоты, наиболее вероятно, образующиеся в результате частичного удаления органических компонент на стадии печати, что является источником дополнительной (межслоевой) пористости (рис. 1).

Были получены численные значения пористости и коэффициента усадки при спекании анодных заготовок в зависимости от метода изготовления (табл. 2).

Установлено, что 3D-печать позволяет уменьшить коэффициент термической усадки при последующем спекании образца и увеличить пористость анодных заготовок вследствие особенностей процесса печати: после нанесения слоя пасты часть органического связующего и растворителя

Таблица 1. Характеристики аттестованной пасты

Процентильные значения распределения частиц по размерам, мкм	Вязкость, мПа·с (при скорости сдвига 10 с ⁻¹)	Содержание твердой фазы, вес. %
0.51(D50) 1.15(D90)	453	60

Таблица 2. Значения пористости и коэффициента усадки композитов NiO/GDC

Метод изготовления	Пористость, %	Коэффициент усадки, %
литье	5 ± 1	43 ± 4
печать	15 ± 3	31 ± 3

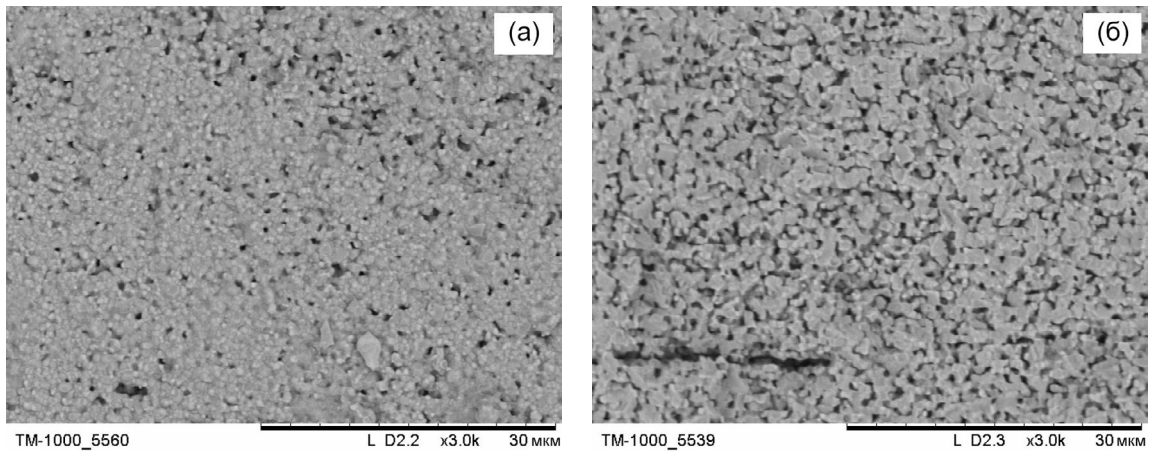


Рис. 1. Микрофотографии композитной анодной заготовки NiO/GDC, полученной методом: литье (а), 3D-печати (б).

удаляется из-за нагрева столика, в результате происходит частичная усадка, и могут образовываться пустоты между частицами NiO/GDC. При нанесении последующего слоя эти пустоты сохраняются. В результате после спекания формируется более пористый образец с меньшей усадкой. Пористость образца, полученного 3D-печатью, практически в три раза выше аналогичного образца, полученного литьем (табл. 2).

Во время работы ТОТЭ анод находится в восстановительной атмосфере, и оксид никеля восстанавливается до металлического никеля [12], поэтому практический интерес представляло исследование свойств анодов после восстановления в токе водорода с образованием Ni/GDC.

На рис. 2 приведены рентгенограммы напечатанного образца после спекания и после восстановления. В анодной заготовке после спекания присутствуют только рефлексы, относящиеся к фазам NiO и GDC, тогда как рентгенограмма восстановленного анода содержит рефлексы, принадлежащие фазам Ni и GDC.

Микроструктура образцов Ni/GDC исследована методом сканирующей электронной микроскопии

(рис. 3). Для восстановленных анодов были определены значения пористости и удельной электрической проводимости (табл. 3).

Для всех образцов наблюдается зернистая структура, размеры зерен в обоих случаях примерно 0.5–1 мкм. При этом напечатанный образец представляется более однородным, тогда как в образце, полученном литьем, наблюдаются неоднородные области, по-видимому, связанные с сегрегацией никеля (рис. 3). Образцы, полученные методом литья, визуально менее пористые; общая пористость восстановленного образца, полученного 3D-печатью, примерно в три раза выше аналогичного, полученного литьем (табл. 3), что коррелирует с данными, полученными для невосстановленных образцов. Таким образом, исходно более высокая пористость образца, изготовленного 3D-печатью, сохраняется после восстановления.

Удельная электропроводность образца Ni/GDC, полученного 3D-печатью, примерно в три раза ниже электропроводности образца, полученного литьем (табл. 3), что может быть связано с большей плотностью последнего. В целом значение электропроводности для обоих образцов находится в пределах одного порядка величины и сопоставимо

Таблица 3. Значения пористости и удельной электропроводности анодов Ni/GDC

Метод изготовления	Пористость, %	Удельная электропроводность, См/см
литье	7 ± 2	$(7.5 \pm 0.1) \cdot 10^3$
печать	23 ± 4	$(2.82 \pm 0.06) \cdot 10^3$

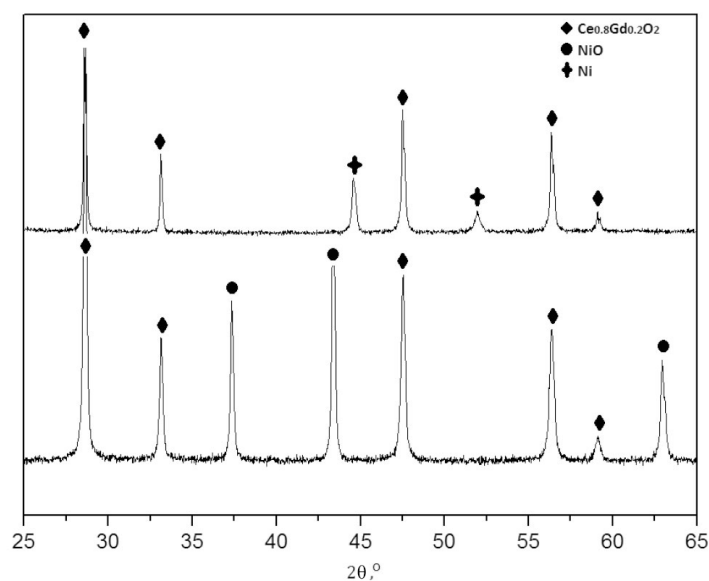


Рис. 2. Рентгенограммы образца, полученного 3D-печатью, после спекания при 1400 °C (снизу) и после последующего восстановления при 600 °C (сверху).

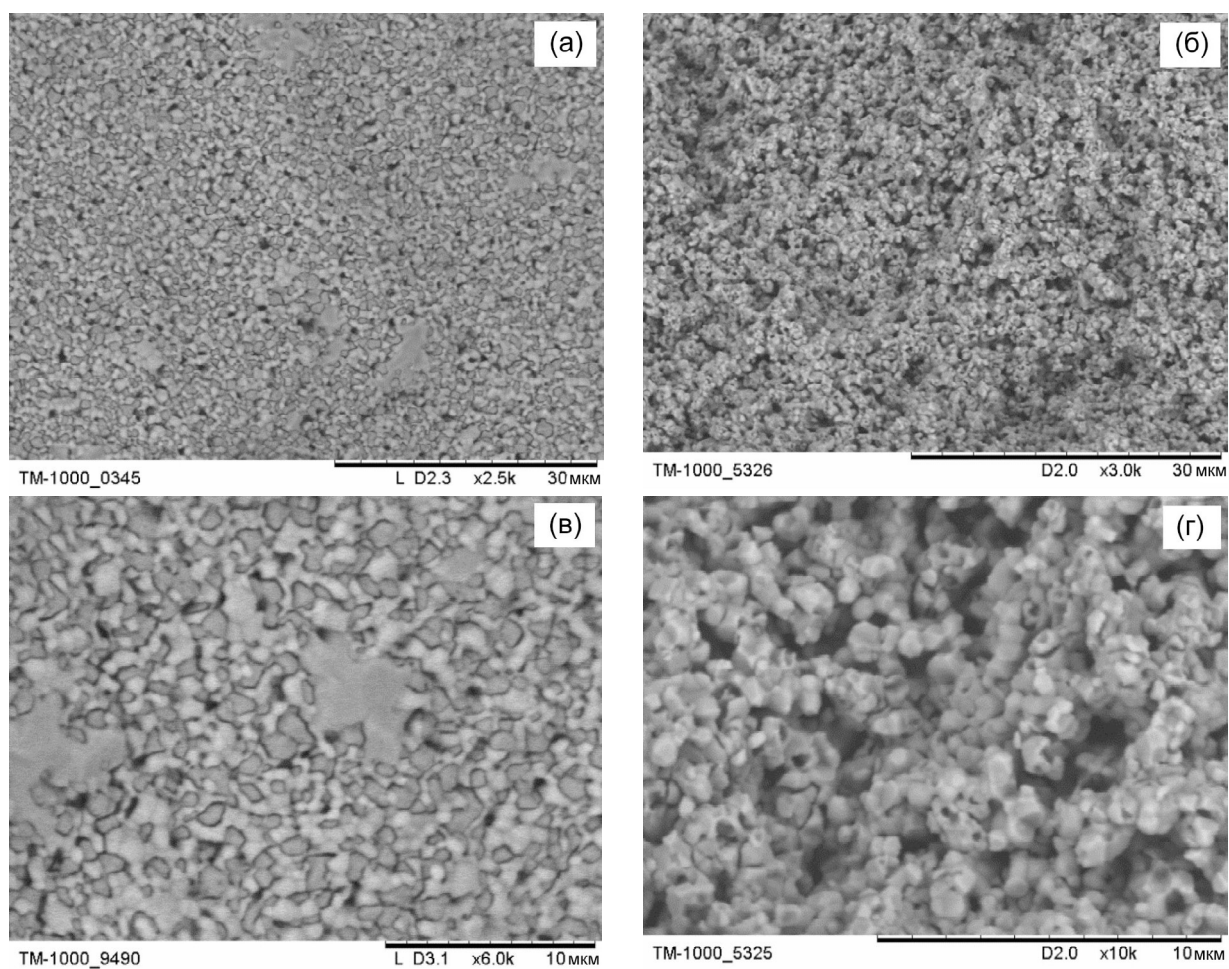


Рис. 3. Микрофотографии композитных анодов Ni/GDC после восстановления, полученных: (а) и (в) методом литья, (б) и (г) 3D-печатью, при двух увеличениях.

со значениями, полученными в других работах [13–15].

Таким образом, использование метода 3D-печати позволяет увеличить пористость анода примерно в три раза в сравнении с анодом, полученным методом литья, но снижает значение электропроводности за счет менее плотной структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изготовлена серия анодных заготовок NiO/GDC с использованием метода литья и с применением метода микрокапельной 3D-печати с использованием пневматического дозирующего клапана. Исследованы морфологические, структурные и электрические характеристики анодов до и после восстановления.

Установлено, что использование метода микрокапельной 3D-печати, в сравнении с образцом, полученным методом литья, снижает коэффициент усадки с 43 до 31% и увеличивает пористость композита Ni/GDC с 7 до 23%, при этом сохраняя относительно высокое значение электропроводности: $(2.82 \pm 0.06) \cdot 10^3$ См/см.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 122032900069–8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии финансовых интересов или личных взаимоотношений, которые могли повлиять на результаты данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tai, X.Y., Zhakeyev, A., Wang, H., Jiao, K., Zhang, H., and Xuan, J., Accelerating Fuel Cell Development with Additive Manufacturing Technologies: State of the Art, Opportunities and Challenges, *Fuel Cells*, 2019, vol. 19, no. 6, p. 636.
2. Лебедева, М.В., Яштулов, Н.А. *Топливные элементы – характеристика, физико-химические параметры, применение*. Учеб. пособие. М.: Мир науки, 2020. Сетевое изд., с. 17.
3. Modak, C.D., Kumar, A., Tripathy, A., and Sen, P., Drop impact printing, *Nat. Commun.*, 2020, vol. 11, p. 4327.
4. Bagishev, A., Titkov, A., Vorobyev, A., Borisenko, T., Bessmeltsev, V., Katasonov, D., and Nemudry, A., Development of composite electrode materials based on nickel oxide for additive manufacturing of fuel cells, *MATEC Web of Conferences*, 2021, vol. 340, p. 1115.
5. Bagishev, A.S., Mal'bakhova, I.M., Vorob'ev, A.M., Borisenko, T.A., Asmedianova, A.D., Titkov, A.I., and Nemudryi, A.P., Layer-by-Layer Formation of the NiO/CGO Composite Anode for SOFC by 3D Inkjet Printing Combined with Laser Treatment, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 600.
6. Lv, Z., Huang, X., and Liu, X., Effect of Fuel Depletion on Ni-YSZ Anode Supported Membrane Fuel Cell Under Different Discharge Modes, *ECS Trans.*, 2021, vol. 103, no. 1, p. 1059.
7. Hussain, S. and Yangping, L., Review of solid oxide fuel cell materials: cathode, anode, and electrolyte, *Energy Transitions*, 2020, vol. 4, p.113.
8. Gorte, R.J. and Vohs, J.M., Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons, *J. Catalysis*, 2003, vol. 216, p. 481.
9. Steele, B.C.H., Appraisal of $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500 °C, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 129, no. 1–4, p. 95.
10. Iwanschitz, B., Sfeir, J., Mai, A., and Schütze, M., Degradation of SOFC anodes upon redox cycling: a comparison between Ni/YSZ and Ni/CGO, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, no. 2, p. B269.
11. Will, J., Mitterdorfer, A., Kleinlogel, C., Perednis, D., and Gauckler, L., Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 2000, no. 131, p. 79.
12. Xiao, Guoliang and Chen, Fanglin, Redox Stable Anodes for Solid Oxide Fuel Cell, *Frontiers in Energy Res.*, 2014, vol. 2, article 18, p. 1.
13. Dr. de Haart, L.G.J., Solid Oxide Fuel Cells – Integrating Degradation Effects into Lifetime Prediction Models, *New Energy World*, 2014, p. 7.
14. Grilo, João P.F., Macedo, Daniel A., Nascimento, Rubens M., and Marques, Fernando M.B., Assessment of NiO-CGO composites as cermet precursors, *Solid State Ionics*, 2018, vol. 321, p. 120.
15. Gil, V., Moure, C., & Tartaj, J., Sinterability, microstructures and electrical properties of Ni/Gd-doped ceria cermets used as anode materials for SOFC, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2007, vol. 27, p. 4208.