

УДК 544.6+544.2

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОРООБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА МИКРОСТРУКТУРУ АНОДА ТОТЭ НА ОСНОВЕ NiO И 10YSZ, СФОРМИРОВАННОГО ГИБРИДНОЙ 3D-ПЕЧАТЬЮ¹

© 2024 г. И. А. Мальбахова^a, *, А. С. Багишев^a, А. М. Воробьев^a,

Т. А. Борисенко^a, А. И. Титков^a

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

*e-mail: malbakhova.inna@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.10.2022 г.

После доработки 21.03.2023 г.

Принята к публикации 28.09.2023 г.

В данной работе были послойно сформированы аноды на основе оксида никеля и оксида циркония, допированного оксидом иттрия, методом гибридной струйной 3D-печати с лазерной обработкой. Был определен гранулометрический состав композита NiO/Zr_{0,9}Y_{0,1}O₂ (10YSZ) и реологические характеристики печатных паст на его основе. Проведены эксперименты по печати трехмерных тестовых объектов с использованием разработанной керамической пасты. Было изучено влияние дополнительно введенных в состав порообразователей – графита и картофельного крахмала – на реологические характеристики пасты. Полученные образцы несущих анодов были изучены комплексом физико-химических методов для определения морфологических и структурных характеристик.

Ключевые слова: топливный элемент, водород, 3D-печать, аддитивная технология

DOI: 10.31857/S0424857024030063, **EDN:** RBKMWG

THE EFFECT OF THE NATURE OF PORE FORMER ON THE MICROSTRUCTURE OF SOFC ANODES BASED ON NiO AND 10YSZ FORMED BY HYBRID 3D PRINTING

© 2024 I. A. Malbakhova^a, *, A. S. Bagishev^a, A. M. Vorobyev^a,

T. A. Borisenko^a, A. I. Titkov^a

^aInstitute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

*e-mail: malbakhova.inna@yandex.ru

Received on October 15, 2022

Revised on March 21, 2023

Accepted on September 28, 2023

In this work, anodes based on nickel oxide and zirconium oxide-stabilized yttrium oxide were developed by the method of hybrid inkjet 3D printing with laser treatment. The granulometric composition of the NiO/Zr_{0,9}Y_{0,1}O₂ (10YSZ) composite and the rheological characteristics of printing pastes based on it were determined. Experiments were carried out on printing three-dimensional test objects using the developed ceramic paste. The influence of additionally injected into the composition pore formers – graphite and potato starch – on the rheological characteristics of the paste was studied. The obtained samples of supporting anodes were studied by a complex of physicochemical methods to determine the morphological and structural characteristics.

Keywords: fuel cells, hydrogen, 3D-printing, additive technologies

¹ Публикуется по материалам IX Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черногловка, 2022.

ВВЕДЕНИЕ

С каждым годом истощение ископаемых видов топлива становится все более выраженным, и для восполнения дефицита традиционных энергоносителей требуется разработка новых альтернативных подходов для получения энергии [1]. Водород стал одним из наиболее перспективных энергетических ресурсов и рассматривается как потенциальное топливо благодаря тому, что он широко распространен на Земле, обладает самым высоким значением удельной энергии, и, кроме того, продуктом сгорания водорода является экологически чистая вода [2]. Одними из наиболее распространенных преобразователей энергии сгорания водорода в электрическую энергию являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Твердооксидные топливные элементы обладают рядом неоспоримых преимуществ: обеспечивают высокие значения КПД прямого преобразования топлива в электрическую энергию (может достигать 70%), обладают гибкостью в выборе топлива, за счет работы при высоких температурах (~600–1000°C) позволяют на одной установке проводить внутренний риформинг с дальнейшим преобразованием теплоты сгорания в электрическую энергию [3]. Несмотря на все вышеперечисленные преимущества ТОТЭ, они практически не производятся в промышленных масштабах ввиду сложности в масштабировании производства. Микроструктура топливных элементов может критически влиять на ключевые параметры, такие как производительность, механическая и термическая стабильность, электрофизические показатели [4]. Наиболее распространенные методы изготовления ТОТЭ, такие как трафаретная печать, шликерное литье и нанесение слоев методом погружения (dip-coating), легко масштабируются, однако им не хватает точности, кроме того, каждый из этих методов сопровождается большим расходом материала, что делает процесс изготовления ТОТЭ очень дорогостоящим. Более прецизионные методы получения функциональных слоев ТОТЭ, такие как химическое осаждение из газовой фазы и магнетронное напыление, позволяют добиться контролируемой морфологии и толщины осаждаемого слоя, однако являются более дорогостоящими, сложны в масштабировании, и, кроме того, могут быть использованы в большинстве случаев только для получения тонких газонепроницаемых слоев [5]. Таким образом, разработка новых подходов для изготовления ТОТЭ, обеспечивающих высокую степень контроля

микроструктуры функциональных слоев твердооксидных топливных элементов, сокращение временных и финансовых затрат на изготовление единичных ТОТЭ и батарей на их основе являются актуальной задачей. Кроме того, ограниченность в выборе форм при изготовлении ТОТЭ традиционными методами значительно ограничивает прогресс в разработке и производстве твердооксидных топливных элементов.

В данной работе в качестве подхода для производства функциональных элементов ТОТЭ предлагается применять аддитивные технологии (АТ). АТ дают уникальные возможности для получения иерархических функциональных слоев и трехмерных изделий различной степени сложности [6]. Кроме того, использование технологий 3D-печати значительно снижает производственные затраты, снижая потери ценных материалов, одновременно уменьшая количество стадий изготовления (формование, обработка и сборка) [7]. Учитывая вышесказанное, 3D-печать может быть перспективным подходом к прецизионному изготовлению керамических и керметных микроструктур функциональных слоев ТОТЭ уникальной геометрии и формы, необходимых для надежного функционирования данных устройств.

В настоящее время, работы по 3D-печати анода ТОТЭ в основном посвящены формированию электролита, а также анодного функционального слоя электролит-поддерживаемых топливных элементов. Так, в работе [8] описывается изготовление анодного функционального слоя на основе композита $\text{NiO}/\text{Zr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_2$ (10ScSZ) для электролит-несущих ТОТЭ с применением технологии струйной печати. Результаты показали, что значения напряжения разомкнутой цепи (OCV) для ячеек без напечатанного анодного слоя и с напечатанным слоем составляет 1.1 В, но при этом напечатанный функциональный слой анода был в 7–10 раз тоньше. В работе [9] функциональный анодный слой $\text{NiO}/\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_2$ (8YSZ) был изготовлен струйной печатью на несущем электролите на основе 8YSZ. Напечатанные ТОТЭ показывают улучшение электрохимических характеристик в 1.5 раза, что в свою очередь демонстрирует перспективы струйной 3D-печати для разработки более энергоэффективных и/или компактных ТОТЭ. Методом струйной печати также был изготовлен анодный функциональный слой из раствора коллоидных чернил на основе NiO. Установлено, что полученный слой является однородным

по толщине покрытием толщиной 5 мкм, состоящим из сферических наночастиц NiO в диапазоне 10–100 нм [10]. В работе [11] для производства высокоплотных электролитов из 8YSZ был использован процесс микроэкструзии. Полученные электролиты 8YSZ показали высокие прочностные характеристики и высокую плотность образца (>99%). В работе [12], несущие электролиты на основе были изготовлены с использованием цифровой светодиодной проекции (DLP), общая проводимость спеченного 8YSZ-электролита может достигать $2.18 \cdot 10^{-2}$ См см⁻¹ при температуре 800°C, что является приемлемым для практического применения. Было продемонстрировано, что 3D-печать является многообещающим технологическим методом для создания электролит-несущих ТОТЭ.

Несмотря на то, что существуют работы, посвященные печати функционального анодного слоя ТОТЭ, в литературе почти не представлено работ по послойному формированию объемного несущего анода для соответствующих твердооксидных топливных элементов. При этом в настоящее время большинство работ по получению ТОТЭ посвящено изготовлению анод-несущих ТОТЭ ввиду меньших омических потерь при эксплуатации данного типа топливных элементов [13]. В данной работе реализован гибридный метод послойного формирования несущего анода, включающий струйную печать и послойную селективную лазерную обработку. В качестве материала был использован NiO/Zr_{0.9}Y_{0.1}O₂ (10YSZ) в массовом соотношении 0.6(NiO) : 0.4(10YSZ), как один из наиболее часто используемых композитов для создания анода. Несмотря на плохую устойчивость к зауглероживанию и сульфидированию при работе ТОТЭ, NiO/10YSZ в восстановленной форме Ni/10YSZ продолжает оставаться наиболее предпочтительным материалом для анода из-за его высокой каталитической активности в процессах окисления водорода, высокой электронной и ионной проводимости и стабильности [14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

Для синтеза композитных материалов использовали оксид никеля (II) (SOFCSMAN, Китай), оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия 10 мол. % 10YSZ (ООО “Неохим”, Россия), дипропиленгликоль монобутиловый эфир DPGBE (Sigma-Aldrich, США), поливинилбутираль PVB

(Acros Organics, США), дибутилфталат DBF (ОАО “Лакокраска”, ГОСТ 8728-88 с изм. №1), графит 99.9% (Sigma-Aldrich, США), картофельный крахмал (ООО “Гарнец Развитие”, Россия).

Методика получения паст для 3D-печати

Для получения композитного материала NiO/10YSZ навески соответствующих оксидов брались в массовом соотношении NiO : 10YSZ 60 : 40. Одновременный процесс измельчения и гомогенизации проводился в лабораторной погружной бисерной мельнице (VMA-Getzmann, Германия) в среде этанола с использованием мелющих тел из оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия 8YSZ ($d_{\text{шаров}} = 1.2$ мм). Полученная суспензия порошок-спирт высушивалась в сушильном шкафу (СКТБ_СПУ, Россия) при температуре 100°C до полного высыхания порошка.

Для приготовления пасты сначала подготавливалось органическое связующее, для этого PVB и DBF растворяли в дипропиленгликоль монобутиловом эфире при массовом соотношении PVB : DBF : DPGBE 1 : 1 : 22.5 и грели при температуре 75°C до полного растворения полимера. Органическое связующее, порошок композита мелющие шары с диаметром 0.6–0.8 мм помещали в бисерную мельницу и гомогенизировали пасту при скорости вращения ротора мельницы 5000 об/мин в течение 2 ч, затем пасту отделяли от мелющих тел. При получении пасты с порообразователем повторяются вышеперечисленные действия, паста гомогенизируется при скорости вращения ротора мельницы 5000 об/мин в течение 1.5 ч, затем скорость вращения снижается до 1000 об/мин и добавляется необходимое количество порообразователя – графита или крахмала. Полученную пасту отделяли от мелющих тел.

Методика гибридной струйной 3D-печати

Для печати анодов NiO/10YSZ для использования в ТОТЭ использовался гибридный лабораторный струйный 3D-принтер с возможностью лазерной обработки слоев. На принтер могут устанавливаться различные типы печатных головок, таким образом принтер может осуществлять печать как низковязкими композициями (чернилами), так и высоковязкими композициями (пастами). В данной работе печать

всех образцов осуществлялась с использованием пневматического дозирующего клапана с соплом диаметром 0.25 мм (Nordson Corporation, Германия–США). Лазерное спекание напечатанных слоев с помощью волоконного лазера, работающего на длине волны 1.064 мкм в импульсно-периодическом режиме, проводилось в однопроходном режиме с изменяемой мощностью лазера, экспозиция лазера для каждого образца составляла 10.5 Дж/см². Длительность и частота лазерного импульса составляли 4 нс и 250 кГц соответственно. Напечатанные образцы снимались с подложки и спекались в высокотемпературной печи.

Физические методы исследования

Рентгенограммы (РФА) полученных образцов регистрировались на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением при регистрации одномерным детектором Lnx–Eye с никелевым фильтром, шаг сканирования 0.02°, время накопления в точке 2 с. Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi 3400 N (Hitachi Ltd., Япония). Вязкость паст измеряли с помощью вискозиметра Brookfield DV3T-RV (Brookfield Engineering Labs Inc., США) в геометрии конус/пластина при 25°C. Для анализа гранулометрического состава использовали лазерный анализатор частиц размеров частиц SALD-7500, оборудованный проточной ячейкой SALD-MS75 (Shimadzu, Япония). Измерение общей пористости проводили при помощи анализа микроснимков со сканирующего электронного микроскопа с использованием программы ImageJ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены распределения частиц по размерам (объемная доля частиц) для исходных частиц 10YSZ и NiO и композита после измельчения и гомогенизации. Как видно из гистограмм, исходные порошки NiO и 10YSZ имеют бимодальное распределение по размерам. При этом, учитывая, что на гистограммах представлена объемная доля частиц, в случае 10YSZ большая доля частиц имеет размеры 0.02–0.2 мкм, тогда как большая доля частиц оксида никеля – 0.04–0.5 мкм. Исходные порошки NiO и 10YSZ подвергались одновременным измельчению и гомогенизации в погружной бисерной

мельнице. Гранулометрия полученного композита NiO/10YSZ также приведена на рис. 1. Распределение частиц по размерам для полученного композита показывает, что при совместном измельчении и гомогенизации оксида никеля и оксида циркония, допированного оксидом иттрия, идет измельчение оксида никеля, и таким образом гранулометрический состав композита максимально приближается к гранулометрическому составу исходного 10YSZ.

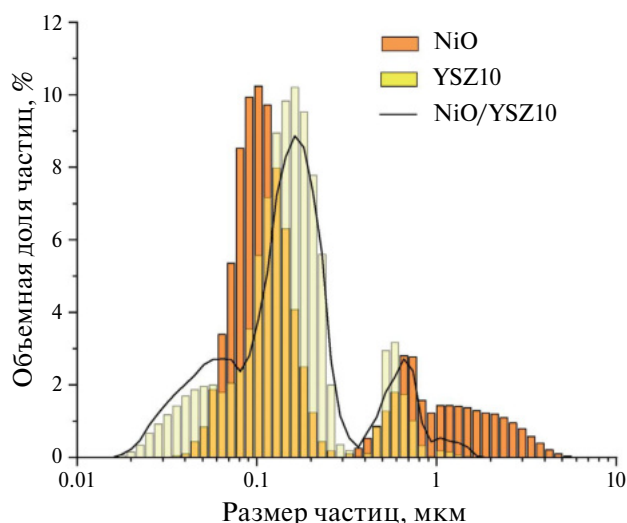


Рис. 1. Гранулометрия исходных порошков и порошка, используемого для 3D-печати анодов.

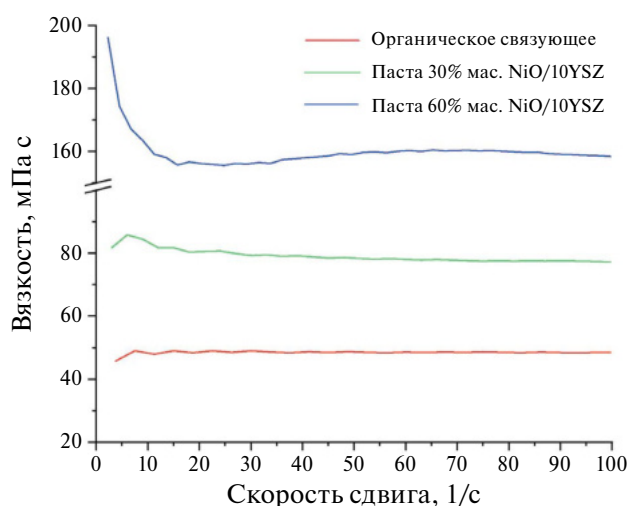


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига для органического связующего и печатных композиций на основе композита NiO/YSZ с различным массовым содержанием твердой фазы в пастах.

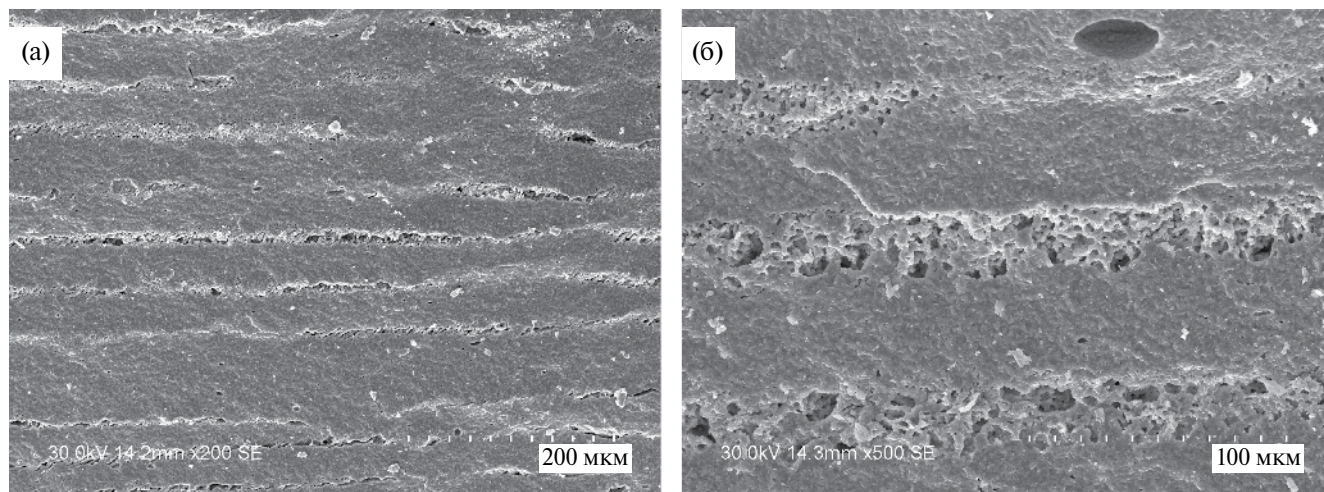


Рис. 3. Микроснимки анодов NiO/10YSZ, полученных из пасты с массовым содержанием твердой фазы 60%: (а) увеличение в 40 раз, (б) увеличение в 500 раз.

Полученный при совместном измельчении и гомогенизации композит NiO/10YSZ использовался для изготовления паст для 3D-печати анодов твердооксидных топливных элементов. При их изготовлении необходимо было учесть ряд требований к печатной композиции. Первое из них – вязкость пасты должна удовлетворять требованиям дозирующей системы и определяющий стабильность печати. Второе – высокая смачиваемость поверхности подложки, которая связана с поверхностным натяжением пасты и определяется преимущественно природой органического связующего [15]. В качестве полимерного связующего в данной работе использовался широко распространенный PVB, позволяющий сформировать непрерывную и однородную пленку с хорошей адгезией к подложке и предыдущим слоям [16]. Для предотвращения растрескивания и деформации пленки при высыхании необходимо использовать пластификаторы, в данной работе был выбран DBF, также широко используемый при производстве печатных композиций.

На основе полученного композита NiO/10YSZ были подготовлены пасты для печати несущих анодов методом струйной 3D-печати. На рис. 2 изображены графики зависимости динамической вязкости от скорости сдвига для органического связующего и паст на основе композита NiO/YSZ с разным массовым содержанием твердой фазы – 30 и 60 мас. %. Зависимость показывает, что органическое связующее является ньютоновской жидкостью, в то время как

с увеличением массового содержания твердой фазы в пастах печатные композиции начинают проявлять более выраженный неньютоновский характер течения. Была проведена пробная печать разработанными составами паст, которая показала, что возможно сформировать анод всеми протестированными печатными композициями, однако в случае 30 мас. % пасты формирование конечного объекта идет очень медленно ввиду малой толщины печатаемых слоев. Кроме этого, за счет низкого значения динамической вязкости происходит растекание и в результате отклонение от заданных геометрических характеристик. Таким образом, для дальнейшего использования были выбраны композиции с 60 мас. % твердой фазы в пасте.

После получения печатной композиции на основе композита NiO/10YSZ с 60 мас. % твердой фазы, была осуществлена послойная печать образца несущего анода ТОТЭ и лазерная обработка при экспозиции лазера 10.5 Дж/см². Полученный в ходе печати образец спекался

Таблица 1. Индекс тиксотропности, рассчитанный для паст на основе композита NiO/10YSZ с различными порообразователями

Образец пасты	Фактор тиксотропности
Органическое связующее	1.02
Без порообразователя	1.23
5% графита	1.04
5% крахмала	6.64

в печи в следующем режиме: нагрев до 450°C при скорости нагрева 150°C/ч, выдержка в течение 1 ч, нагрев при скорости нагрева 150°C/ч до 600°C, выдержка в течение 1 ч, нагрев при 150°C до 1400°C, выдержка в течение 2 ч, охлаждение при скорости 150°C/ч до комнатной температуры. На рис. 3 представлены микроснимки анода NiO/10YSZ, полученного методом гибридной 3D-печати. Образцы имеют слоистую структуру, состоящую из слоев с большей и меньшей пористостью. Толщина более пористых слоев составляет 13–15 мкм, высота более плотных слоев составляет 37–40 мкм (рис. 3). Формирование слоистой структуры объясняется методикой проведения печати, так как при лазерной постобработке идет быстрый разогрев области воздействия и, за счет этого, быстрое разложение и частичное удаление органического связующего с интенсивным газовыделением продуктов разложения и образованием пористой структуры в верхней части напечатанного слоя. Нижняя часть слоя, в меньшей степени подвергшаяся лазерному тепловому воздействию, остается более плотной. Была определена пористость напечатанного анода (табл. 1), которая составила 12.8%. Полученное значение оказалось ниже приведенных в литературе для пористых анодов, изготовленных другими методами [17]. Для увеличения пористости несущих анодов, изготавливаемых гибридной 3D-печатью, был выбран подход, основанный на введении дополнительного порообразователя в печатные композиции.

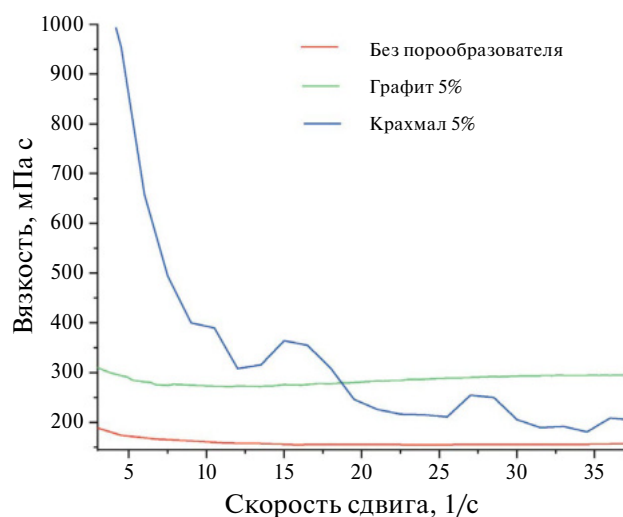
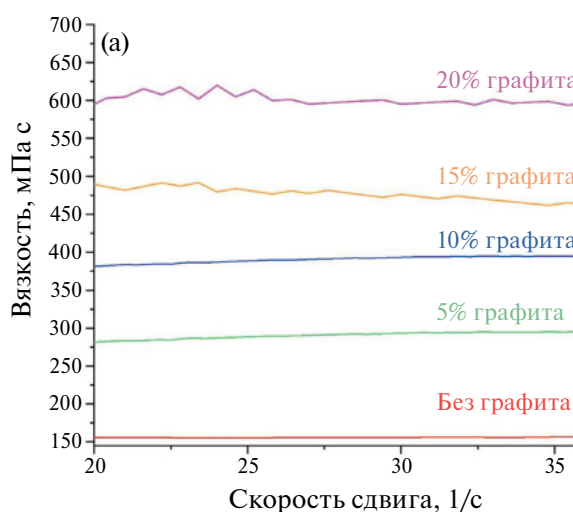


Рис. 4. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига для печатных композиций на основе NiO/10YSZ с различными типами порообразователей.

В качестве порообразователей для использования в печатных композициях на основе композита NiO/10YSZ были выбраны два наиболее часто используемых и показавших свою эффективность – графит [18] и картофельный крахмал [19]. Было изучено реологическое поведение печатных композиций с введенными в состав пасты порообразователями. На рис. 4 продемонстрирована зависимость динамической вязкости паст в зависимости от типа порообразователя. Показано, что в случае добавления

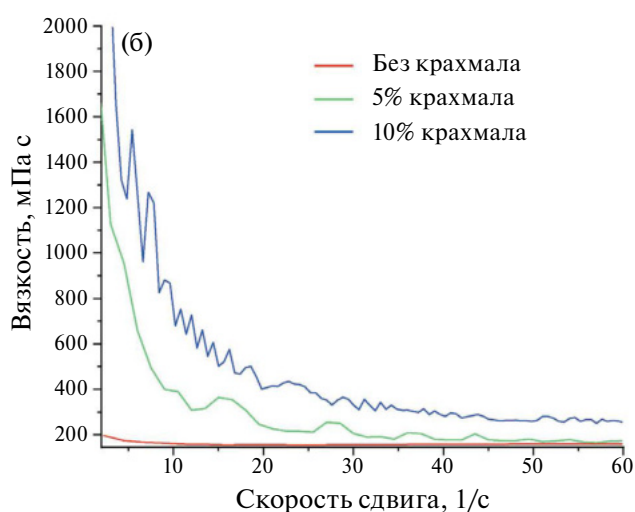


Рис. 5. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига для печатных композиций на основе NiO/10YSZ в зависимости от массовой доли порообразователя при массовой доле композита 60%: (а) порообразователь графит, (б) порообразователь крахмал.

Таблица 2. Индекс тиксотропности для паст с порообразователями в зависимости от массовой доли порообразователя

Массовое содержание порообразователя, мас. % от содержания композита	Индекс тиксотропности	
	Графит	Крахмал
5	1.04	6.64
10	1.08	10.03
15	1.15	—
20	1.23	—

графита тиксотропность печатной композиции возрастает незначительно, в случае добавления крахмала тиксотропные свойства пасты становятся ярко выраженными. Был рассчитан индекс тиксотропности согласно [20] как отношение динамических вязкостей жидкости, измеренных при низких и высоких скоростях сдвига — 3 с^{-1} и 50 с^{-1} соответственно. Рассчитанные факторы тиксотропности представлены в табл. 1. Чем выше фактор тиксотропности, тем труднее осуществить инъекцию капли из сопла печатной головки при стандартных режимах ее работы. Так как объем пасты, соответствующий капле, перед выходом из печатной головки находится в статичном состоянии, следовательно, ее вязкость имеет достаточно высокие значения. Для того чтобы капля смогла быть инъецирована, требуется значительно уменьшить вязкость, приложив достаточное большое давление, выше используемого при стандартных режимах печати. Однако, высокое давление, действующее

на каплю, приводит к образованию сателлитных капель и прочих дефектов печати. Таким образом, паста для 3D-печати не должна обладать значительной тиксотропностью, и пасты на основе графита являются более предпочтительными для осуществления струйной 3D-печати с использованием крупнокапельного пневматического дозирующего клапана.

Были получены композиции для печати анодов ТОТЭ с различным массовым содержанием порообразователя (рис. 5, табл. 2). Видно, что с увеличением массовой доли порообразователя в пасте в случае графита индекс тиксотропности увеличивается незначительно, тогда как в случае пасты на основе крахмала идет его значительный рост. Следовательно, пасты для 3D-печати анода на основе композита NiO/10YSZ и с графитом более предпочтительны для осуществления гибридной печати, так как слабое увеличение индекса тиксотропности позволяет поместить в пасту значительно большее количество порообразователя, а следовательно, и значительно увеличить пористость несущего анода.

На рис. 6 и 7 приведены данные микроскопии и гранулометрии для выбранных порообразователей графита и крахмала. Продемонстрировано, что частицы картофельного крахмала являются приближенными к сферическим со средним размером частиц 13.5 мкм, в то время как частицы графита имеют пластинчатую форму, распределение по размерам для графита мономодальное со средним размером частиц 5.6 мкм. Выбранные порообразователи представлены в виде достаточно мелкой фракции частиц,

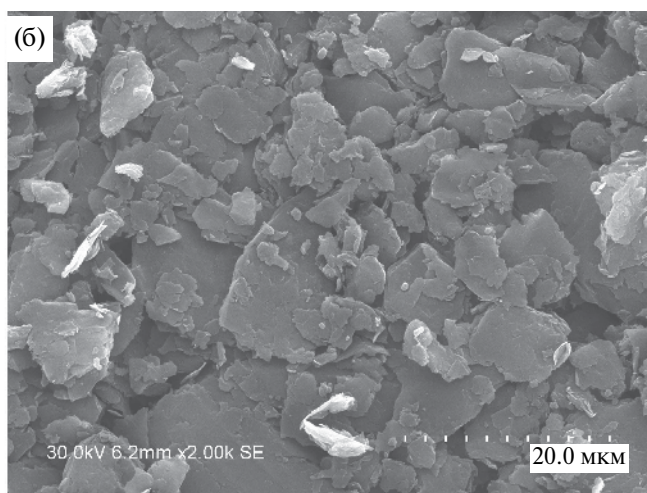
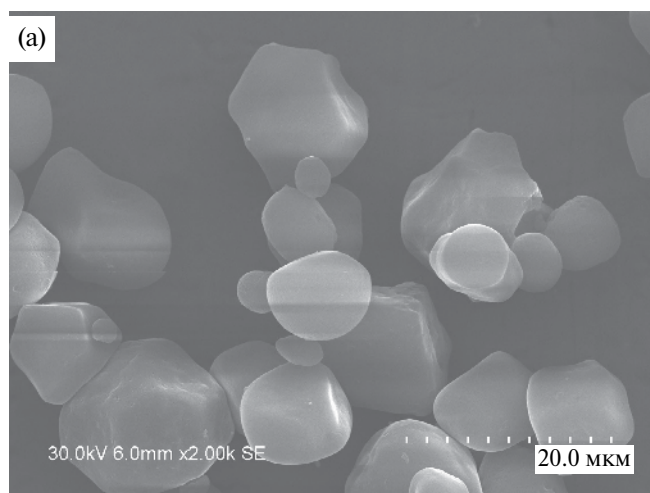


Рис. 6. Микроснимки порообразователей, используемых в печатных композициях на основе NiO/10YSZ: (а) крахмал, (б) графит.

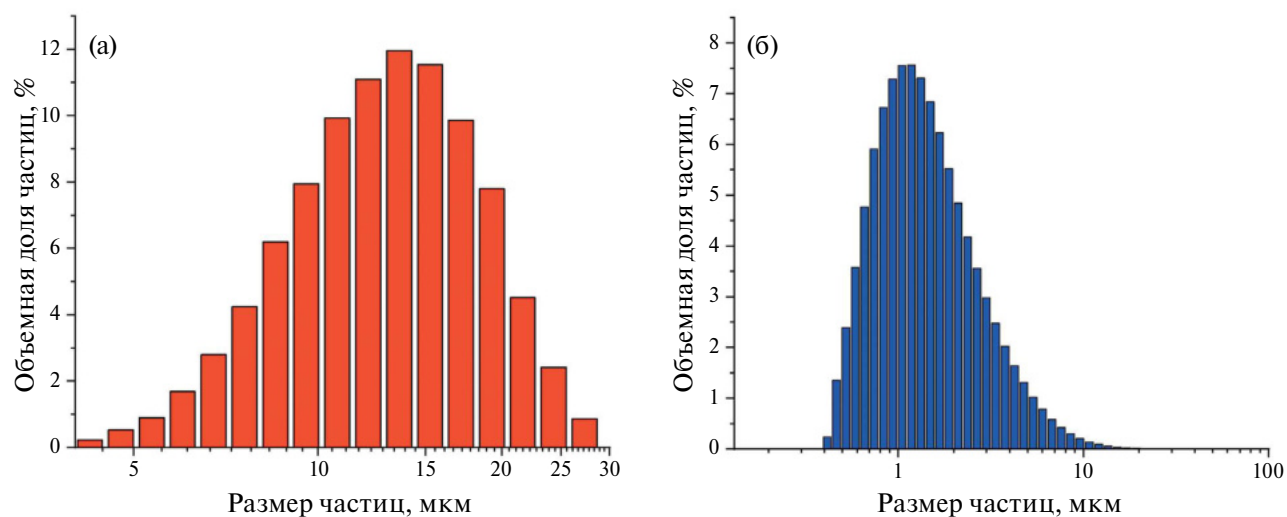


Рис. 7. Гранулометрия порошков порообразователей, используемых для 3D-печати анодов: (а) крахмал, (б) графит.

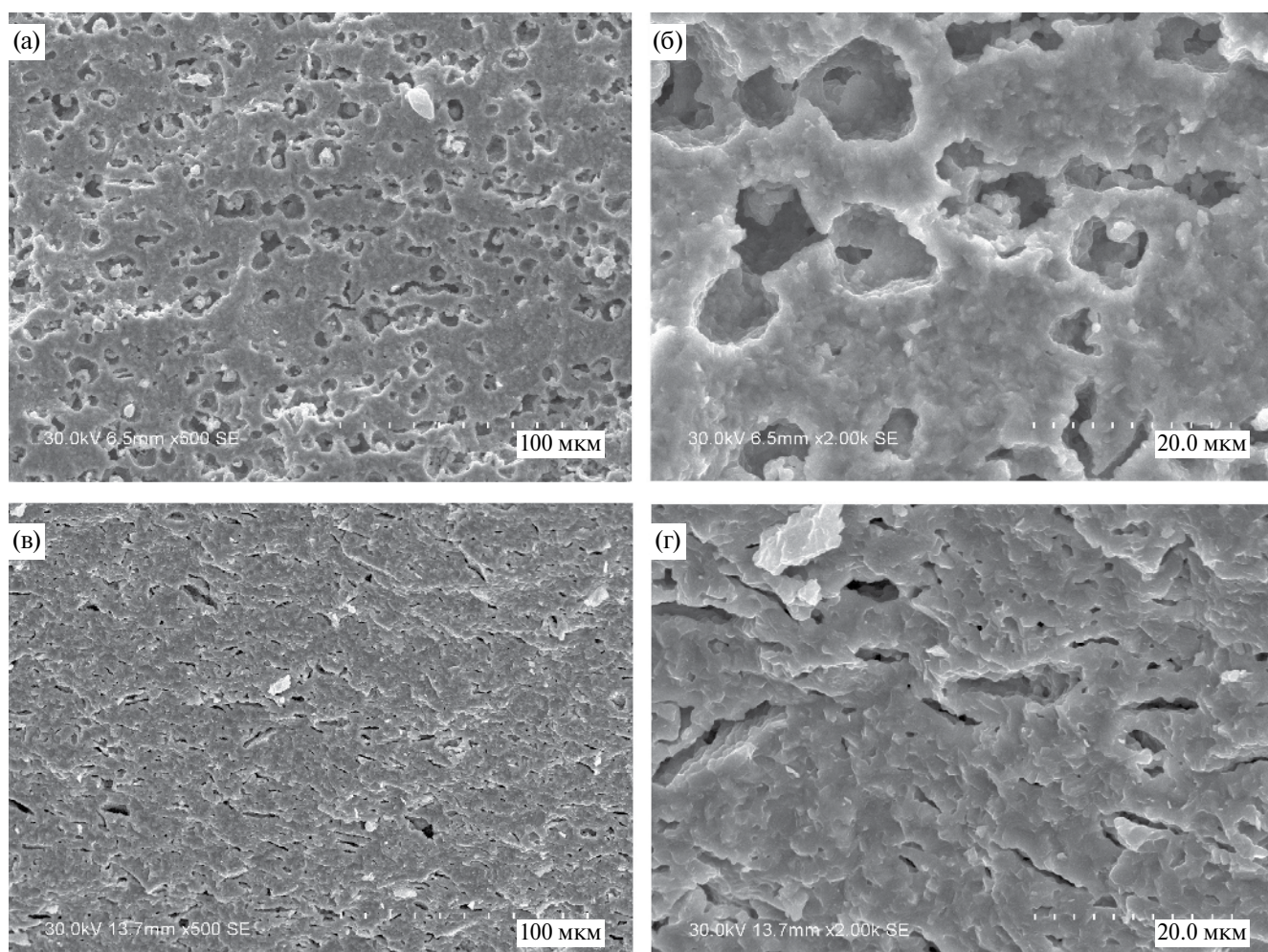


Рис. 8. Микрофотографии анодов NiO/10YSZ в зависимости от типа порообразователя с массовым содержанием порообразователя 10%: (а), (б) образец с порообразователем крахмалом; (в), (г) образец с порообразователем графитом.

Таблица 3. Пористость анодов NiO/10YSZ в зависимости от типа порообразователя (массовое содержание порообразователя в образцах 10%)

Тип порообразователя	Пористость, %
Графит	20.5
Крахмал	30.3

которые могут быть использованы в процессе 3D-печати.

Для установления влияния типа порообразователя на морфологию пор были напечатаны образцы с графитом и крахмалом и одинаковым массовым содержанием порообразователя. На рис. 8 изображены микроснимки спеченных анодов, напечатанных с использованием графита и крахмала в качестве порообразователя. Было показано, что форма пор в несущих

анодах NiO/10YSZ соответствует форме порообразователя: для образцов с крахмалом имеют околосферическую форму, в то время в образцах с графитом они обладают плоской формой. Таким образом, при помощи добавления порообразователей с различной морфологией и размерами можно прецизионно влиять на форму и размер пор, а следовательно, и на газодиффузионные характеристики несущего анода для ТОТЭ. Измерения пористости для полученных анодов (табл. 3) показывают, что при использовании крахмала в качестве порообразователя удается достичь большей пористости, чем при использовании графита. Однако, согласно результатам анализа реологических свойств паст, использование крахмала затруднено вследствие высокой тиксотропности печатных композиций на его основе. Поэтому далее в качестве порообразователя был выбран графит и исследовано

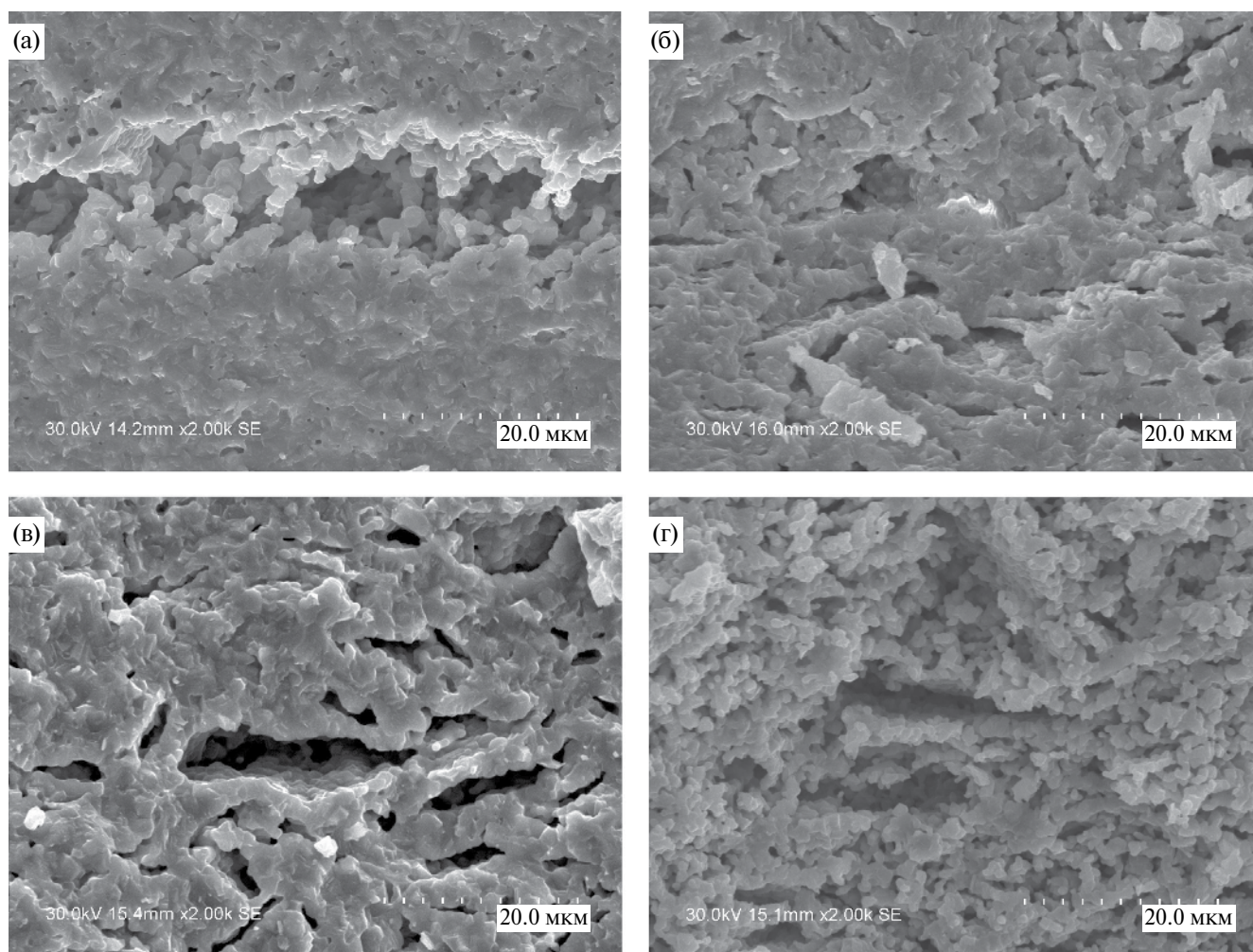


Рис. 9. Микроснимки скола напечатанного образца композиционного анода NiO/10YSZ после термического спекания при разном массовом содержании порообразователя графита: (а) без порообразователя, (б) 5%, (в) 10%, (г) 15%.

Таблица 4. Пористость анодов NiO/10YSZ в зависимости от количества порообразователя графита

Количество порообразователя, мас. %	Пористость, %
5	18.6
10	20.5
15	24.8
20	27.2

влияние его количества в пасте на пористость анода.

Микрофотографии сколов спеченного анода NiO/10YSZ в зависимости от количества порообразователя графита (рис. 9) показывают, что с увеличением массового содержания графита в образце увеличивается его пористость, кроме того, структура анода становится более однородной. Данные с количественной оценкой пористости подтверждают визуальную оценку образцов (см. табл. 4). Таким образом, показано, что увеличение массовой доли графита приводит к увеличению пористости, в сочетании с малой степенью увеличения тиксотропности печатные композиции на основе NiO/10YSZ и графита являются подходящими для гибридной 3D-печати анода для твердооксидных топливных элементов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе разработаны и исследованы новые составы печатных композиций на основе оксида никеля и оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, для гибридной струйной 3D-печати с послойной лазерной и последующей термической обработками. Показано, что при печати образца без порообразователя не удается достичь высоких значений пористости для несущего анода ТОТЭ. Продемонстрировано, что использование крахмала и графита в качестве порообразователей, добавленных в состав композиции, позволяет увеличить пористость напечатанного изделия – анода ТОТЭ. Показано, что печатные композиции с крахмалом в качестве порообразователя обладают высоким индексом тиксотропности, что затрудняет осуществление гибридной 3D-печати. Установлено, что добавление графита в печатную композицию в качестве порообразователя является более предпочтительным для печати несущих анодов для использования в твердооксидных топливных

элементах. Показано, что путем добавления графита в различных количествах в состав композиции можно контролируемо регулировать пористость получаемых анодов, что открывает широкие возможности, в том числе, для создания материалов с градиентной структурой.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана грантом Российского научного фонда (№ 21-79-30051).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы указывают, что конфликт интересов отсутствует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Singla, M.K., Nijhawan, P., and Oberoi, A.S., Hydrogen fuel and fuel cell technology for cleaner future: a review, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2021, vol. 28, no. 13, p. 15607.
2. Parra, D., Valverde, L., Pino, F.J., and Patel, M.K., A review on the role, cost and value of hydrogen energy systems for deep decarbonisation, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2019, vol. 101, p. 279.
3. Khan, M.Z., Iltaf, A., Ishfaq, H.A., Khan, F.N., Tanveer, W.H., Song, R.H., Mehran, M.T., Saleem, M., Hussain, A., and Masaud, Z., Flat-tubular solid oxide fuel cells and stacks: A review, *J. Asian Ceram. Soc.*, 2021, vol. 9, no. 3, p. 745.
4. 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. 650.
5. Zouridi, L., Garagounis, I., Vourros, A., Marnellos, G.E., and Binas, V., Advances in Inkjet-Printed Solid Oxide Fuel Cells, *Adv. Mater. Technol.*, 2022, vol. 7, no. 7, 2101491.
6. Pelz, J.S., Ku, N., Meyers, M.A., and Vargas-Gonzalez, L.R., Additive manufacturing of structural ceramics: a historical perspective, *J. Mater. Res. Technol.*, 2021, vol. 15, p. 670.
7. Sun, C., Wang, Y., McMurtrey, M.D., Jerred, N.D., Liou, F., and Li, J., Additive manufacturing for energy: A review, *Appl. Energy*, 2021, vol. 282, p. 116041.
8. Pham, T.T., Tu, H.P., Dao, T.D., To, T.D., Doan, D.C.T., and Dang, M.C., Fabrication of an anode functional layer for an electrolyte-supported solid oxide fuel cell using electrohydrodynamic jet printing, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 2019, vol. 10, no. 1, p. 015004.
9. Jang, I. and Kelsall, G.H., Fabrication of 3D NiO-YSZ structures for enhanced performance of solid

- oxide fuel cells and electrolysers, *Electrochem. Commun.*, 2022, vol. 137, p. 107260.
10. Sobolev, A., Stein, P., and Borodianskiy, K., Synthesis and characterization of NiO colloidal ink solution for printing components of solid oxide fuel cells anodes, *Ceram. Int.*, 2020, vol. 46, no. 16, p. 25260.
 11. Ghazanfari, A., Li, W., Leu, M. C., Watts, J. L., and Hilmas, G. E., Additive manufacturing and mechanical characterization of high density fully stabilized zirconia, *Ceram. Int.*, 2017, vol. 43, no. 8, p. 6082.
 12. Xing, B., Cao, C., Zhao, W., Shen, M., Wang, C., and Zhao, Z., Dense 8 mol% yttria-stabilized zirconia electrolyte by DLP stereolithography, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2020, vol. 40, no. 4, p. 1418.
 13. Kuterbekov, K.A., Nikonov, A.V., Bekmyrza, K.Z., Pavzderin, N.B., Kabyshev, A.M., Kubenova, M.M., and Aidarbekov, N., Classification of Solid Oxide Fuel Cells, *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, no. 7, p. 1059.
 14. Prakash, B.S., Kumar, S.S., and Aruna, S.T., Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2014, vol. 36, p. 149.
 15. Sauerwein, M., Zlopasa, J., Doubrovski, Z., Bakker, C., and Balkenende, R., Reprintable paste-based materials for additive manufacturing in a circular economy, *Sustainability*, 2020, vol. 12, no. 19, p. 8032.
 16. Sukeshini, A.M., Cummins, R., Reitz, T.L., and Miller, R.M., Inkjet Printing of Anode Supported SOFC: Comparison of Slurry Pasted Cathode and Printed Cathode, *Electrochem. solid-state lett.*, 2009, vol. 12, p. B176.
 17. Deng, X. and Petric, A., Effect of anode porosity and pore size on electrochemical performance, *ECS Proceedings Volumes*, 2003, vol. 1, p. 653.
 18. Clemmer, R.M. and Corbin, S.F., Effect of graphite pore-forming agents on the sintering characteristics of Ni/YSZ composites for solid oxide fuel cell applications, *Int. J. Appl. Ceram.*, 2012, vol. 9, no. 6, p. 1022.
 19. Zhou, J., Liu, Q., Zhang, L., Pan, Z., & Chan, S.H., Influence of pore former on electrochemical performance of fuel-electrode supported SOFCs manufactured by aqueous-based tape-casting, *Energy*, 2016, vol. 115, p. 149.
 20. Хатко, З.Н., Титов, С.А., Ашинова, А.А., Колодина, Е.М. Влияние комбинирования пектиновых веществ на вязкость их водных растворов. *Вестник ВГУИТ*. 2019. Т. 81. С. 133.