

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева

Институт горно- металлургический имени О.А. Байконурова

Кафедра материаловедения, нанотехнологии и инженерной физики

Құспанов Жеңісбек Боранбайұлы

Исследование порообразования в электродном материале твердооксидных
топливных элементов посредством добавления различных материалов

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Специальность 7М05301 – Прикладная и инженерная физика

Алматы 2022

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева

Институт горно-металлургический имени О.А. Байконурова

УДК 621.3.035.221.45 (043)

На правах рукописи

Құспанов Жеңісбек Боранбайұлы

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

Название диссертации Исследование порообразования в электродном
материале твердооксидных топливных
элементов посредством добавления различных
материалов

Направление подготовки 7M05301 – Прикладная и инженерная физика

Научный руководитель,
д-р (PhD), ассоц. профессор
Бей Бейсенов Р.Е.
«07» 06 2022г.

Рецензент,
д-р (PhD), зав.лаб. ЭПР-
спектроскопии имени
Ю.В.Горелкинского
ТОО «Физико-технический
институт»
Мурзалинов Мурзалинов Д.О.
«6» 06 2022г.

Нормоконтроль,
д-р (PhD), лектор
Телешева Телешева А.Б.
«7» 06 2022г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой
материаловедения, нанотехнологии
и инженерной физики, к.т.н., ассоц.,
профессор
Какимов Какимов У.К.
«07» 06 2022г.

Алматы 2022

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева

Институт горно- металлургический имени О.А. Байконурова

Кафедра материаловедения, нанотехнологии и инженерной физики

7М05301 – Прикладная и инженерная физика

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

МНИИФ, к.т.н., ассоц. профессор

Какимов У.К.

«07» 06 2022г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Күспанову Жеңісбеку Боранбайұлы

Тема: Исследование порообразования в электродном материале твердооксидных топливных элементов посредством добавления различных материалов

Утверждена приказом Ректора Университета № 2026-м. от. «03» 11. 2020 г.

Срок сдачи законченной работы «09» 06. 2022 г.

Исходные данные к диссертационной работе: Работа посвящена процессу формирования пористой проницаемой структуры электрода твердооксидного топливного элемента высокой прочности на основе никелевого порошка и порообразующего материала и исследованию влияния различных наполнителей (порообразующая соль на основе карбоната, алюминий и медь) на морфологию и микроструктуру пористых образцов никелевого анода.

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

- а) разработать методы получения пористого анода с применением наноразмерных порошков Ni;
- б) исследовать влияние различных параметров на формирование микроструктуры и размерности пор;
- в) исследовать физико-химические свойства полученного пористого анода твердооксидного топливного элемента.

Перечень графического материала: дипломная работа состоит из 30 рисунков и 4 таблиц.

Рекомендуемая основная литература:

1. Singh M, Zappa D, Comini E. Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges / International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46(54). – P. 27643–27674.
2. Hedayat, N, Du Y, Ilkhani H. Review on fabrication techniques for porous electrodes of solid oxide fuel cells by sacrificial template methods / Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – Vol. 77. – P. 1221–1239.
3. Xu, H., & Zhang, T. Formation of ultrafine spongy nanoporous metals (Ni, Cu, Pd, Ag and Au) by dealloying metallic glasses in acids with capping effect / Corrosion Science. – 2019. – Vol. 153. – P. 1–11.
4. 63 Zhang Y.P., Yuan B., Zeng M.Q., Chung C.Y., Zhang X.P. High porosity and large pore size shape memory alloys fabricated by using pore-forming agent (NH_4HCO_3) and capsule-free hot isostatic pressing / J. Mater. Proc. Technol. – 2007. – Vol. 192. – P. 439–442.

ГРАФИК
подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Литературный обзор	01.09.21 – 01.11.21	
Экспериментальная часть	01.11.21 – 01.04.22	
Результаты исследования и их обсуждение	01.04.22 – 29.05.22	

Подписи

консультантов и нормоконтролёра на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименование разделов	Консультанты И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Нормоконтролёр	А.Б. Телешева, д-р философии (PhD), лектор	07.06.22	

Научный руководитель


_____ Р.Е. Бейсенов

Задание принял к исполнению обучающийся


_____ Ж.Б. Куспанов

Дата

«07» 06 2022

АНДАТПА

Қатты оксидті отын элементтері – ластаушы заттардың аз шығарылуымен, отынды электр энергиясына электрохимиялық түрлендіретін жоғары тиімді энергияны алатын құрылғылар. Қатты оксидті отын элементінің аноды оттегі иондарының сутегі молекулаларымен әрекеттесуінде электрондар мен сутегі тотығу өнімі, яғни су түзуде маңызды рөл атқарады. Анод негізіндегі қатты оксидті отын элементтерін жасау үшін ұнтақты престау, плазмалық тозаңдату, электрмен тұндыру, пленкалы құю, ыстық изостатикалық престау, селективті химиялық өңдеу әдісі және т. б. сияқты көптеген әдістер қолданылды. Қазіргі уақытта жоғары энергия қажеттіліктерін қанағаттандыру үшін, тиімділікті арттыру үшін, жаңа технологиялар қажет. Көптеген әдістер арасында анодтың кеуектілігін арттыру солардың бірі болып табылады. Бұған кеуектілікті арттырудың тиімді әдісі ретінде дәлелденген престау әдісі арқылы қол жеткізуге болады. Бұл жұмыста электролиттік ерітіндіге толтырғышты (алюминий мен мыс) селективті химиялық өңдеу арқылы, Ni қоспасы мен карбонат негізіндегі кеуек жасаушы тұзды және никельдің наноұнтағын ыстық престау арқылы макрокеуекті никель үлгісін алу мүмкіндігі көрсетілді. Кеуек жасағыш (КЖ) материалдың кеуекті никельдің морфологиясы мен микроқұрылымына әсерін жақсы түсіну үшін әртүрлі параметрлері бар үлгілер алынды (КЖ пен Ni қатынасы, күйдіру температурасы, КЖ материалы және алу әдісі). PLD физикалық әдісімен кеуекті анодтың өңделген бетіне YSZ электродының жұқа қабаты (~ 3 мкм) қолданылды. Алынған үлгілер беттік құрылым және фазалық талдау тұрғысынан сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ) және рентгендік дифракция сияқты заманауи зерттеу әдістерімен зерттелді. Кеуекті электродтардың нақты беткі аудандары Брунауэр Эммет-Теллер (БЭТ) азоттың төмен температуралы адсорбция әдісі арқылы есептелді. Талдау нәтижелері қорытпаның құрамындағы КЖ мөлшері көбейген сайын дамыған морфологиясы бар құрылымдары пайда болатындығын және нәтижесінде жоғары меншікті бет, қоспадағы КЖ үлесінің одан әрі ұлғаюы механикалық беріктіктің төмендеуіне әкелетінін көрсетті. 40% - ға тең КЖ құрамы бар үлгі оңтайлы механикалық беріктік және бетінің жоғары меншікті ауданын ($15,42 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$) көрсетті, ал 800°C кезінде иондық өткізгіштік мәні $6,4 \cdot 10^2 \text{ С/см}$ құрады, бұл ұқсас өлшемдері бар басқа үлгілерге қарағанда 60% - ға көп [73].

АННОТАЦИЯ

Твердооксидные топливные элементы – это высокоэффективные устройства преобразования энергии, которые электрохимически преобразуют топливо в электричество с незначительными выбросами загрязняющих веществ. Анод твердооксидного топливного элемента играет важную роль в взаимодействии ионов кислорода с молекулами водорода с образованием электронов и продукта окисления водорода, т.е. воды. Для изготовления твердооксидных топливных элементов на анодной основе применялись различные методы, таких как прессование порошка, плазменное напыление, электроосаждение, пленочное литье, горячее изостатическое прессование, метод селективного химического вытравливания и т.д. Для удовлетворения высоких потребностей в энергии в наши дни требуются новые технологии для повышения эффективности. Увеличение пористости анода среди множества методов является одним из них. Это может быть достигнуто путем изготовления анода методом прессования, который был доказан как эффективный способ для увеличения пористости. В этой работе было продемонстрировано возможность получения макропористого никелевого образца путем горячего прессования смеси Ni и порообразующей соли на основе карбоната и нанопористого образца никеля методом селективного химического вытравливания наполнителя (алюминия и меди) в электролитических растворах. Чтобы лучше понять влияние порообразующего материала на морфологию и структуру пористого никеля были получены образцы с различными параметрами (соотношение наполнителя и Ni, температура отжига, материал наполнителя и метод получения). Физическим методом PLD на отполированную поверхность пористого анода был нанесен тонкий слой (3 мкм) электрода YSZ. Полученные образцы изучались на предмет морфологии поверхности, структуры и фазового анализа современными методами исследования такими как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и рентгеновская дифракция. Удельные площади поверхности пористых электродов были рассчитаны с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота Брунауэра Эммета-Теллера (БЭТ). Результаты анализа показали, что по мере увеличения количества наполнителя в составе сплава образовывались структуры с более развитой морфологией, и как следствие, высокой удельной поверхностью, однако дальнейшее увеличение доли ПО в смеси приводило к уменьшению механической прочности. Оптимальную механическую прочность и высокую удельную площадь поверхности ($15,42 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$) показал образец с содержанием ПО, равным 40%, а значение ионной проводимости при 800°C составила $6,4 \cdot 10^{-2} \text{ С/см}$, что на 60% больше чем другие образцы с аналогичными измерениями [73].

ABSTRACT

Solid oxide fuel cells are highly efficient energy conversion devices that electrochemically convert fuel into electricity with negligible emissions of pollutants. The anode of a solid oxide fuel cell plays an important role in the interaction of oxygen ions with hydrogen molecules to form electrons and a hydrogen oxidation product, i.e. water. For the manufacture of solid oxide fuel cells on an anode basis, many methods have been applied, such as powder pressing, plasma spraying, electrodeposition, film casting, hot isostatic pressing, selective chemical etching method, etc. To meet the high energy needs these days, new technologies are required to increase efficiency. Increasing the porosity of the anode among the many methods is one of them. This can be achieved by manufacturing the anode by pressing, which has been proven to be an effective way to increase porosity. In this work, the possibility of obtaining a macroporous nickel sample by hot pressing a mixture of Ni and a powdery salt based on carbonate and a nanoporous nickel sample by selective chemical etching of filler (aluminum and copper) in electrolytic solutions was demonstrated. In order to better understand the effect of the pore-forming agent (PFA) on the morphology and structure of porous nickel, samples with various parameters (PFA and Ni ratio, annealing temperature, PFA material and method of preparation) were obtained. Using the PLD method, a thin layer (3 μm) of the YSZ electrode was applied to the polished surface of the porous anode. The obtained samples were studied for surface morphology, structure and phase analysis by modern research methods such as scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction. The specific surface areas of porous electrodes were calculated using the Brunauer Emmett-Teller (BET) low-temperature nitrogen adsorption method. The results of the analysis showed that as the amount of filler in the alloy increased, structures with a more developed morphology were formed, and as a consequence, a high specific surface area, but a further increase in the proportion of PFA in the mixture led to a decrease in mechanical strength. Optimal mechanical strength and high specific surface area ($15.42 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) was shown by a sample with a PFA content equal to 40%, and the value of ionic conductivity at 800°C was $6.4 \cdot 10^2 \text{ S/cm}$, which is 60% more than other samples with similar measurements [73].

СОДЕРЖАНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ	10
1	Обзор литературы	12
1.1	Введение в топливный элемент	12
1.1.1	Структура топливного элемента	12
1.1.2	Типы топливных элементов	14
1.1.3	Преимущества топливного элемента	14
1.1.4	Твердооксидный топливный элемент	14
1.1.5	Электрохимические характеристики твердооксидного топливного элемента	16
1.1.6	Функциональный слой анода	20
1.2	Материалы, используемые для ТОТЭ	22
1.2.1	Электролит	22
1.2.2	Катод	23
1.2.3	Интерконнект	23
1.2.4	Анод	24
1.3	Нанопористые материалы	24
1.3.1	Введение	24
1.3.2	Классификация нанопористых материалов	25
1.3.3	Применение нанопористых материалов	25
1.4	Способ изготовления анода для твердооксидного топливного элемента	26
1.4.1	Прессование порошка	27
1.4.2	Плазменное напыление	28
1.4.3	Электроосаждение	28
1.4.4	Пленочное литье	29
1.4.5	Горячее изостатическое прессование	29
1.4.6	Метод селективного химического вытравливания	30
2	Экспериментальная часть	32
2.1	Материалы	32
2.2	Получение макропористого никеля при добавлении пропанта	33
2.3	Получение пористого никеля методом селективного химического вытравливания	35
2.3.1	Изготовление и спекание образцов	35
2.3.2	Получение пористого никеля	37
2.4	Анализ морфологии и состава	38
3	Результаты и обсуждение	41
3.1	Результаты и анализ макропористого Ni, полученного при добавлении порообразующей соли на основе карбоната	41
3.2	Результаты и анализ образцов, полученных методом селективного химического вытравливания наполнителя	44
3.3	Анализ и обсуждение результатов осажденного тонкого слоя электролита YSZ методом PLD	47
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	51
	ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	53
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	54

ВВЕДЕНИЕ

В связи с тем, что безопасность поставок нефти и газа и изменение климата становятся предметом серьезной обеспокоенности, потребность в новых технологиях для обеспечения независимости от углеводородов и сокращения выбросов двуокси углерода (CO_2) становится все более актуальной. Для достижения этих целей требуются значительные изменения в контроле глобальной энергетической системой и внедрение новых технологий, которые производят энергию из альтернативных видов топлива без или с минимальным загрязнением и с более высокой эффективностью, чем существующие методы. Среди этих альтернативных технологий производства электроэнергии на топливных элементах существует метод, который использует водород в качестве топлива и не содержит диоксида углерода (CO_2) в своих выбросах.

В настоящее время многие страны оказывают значительное влияние на создание коммерчески доступных технологий для отделения и хранения углекислого газа из ископаемого топлива, производства водорода из ископаемых, ядерных и возобновляемых источников энергии и разработки топливных элементов для чистого и эффективного использования водорода. Топливный элемент определяется как электрохимическое устройство, которое преобразует химическую энергию непосредственно в электричество.

Газообразный водород стал предпочтительным топливом из-за его высокой реакционной способности при использовании подходящих катализаторов. Есть много преимуществ использования водорода в качестве чистого топлива. Он может быть получен из углеводородов и обладает очень высокой плотностью энергии при криогенном хранении для применения в окружающей среде, например, в космосе. Трехфазная граница раздела устанавливается между реагентами, электролитом и катализатором в области пористого электрода. Природа этой границы раздела играет важную роль в электрохимических характеристиках топливного элемента. Если пористый электрод содержит чрезмерное количество электролита, электрод может затопить и ограничить транспортировку газообразных частиц в фазе электролита к месту реакции. Это приведет к снижению электрохимических характеристик пористого электрода. Таким образом, необходимо поддерживать баланс между электродом, электролитом и газовой фазой в пористой электродной структуре. Большая часть последних работ сосредоточена на уменьшении толщины компонентов элемента при одновременном уточнении и улучшении структуры электрода и фазы электролита с целью получения более высоких и стабильных электрохимических характеристик при одновременном снижении стоимости. Электролит наряду с транспортировкой растворенных реагентов также проводит ионный заряд между электродами для завершения электрической цепи ячейки. Основными функциями пористого электрода в топливном элементе являются:

1) обеспечение участка поверхности, где происходит реакция ионизации или деионизации газа/жидкости;

2) отвод ионов от или в трехфазную границу раздела после их образования (поэтому электрод должен быть изготовлен из материалов с хорошей электропроводностью);

3) обеспечение физического барьера, разделяющего объемную газовую фазу и электролит.

Также следует, что пористый электрод должен быть проницаемым как для электролита, так и для газов, но он не должен легко заливаться электролитом или осушаться входящими газами.

Различные топливные элементы находятся на разных стадиях разработки. Они подразделяются на различные типы в зависимости от комбинации электролита и окислителя, обработки топлива внутри или снаружи, типа электролита и рабочей температуры. Распространенными типами топливных элементов на основе используемых электролитов являются 1) топливный элемент с полимерным электролитом (ТЭПЭ), 2) щелочной топливный элемент (ЩТЭ), 3) топливный элемент с фосфорной кислотой (ТЭФК), 4) топливный элемент из расплавленного карбоната (ТЭРК) и 5) твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ). Рабочие температуры для этих топливных элементов составляют $80^{\circ}\text{C} \sim \text{ТЭПЭ}$, $100^{\circ}\text{C} \sim \text{ЩТЭ}$, $200^{\circ}\text{C} \sim \text{ТЭРК}$, $650^{\circ}\text{C} \sim \text{ТЭФК}$, $800^{\circ}\text{C} \sim \text{ТОТЭ}$. При выборе материалов для различных компонентов топливных элементов (электродов, электролита, интерконнекта, токосъемника и т.д.) необходимо учитывать множество факторов, таких как рабочая температура и используемое топливо. Жидкие электролиты могут быть использованы в низкотемпературных топливных элементах из-за их высокого давления водяного пара и быстрого разложения при высоких температурах. Рабочая температура также будет играть важную роль при выборе топлива. Газообразный водород может использоваться в качестве топлива для топливных элементов с низкой рабочей температурой, тогда как СО и СН₄ (метан) могут использоваться в качестве топлива для топливных элементов, работающих при высоких температурах, из-за присущей электродам кинетики и из-за низкого использования каталитической активности при высоких температурах. В низкотемпературных топливных элементах (ТЭПЭ, ЩТЭ, ТЭФК) протоны или гидроксильные ионы являются основными носителями заряда в электролитах, тогда как в высокотемпературных топливных элементах (ТЭФК, ТОТЭ) карбонатные ионы и ионы кислорода являются носителями заряда.

Пористые электроды очень важны для качественной работы электродов. Основной причиной этого является плотность тока, получаемая при использовании пористого электрода, которая больше, чем у гладкого электрода с тем же нормальным размером из-за увеличения пористости и, таким образом, увеличения количества мест реакции [1].

1 Обзор литературы

1.1 Введение в топливный элемент

Топливный элемент - это устройство, которое преобразует химическую энергию в электрическую посредством электрохимического процесса с вводом газообразного топлива, такого как водород, природный газ, газифицированный уголь, и выделением тепла и воды. Топливный элемент был впервые изобретен в 1839 году сэром Уильямом Робертом Гроувом, профессором экспериментальной философии Королевского института в Лондоне. Гроув обнаружил, что электричество может вырабатываться путем обратного процесса электролиза, и он продемонстрировал ячейку с двумя бутылками, содержащими водород и кислород, с платиновыми полосками, погруженными в разбавленную серную кислоту, и назвал ее “газовой батареей”. Позже, в 1889 году, эта технология была разработана Людвигом Мондом и Чарльзом Лангером, и они построили устройство, использующее воздух и промышленный угольный газ, и назвали его “топливный элемент”. В 1959 году доктор Фрэнсис Томас Бетон заменил эти платиновые электроды никелевыми и объединил ряд запасов для производства топливного элемента мощностью 5 кВт для сварки [2].

1.1.1 Структура топливного элемента

Основная структура топливного элемента состоит из слоя электролита, контактирующего с пористым анодом и катодом с обеих сторон. Схематический чертеж топливного элемента показан на рисунке 1.1. В типичном топливном элементе газообразное топливо непрерывно подается в отсек анода (положительный электрод), а окислитель (например, кислород из воздуха) - в отсек катода (отрицательный электрод). На электродах происходит электрохимическая реакция с получением электричества. Хотя эта базовая модель напоминает типичную конструкцию батареи, между ними есть много различий. Батарея будет производить энергию до тех пор, пока она содержит химический реагент, и прекращает производство, когда химические реагенты израсходуются. Для повторного использования батареи необходимо заряжать от внешнего источника питания, но в случае топливного элемента, энергия будет производиться до тех пор, пока подается газообразное водородное топливо и кислород. Отмечается, что теоретически любое вещество, способное к химическому окислению, которое может подаваться непрерывно (в виде жидкости), может быть «сожжено гальванически» в качестве топлива на аноде топливного элемента [1].

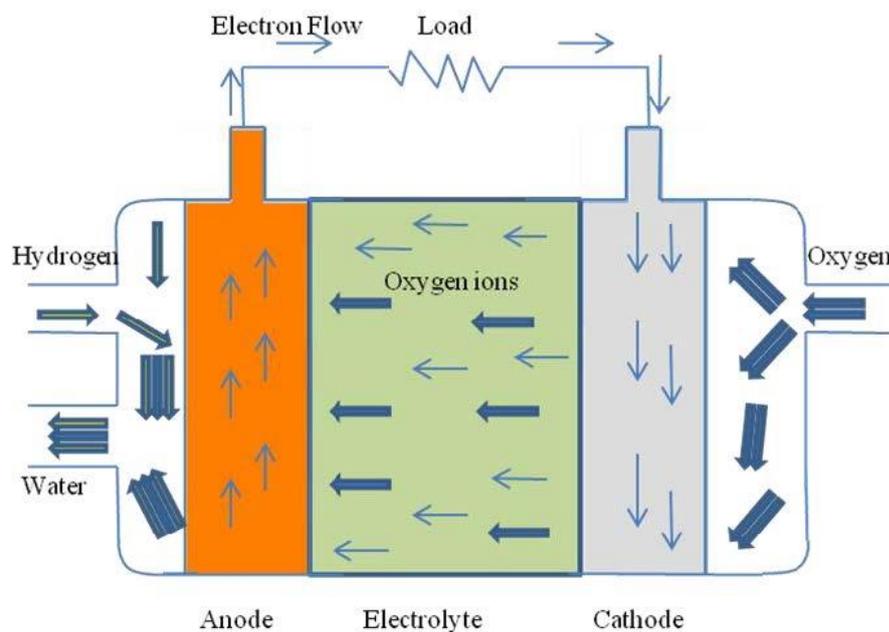


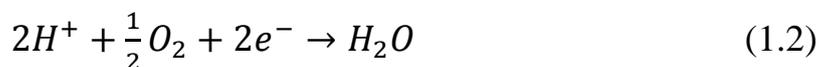
Рисунок 1.1 – Твердооксидный топливный элемент

Анод должен быть окисляющим материалом и способным удерживать водород, а катод должен иметь свойства восстановителя. Две основные электрохимические реакции будут происходить на катоде и аноде.

На аноде,



и на катоде,



Топливо, поступающее на анодный электрод, расщепляется на ион водорода и электроны. Эти ионы водорода будут перемещаться через электролит и достигать катода, а электроны, которые движутся по внешней цепи, будут использоваться в качестве источника питания. На катоде ионы водорода и электроны будут соединяться с поступающим кислородом и образовывать воду и тепло на выходе. Топливный элемент работает за счет катализа, разделяя составляющие электроны и протоны топливо-реагента и заставляя электроны проходить по цепи, тем самым преобразуя их в электрическую энергию. Катализатор обычно состоит из металлов или сплавов платиновой группы. Другой каталитический процесс возвращает электроны обратно, объединяя их с протонами и окислителем с образованием отходов (обычно простых соединений, таких как вода и диоксид углерода) [3].

1.1.2 Типы топливных элементов

Топливные элементы в основном делятся на пять типов в зависимости от типа топлива, материала, температуры и способа работы. Они подразделяются на:

- а) Щелочные топливные элементы
- б) Топливные элементы с расплавом карбоната
- с) Топливные элементы с фосфорной кислотой
- д) Протонообменные мембранные топливные элементы
- е) Твердооксидные топливные элементы

1.1.3 Преимущества топливного элемента

Основными преимуществами топливного элемента являются:

- 1) Эффективность топливного элемента очень высока с точки зрения преобразования топлива.
- 2) Топливные элементы экологически сверхчистые так как не загрязняют окружающую среду.
- 3) Система топливных элементов, работающая на водороде, может быть компактной, легкой и не иметь основных движущихся частей.
- 4) Топливные элементы очень полезны в качестве источников энергии в удаленных местах, таких как космические корабли, удаленные метеостанции, большие парки, сельские районы и в некоторых военных целях.

1.1.4 Твердооксидный топливный элемент

Твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ) это многослойная электрохимическая система, состоящая из основных функциональных элементов такие как пористые анод и катод, которые должны обладать электронной или дырочной проводимостью, и твердый электролит, обладающий отличной газоплотностью, разделяющий электроды. Анод должен представлять собой катализатор, который способен окислять газообразный водород. Электролит должен быть материалом, проводящим быстрые оксидные ионы, а катод - хорошим восстановительным катализатором. На рисунке 1.2 показано поперечное сечение ТОТЭ, которая схематично описывает структуру и принцип действия данного топливного элемента. Для протекания электрохимической реакции в топливную ячейку анода подают топливо, а на катод – окислитель и одновременно топливный элемент нагревают до температуры 800–1000°C. Пористый анод является местом для процесса взаимодействия H_2 с ионами кислорода, как показано на рисунке 2.1 по реакции (1), тем самым на аноде происходит окисление водорода или водородосодержащего газа, в последствии чего выделяется электроны во внешнюю цепь. Одновременно пористый катод восстанавливает окислитель (кислород). Молекулы кислорода диффундируют по пористым

каналам катода, проникая к границе катода и электролита, где происходит каталитическое разложение на атомы и встраивание в решетку твердого электролита по реакции (2), (рисунок 1.2).

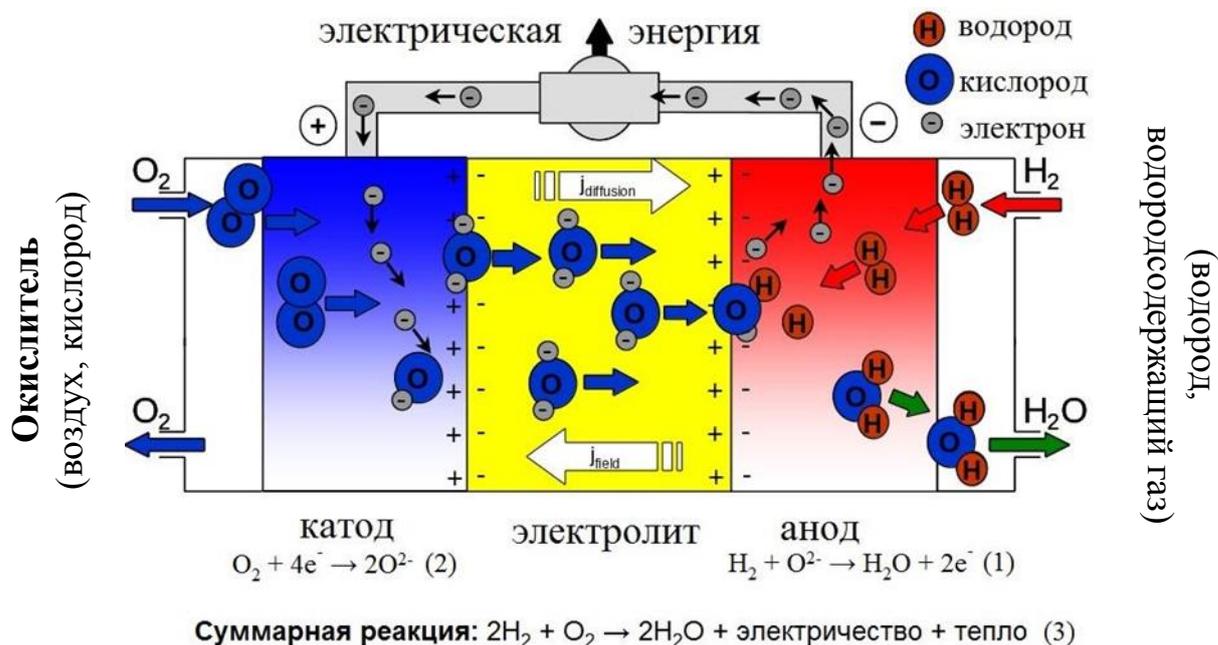


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение поперечного сечения конструкции и принципа действия ТОТЭ [4]

В результате чего ионы кислорода, заряженные отрицательно, начинают двигаться через электролит против электрического поля, так как концентрация O_2 в электролите уменьшается вблизи границы раздела анода и электролита, вызывая градиент концентрации атомов O_2 в кристалле электролита. Это сопровождается диффузионным потоком ионов O_2 от катода к аноду сквозь твердый электролит. Таким образом реакция (1) приводит к освобождению электронов, так как реакция (2) требует наличие свободных электронов. В результате это приводит к появлению разности электрических потенциалов между анодом и катодом и будет протекать постоянный электрический ток, когда внешняя электрическая цепь между ними замкнется. Суммарная реакция (3) горения водорода в кислороде показанная на рисунке 1.2 описывает процесс протекания постоянного электрического тока по внешней цепи [5].

Стоит отметить, важность трехфазной границы (ТФГ) по которому протекают все электрохимические реакции в твердооксидном топливном элементе, то есть места где происходит контакт ионного проводника, электронного проводника и газовой фазы. От характеристик ТФГ существенно зависят электрохимические характеристики топливного элемента. Таким образом формирование структуры электрод/электролит с развитой ТФГ является необходимой, чтобы ТОТЭ работала эффективно [6].

1.1.5 Электрохимические характеристики твердооксидного топливного элемента

Важная характеристика, которая определяет эффективную работу любого ТЭ это его графическая зависимость напряжения на выходе ТЭ от тока в нагрузке, называемая вольтамперная (поляризационная) кривая. На рисунке 1.3 показана типичная вольтамперная зависимости топливного элемента. Помимо поляризационной кривой, также обычно строиться зависимость мощности ТЭ на выходе от электрического напряжения или тока. Сила тока определяет скорость реакции на электроде, а напряжение элемента - химической энергией которая протекает в ячейке процессов и равная отношению энергии к количеству электроэнергии (Дж/Кл). Следовательно, напряжение ячейки (или его (ЭДС)) это мера энергии, которая вырабатывается в процессе протекающих в нем химических реакции. Если внешнюю электрическую цепь топливного элемента разомкнуть, то это не приведет никаким направленным электродным реакциям, и электродвижущая сила будет выдавать данные о термодинамике реакций ячейки. В случае разомкнутой внешней цепи топливного элемента измеряемая ЭДС вычисляется из уравнения Нернста - термодинамически равновесная величина, по формуле:

$$E = -\frac{\Delta G}{nF}, \quad (1.3)$$

где ΔG – изменение свободной энергии Гиббса;

F – постоянная Фарадея;

n – количество мольных эквивалентов на 1 моль преобразованного вещества.

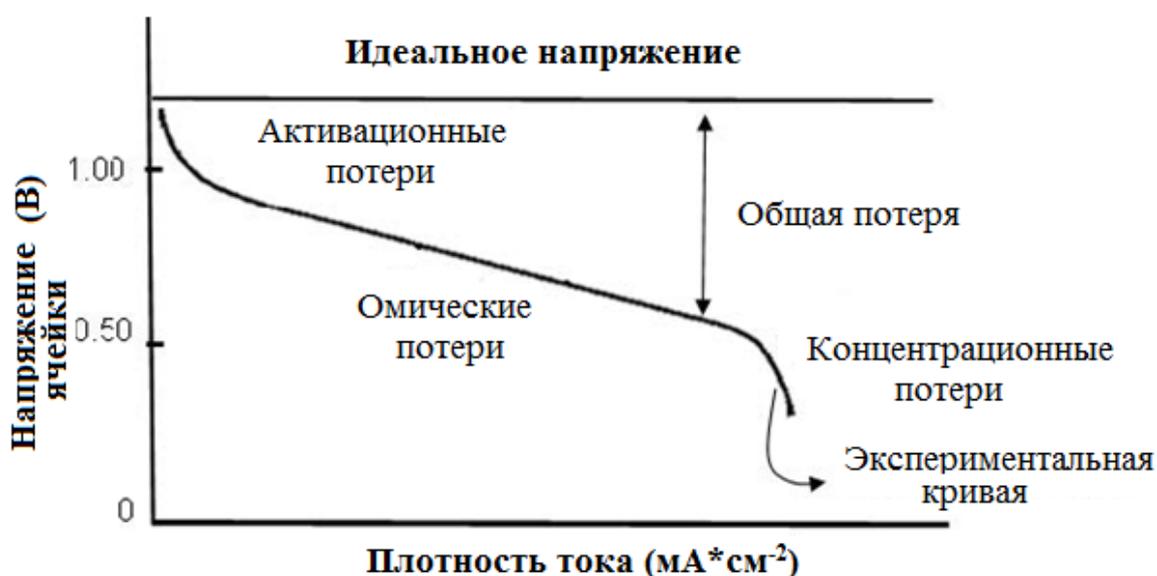


Рисунок 1.3 – Типичная теоретическая и экспериментальная вольтамперная зависимость [6]

Исследование электрохимических характеристик топливных элементов начинают с измерения напряжения элемента, когда цепь разомкнута. По измеренному значению напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) оценивают насколько твердый электролит газонепроницаем и качество герметизации области катода и анода в ТЭ. В работе [6] из уравнения Нернста было вычислено, что теоретическое или идеальное значение напряжения единичной топливной ячейки в случае разомкнутой цепи (E) составило 1,01 В при температуре 800°C в среде чистого водорода и кислорода. Когда внешняя цепь замыкается, значение рабочего напряжения ячейки ТЭ (V) оказывается меньше, чем теоретическое напряжение, это объясняется тем, что в реальных топливных элементах имеются несколько источников необратимых потерь (*Потери*) [5, 6], которое вычисляется по формуле:

$$V = E - \text{Потери}. \quad (1.4)$$

Поляризация – это сдвиг электродного потенциала от равновесной величины, а значение этого сдвига – перенапряжение. Суммарная поляризация ТЯ (η) состоит из трех видов потерь - активационная, омическая и концентрационная поляризация и выражается уравнением:

$$\eta = \eta_{\text{акт}} + \eta_{\text{ом}} + \eta_{\text{конц}}. \quad (1.5)$$

Преобладающее значение одного из видов потерь изменяется в зависимости от значения плотности тока (рисунок 1.3) и существенно зависит от материала, из которого сделан электрод и электролит, конструкции топливного элемента и рабочей температуры [7].

Из рисунка 1.3 видно, что активационная поляризация составляет существенную часть от всех потерь. Причина заключается в сложности реакции на электроде, а именно, восстановительной реакции O_2 на катоде, результатом которого является разрыв достаточно прочной двойной связи в молекуле O_2 , и заполнение вакантных мест твердого оксида ионами O_2 [8]. Причина возникновения активационной поляризации является конечная скорость осуществления окисления/восстановления, а не мгновенная. Для переноса электронов на позиции окисленных соединений с определенной скоростью (т.е. при заданной плотности тока), существует необходимость преодоления энергетического барьера, которая называется энергия активации реакции на электроде. Данная энергия поставляется приложенным электрическим потенциалом. Описание активационной поляризации в общем виде дает уравнение Тафеля:

$$\eta_{\text{акт}} = \frac{RT}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \ln \frac{i}{i_0}, \quad (1.6)$$

где α – коэффициент переноса электронов реакции на электроде;

i_0 – плотность тока обмена или тока, которая проходит в прямом и обратном направлении в равной мере при нулевом перенапряжении или равновесном потенциале [6].

Появление омических потерь обусловлено наличием электросопротивления материалов ТОТЭ и находятся в прямой зависимости с законом Ома [8]:

$$\eta_{\text{ом}} = i \cdot R, \quad (1.7)$$

где i – ток, который течет по ячейке;

R – омическое сопротивление электролита и пористых электродов.

Концентрационная поляризация существует во всем интервале плотностей тока, но преобладающее значение имеет при значительной скорости электрохимических реакций, то есть, когда плотность значений тока высокая. Как следствие возникает трудность подвода исходных реагентов или отвода продуктов реакции, т.е. воды, от электродов. Возникает трудность обеспечения достаточного потока реагентов к электрохимически активной границе [8]. Концентрационная поляризация выражается из уравнения:

$$\eta_{\text{конц}} = \frac{RT}{n \cdot F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{\text{пр}}}\right), \quad (1.8)$$

где $i_{\text{пр}}$ – предельный ток [5].

В топливных элементах, работающих при высокой температуре активационные потери, часто, имеют незначительное влияние. Наибольшим вкладом в величину потерь является трудность, с подводом реагентов к областям, где идут электрохимические реакции. Оптимизация свойств отдельных элементов ТЭ, а именно, микроструктуры анода и катода, кинетики обменных реакций электролита, транспортных особенностей электродов и др. позволяют минимизировать все вышеперечисленные потери [6]. К примеру, имея одни и те же значения тока возможно уменьшить плотность тока и перенапряжение, используя электроды с пористой структурой, имеющие развитую удельную поверхность (до 100 м²/г). Выше упомянуто, что электрохимические реакции в ТЭ могут проходить только на трехфазной границе, где происходит контакт электрода, электролита и газовой фазы (рисунок 1.4).

Таким образом, понятно, что эффективная работа топливного элемента находится в строгой зависимости от структуры его отдельных функциональных компонентов, в свою очередь, зависящая в большей степени от метода изготовления и применяемого материала [9].

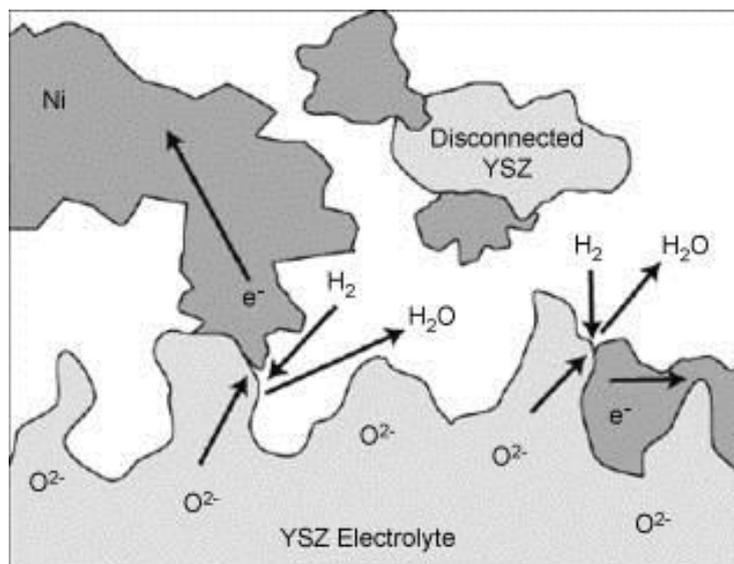


Рисунок 1.4 – Схематическое изображение трехфазной границы Ni/YSZ анода [9]

Для того чтобы ускорить реакции пористые электроды легируют с катализаторами. Основными требованиями к катализаторам ТЭ являются высокая активность, длительный срок службы и приемлемая стоимость. При выборе катализаторов опираются как на эти требования, так и на виды ТЭ и топливо, рабочую температуру и области применения ТОТЭ. Наибольшей популярностью применения в качестве катализатора обладают платиновые, палладиевые, никелевые материалы и некоторые полупроводники. Мощность ТЭ (P) определяется произведением потенциала ячейки на генерируемый ток:

$$P = U \cdot I . \quad (1.9)$$

Максимальную эффективность (ϵ_{max}) ТЭ можно выразить из уравнения:

$$\epsilon_{max} = 1 - \frac{T \cdot \Delta S}{\Delta H} , \quad (1.10)$$

где T – температура в градусах Кельвинах;

ΔS – изменение энтропии (Дж/К);

ΔH – изменение энтальпии (Дж).

Максимальная эффективность не может быть получена в реальных топливных элементах, из-за наличия в нем вышеописанных видов потерь [5]. Например, в работе [10] описано, что значение электрической эффективности энергоустановки на ТОТЭ с мощностью 1 кВт составило 49 %. Основной задачей разработчиков ТЭ является повышение эффективности за счет оптимизации микроструктуры и состава основных функциональных элементов в топливной ячейке.

Твердооксидные топливные элементы содержат электрохимически активные электродные материалы и «быстрые» оксидные ионопроводящие материалы для электрода и электролита. Рабочая температура ТОТЭ снижается до 700°C - 800°C за счет уменьшения омических потерь в электролите. ТОТЭ классифицируются в основном на два типа: электролитические элементы с анодной опорой и самонесущие электролитные элементы. Материалами, используемыми для анода, являются металлокерамика Ni-YSZ, $\text{Ce}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{O}_{1.8}$ и $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (LSCM). Среди этого Ni-YSZ является предпочтительным из-за его высокой электронной проводимости. Холодное прессование под давлением лучше всего подходит для металлокерамического анода Ni-YSZ. Просвечивающая электронная микроскопия поперечного сечения образцов тонких пленок YSZ, (NiO)-YSZ, YSZ / Ni-YSZ показала, что слои YSZ и NiO-YSZ были полностью плотными и демонстрировали соосную морфологию зерен. Дифракция электронов в выбранной области показала, что кристаллическая структура YSZ является кубической в отожженных образцах и аморфной в образце NiO-YSZ [11].

1.1.6 Функциональный слой анода

Анодный функциональный слой, также называемый анодным промежуточным слоем, необходим для улучшения характеристик ТОТЭ на анодной основе. Использование тонкого анодного функционального слоя между анодной подложкой и электролитом улучшило характеристики ТОТЭ, предполагая снижение ограничений массопереноса за счет увеличения трехфазной границы (ТФГ), а также тесного контакта между анодным функциональным слоем и электролитом [12-17]. Высокоэффективные ТОТЭ состоят из двухслойного анода следующим образом: высокопористая анодная подложка толщиной 200-1500 мкм, обеспечивающая механическую стабильность, электрические свойства и пути диффузии топлива и отработанных газов, и анодный функциональный слой толщиной 5-30 мкм, обеспечивающий трехфазную границу [18]. Считается, что электроды с градуировкой пористости оптимизируют диффузию газа и поддерживают высокую электрохимическую активность.

На рисунке 1.5 показан схематическое изображение градуированной пористой структуры в аноде.

Для изготовления анодного функционального слоя было использовано несколько методов, включая нанесение капельного покрытия [20], нанесение кистью [21,22], сухое прессование [23], нанесение методом погружения [24], мокрое порошковое напыление [25], вакуумное шликерное литье (ВШЛ) [25,26], центрифугирование [27,28], а также ленточное литье и ламинирование [12,29,30]. Электрохимические реакции в ТОТЭ протекают в реактивном слое толщиной около 10 мкм, прилегающем к границе раздела анод–электролит [31,32]. В таблице 1.1 представлены различные оптимальные толщины анодных промежуточных слоев.

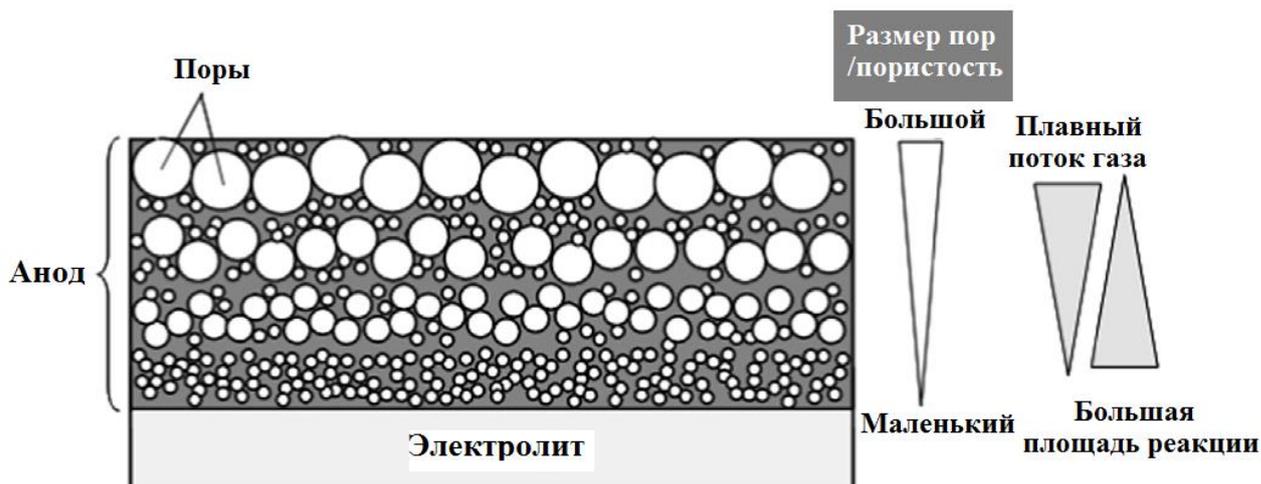


Рисунок 1.5 – Схематическое изображение градиентной пористой структуры анода [19]

Таблица 1.1 – Сравнение распространенных методов изготовления ТОТЭ [33]

Оптимальная толщина прослойки (мкм)	Межслойная технология изготовления	NiO в АФС (масс. %)	Состав анодной прослойки	Электролит, толщина (мкм)	Материал катода	Топливо	Темп. (°C)	ППМ (Вт см ⁻²)
1-7	-	-	NiO-YSZ	YSZ, 10	LSCF	H ₂	800	-
5	Центрифугирование	60	NiO-YSZ	YSZ, 8	LSM/S DC	H ₂	800	2,63
9	ВШЛ	40	NiO-YSZ	YSZ, 5	LSM/YSZ: 60/40, LSM	H ₂	800	0,595
12	Ламинирование	-	Pd-Ce-YSZ	YSZ	LSF-YSZ	H ₂	800	0,865
15	Ленточное литье	60	NiO-YSZ	YSZ	LSM/YSZ	H ₂	800	2,17
20	Ленточное литье	50	NiO-YSZ	YSZ, 5	LSM/YSZ	H ₂	700	0,73
40,50	Одноосное прессование	50,60	NiO-YSZ	YSZ, 30	Pt	H ₂	800	0,467
135	Ленточное литье и Ламинирование	60	NiO-ScSZ	ScSZ	LSF-ScSZ, LSF	H ₂	700	1,34

Оптимальная толщина анодного функционального слоя находится в диапазоне от 1 мкм до 135 мкм, как сообщается в литературе [29,34]. Разница в оптимальной толщине анодного функционального слоя объясняется различием в микроструктуре и ионной проводимости анодных функциональных слоев, а также толщиной анодных подложек [25]. Плотность

тока i регулируется потоком диффузии топлива J в соответствии с законом Фарадея:

$$i = 2FJ \quad (1.11)$$

Поток диффузии топлива, J в анодном функциональном слое может быть рассчитан с использованием первого закона Фика [35]:

$$J = -D_{ij}^{eff} \frac{dc}{dx} \quad (1.12)$$

$$J = -D_{H_2} \frac{\epsilon C_{H_2}^* - C_{H_2}^0}{\tau \delta} \quad (1.13)$$

где D_{H_2} - коэффициент диффузии H_2 ;
 ϵ - пористость анодного функционального слоя;
 τ - извилистость анодного функционального слоя;
 $C_{H_2}^*$ - концентрация H_2 на границе раздела анодный функциональный слой/электролит;
 $C_{H_2}^0$ - объемная концентрация H_2 .

Извилистость влияет на скорость диффузии газов и, следовательно, на концентрационную поляризацию в ТОТЭ. Извилистость ТОТЭ следует регулировать путем регулировки профиля спекания и размера частиц исходных материалов [36]. Согласно уравнению (1.13), поток диффузии топлива обратно пропорционален толщине анодного функционального слоя. Таким образом, толстый анодный функциональный слой увеличивает длину границы трех фаз для реакции, но имеет низкую газопроницаемость, что приводит к нехватке топливного газа. Оптимальная толщина анодного функционального слоя является компромиссом между увеличением длины ТФГ и уменьшением подачи топлива. Также следует отметить, что при любых условиях эксплуатации использование различных топливных композиций может обеспечить одинаковую пиковую плотность мощности (ППМ) для ТОТЭ [37].

1.2 Материалы, используемые для ТОТЭ

1.2.1 Электролит

Электролит является частью топливного элемента, который используется в качестве проводника ионов кислорода и действует как разделяющий материал между анодом и катодом. Он не вступает в реакцию с анодными и катодными материалами и должен быть устойчив к коррозии.

Для ТОТЭ можно использовать высококачественное, недорогое и более широко доступное топливо из-за более высоких рабочих температур. Но эти

более высокие температуры вызывают нежелательные реакции и создают тепловые напряжения во время термоциклирования. Материал электролита необходимо выбирать и изготавливать таким образом, чтобы он мог выдерживать более высокие температуры. Электролит должен быть хорошим ионным проводником, чтобы минимизировать импеданс элемента, а также иметь небольшую электронную проводимость. Материалами, используемыми для электролита в ТОТЭ, являются YSZ (стабилизированный иттрием диоксид циркония), легированный церий и легированный галлат лантана. Из этих материалов YSZ является наиболее часто используемым. Церий обладает самой высокой ионной проводимостью и наилучшей стабильностью с катодом, но меньшей стабильностью при низких парциальных давлениях кислорода. LSGM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$) также обладает более высокой проводимостью, чем YSZ, но он менее стабилен с анодом, и относительно трудная при подготовке. Предпочтительны топливные элементы со слоистой структурой, но простые конструкции более предпочтительны для снижения стоимости и повышения надежности [38].

1.2.2 Катод

Материал катода должен быть хорошим восстановителем, который превращает кислород в ионы кислорода. Материалами, используемыми для катода, в основном являются $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (LSF), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ (LSCF). $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ (LSCF) является высокоактивным катодным материалом, но он химически несовместим с электролитом YSZ с твердофазными реакциями, которые могут снизить производительность катода. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (LSF) также несовместим с электролитом YSZ в твердооксидных топливных элементах [39].

1.2.3 Интерконнект

Интерконнект находится в контакте с обоими электродами и, следовательно, должен быть стабильным как в окислительной, так и в восстановительной среде. Это может быть достигнуто за счет минимизации реакций с материалами электродов и средой. Материалы и затраты на изготовление также важны для экономически эффективного производства топливных элементов. Сплавы на основе никеля, ферритные нержавеющие стали и сплавы на основе хрома используются в качестве интерконнекта для твердооксидных топливных элементов. Коэффициенты теплового расширения сплавов на основе никеля значительно выше, чем у других компонентов топливных элементов. Себестоимость производства сплавов на основе хрома высока, поэтому ферритные нержавеющие стали являются наиболее привлекательными, поскольку снижаются затраты на производство сплавов на основе хрома. [40]

1.2.4 Анод

Анодный материал должен быть хорошим окислителем, который восстанавливает водород до иона водорода и устойчивым окислительно-восстановительным материалом. Материалами, используемыми в качестве анода, являются металлокерамика Ni-YSZ, $\text{Ce}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{O}_{1.8}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (LSCM). По сравнению с совместимостью YSZ модифицированный иттрием-титаном диоксид циркония (YZT) является наилучшим потенциальным анодным материалом [41]. Холодное прессование под давлением - лучший способ получения металлокерамики Ni-YSZ. Получение нанопористого никеля - лучший способ повысить производительность ячейки за счет увеличения площади поверхности, контактирующей с газообразным водородом. Хотя Ni-YSZ используется в качестве анодного материала для большинства ТОТЭ, у этого материала есть некоторые недостатки, такие как осаждение углерода на электроде при использовании в углеродсодержащих топливах, увеличение осаждения сульфидов при пониженных рабочих температурах, а Ni-YSZ может претерпевать микроструктурные изменения при окислении и восстановлении. Отложение углерода может быть уменьшено путем замены никеля медью, которая не катализирует образование связей C-C. Из-за этих недостатков в качестве анодных материалов используются альтернативные варианты Ni-YSZ, такие как содержащие титан, хром, марганец или железо [42].

1.3 Нанопористые материалы

1.3.1 Введение

Нанопористые материалы обладают уникальными поверхностными, структурными и объемными свойствами, которые находят применение в различных областях, таких как ионный обмен, разделение, катализ, сенсоры, биологическая молекулярная изоляция и очистка. Свойства нанопористых материалов зависят от размера и формы пор. Поры бывают двух типов: открытые поры, которые соединяют поверхность материала, и закрытые поры, которые изолированы от поверхности. Открытые поры полезны при адсорбции, катализе, зондировании и фильтрации. Закрытые поры полезны для звуковой и тепловой изоляции, а также для применения в легких конструкциях. Поры имеют различную форму, такую как цилиндрическая, сферическая, щелевая и шестиугольная. По данным международного союза теоретической и прикладной химии, микропоры имеют диаметр менее 2 нм, мезопоры - от 2 до 50 нм, а макропоры - более 50 нм.

Нанопористые материалы обладают различным набором свойств, в зависимости от их размера пор, плотности пор и распределении пор. Набор свойств, который делает нанопористые материалы уникальными, включает в себя большую площадь поверхности, проницаемость для жидкости,

молекулярное сито и селективные эффекты формы. Нанопористый никель может быть получен путем селективного анодного травления меди из электроосажденного сплава Ni-Cu. Пленки этого сплава Ni-Cu были электроосаждены из раствора, содержащего 1 М NiSO₄, 0,01 М CuSO₄ и 0,5 М H₃BO₃ при температуре 250°C. В этом процессе использовалась трехэлектрод-

1.3.2 Классификация нанопористых материалов

Таблица 1.2 - Классификация пористых материалов [43]

	Полимер	Углерод	Стекло	Алюмосиликат	Оксид	Метал
Размер пор	Мезо-макро	Микро-мезо	Мезо-макро	Микро-мезо	Микро-мезо	Мезо-макро
Поверхностная площадь/ Пористость	Низкая >0,6	Высокая 0,3-0,6	Низкая 0,3-0,6	Высокая 0,3-0,7	Средняя 0,3-0,6	Низкая
Проницаемость	Ниже среднего	Ниже среднего	Высокая	Низкая	Ниже среднего	Высокая
Прочность	Средняя	Низкая	Сильная	Слабая	Ниже среднего	Сильная
Термическая стабильность	Низкая	Высокая	Хорошая	Выше среднего	Высокая	Высокая
Химическая стабильность	Ниже среднего	Высокая	Высокая	Высокая	Очень высокая	Высокая
Стоимость	Низкая	Высокая	Высокая	Ниже среднего	Средняя	Средняя
Срок службы	Короткий	Долгий	Долгий	Средний	Долгий	Долгий

ная ячейка. В качестве электродов используются насыщенный каломелевый электрод (SCE) (электрод сравнения), платиновый электрод и стекло с покрытием из оксида индия-олова (рабочий электрод). Тонкая пленка Ni-Cu осаждается на рабочий электрод при заряде 1С, а затем этот Cu из сплава удаляется путем приложения анодного потенциала 0,5 В. [44].

1.3.3 Применение нанопористых материалов

Нанопористые материалы применяются в различных областях, таких как селективное, производство и хранение чистой энергии, катализ и фотокатализ, датчики и исполнительные механизмы, электроды для топливных элементов и в других различных областях применения.

1) Селективное разделение:

Нанопористые материалы могут быть использованы в качестве фильтров сред благодаря большой площади поверхности и четко определенным размерам пор. Этот метод может быть применен для удаления SO₂, NO₂.

2) Производство и хранение чистой энергии:

Водород - это будущий чистый энергоноситель, который может быть получен из ископаемого топлива, электролиза воды и биомассы. Производство водорода из угля рассматривается как наилучший способ из-за его низкой стоимости и широкой доступности. Доказано, что такие наноматериалы, как углеродные нанотрубки и фосфаты циркония, являются перспективными катализаторами для получения водорода. Наноструктурные углероды, полученные путем шаблонизации трехмерно упорядоченных мезопористых силикатов, демонстрируют интересные и превосходные характеристики в качестве суперконденсаторов и электродных материалов для применения в литий-ионных батареях.

3) Катализ и фотокатализ: эффективность каталитического процесса зависит от улучшения каталитической активности и селективности. Нанопористые материалы способны обеспечить такую возможность с контролируемой большой и доступной площадью поверхности катализатора, но без отдельных мелких частиц. Фотокатализом называется ускорение фотореакции с помощью катализатора. Оксиды переходных металлов обладают широким спектром физических, химических и оптических свойств. Титан в анатазе является лучшим примером нанопористого материала, который обладает фотокаталитическими свойствами.

4) Датчики и исполнительные механизмы: благодаря большей площади поверхности и высокой чувствительности к незначительным изменениям окружающей среды, таким как температура, влажность и освещенность, нанопористые материалы широко используются в качестве исполнительных механизмов и датчиков. SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 и ZnO используются в качестве детекторов горючих газов, влажности, этанола и углеводов. Цирконий - хороший датчик кислорода.

5) Электрод для топливных элементов:

Нанопористые материалы могут увеличивать диффузию газа через электрод и, таким образом, увеличивать плотность тока за счет увеличения восстановления на аноде. Нанопористый никель с диоксидом циркония, стабилизированного оксидом иттрия может быть использован в качестве хорошего электрода для твердооксидных топливных элементов.

1.4 Способ изготовления анода для твердооксидного топливного элемента

Изготовление твердооксидного топливного элемента представляет собой множество проблем, главным образом из-за требования высокой пористости электродов и плотного покрытия электролита. Многие методы были широко использованы и в настоящее время исследуются для изготовления твердооксидного топливного элемента. Среди различных методов применялись прессование порошка, плазменное напыление, электроосаждение, пленочное литье, горячее изостатическое прессование, метод селективного химического травления и т.д.

1.4.1 Прессование порошка

Прессование порошка (уплотнение) при комнатной или высокой температуре - это простой, быстрый, недорогой и относительно воспроизводимый метод, основанный на приложении осевого или изостатического давления до 400 МПа в течение нескольких минут [45-48]. После прессования порошка требуется спекание без давления для объединения керамических порошков [49]. Осевое прессование подразделяется на сухое прессование и мокрое прессование. Сухое прессование широко используется для изготовления подложек толщиной более 0,5 мм [50], особенно для подготовки плоских ячеек в лабораторном масштабе [51], для изготовления гранул из различных сухих порошков для исследования материалов [52] и изучения новых материалов. Мокрое прессование включает в себя добавление жидкости, такой как вода, к порошкам для придания формы. На рисунке 1.6 приведена схематическая иллюстрация осевого прессования. Изостатическое прессование представляет собой приложение давления с нескольких направлений для обеспечения однородности и способности к уплотнению формы и подразделяется на холодное и горячее изостатическое прессование [53]. Керамические подложки трубчатой формы могут быть получены путем изостатического прессования [54]. Образование пор в прессованной грануле зависит от исходного размера частиц порошка и давления прессования [55]. Из-за трудности контроля равномерного распределения порошка электролита на поверхности подложки очень сложно приготовить тонкий электролит методом сухого прессования [51]. Сухое прессование не подходит для массового производства из-за трудностей с масштабированием. Другим недостатком сухого прессования является неоднородная плотность зеленой массы, что приводит к деформации и растрескиванию во время спекания [56].

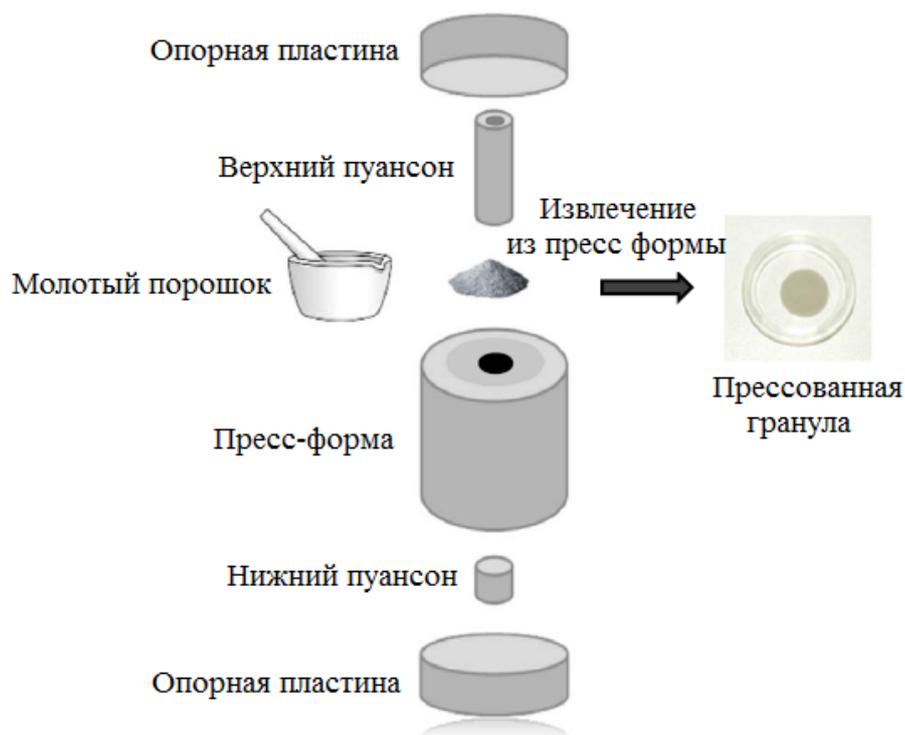


Рисунок 1.6 – Схематическое изображение технологии осевого прессования

1.4.2 Плазменное напыление

Плазменное напыление - это метод, используемый для нанесения металлических и керамических покрытий в виде порошка или жидкости при температуре порядка 10000 К по направлению к подложке. Этот метод широко используется для нанесения металлических и керамических покрытий для теплозащитных, износостойких и коррозионностойких покрытий. Покрытия для плазменного напыления обычно имеют пористость в диапазоне 5-15% [57]. Использование плазменного напыления имеет много преимуществ по сравнению с другими процессами в отношении производительности и стоимости изготовления. Другое преимущество включает в себя исключение процесса спекания, что делает процесс плазменного напыления более быстрым.

1.4.3 Электроосаждение

Электроосаждение - это обратный процесс гальванического элемента. Это процесс, при котором твердый металл осаждается на подложку с помощью электролиза. В этом процессе необходимый металл превращается в раствор электролита и наносится гальваническим способом на подложку путем приложения разности потенциалов между электродами. Этот метод нанесения гальванических покрытий или электроосаждения широко используется для получения керамических материалов и сплавов, обладающих коррозионной

стойкостью. Исследования этого процесса изготовления электродов имеющих преимущества низкой стоимости, коррозионной стойкости, простоты изготовления и получение более пористых электродов твердооксидного топливного элемента были продемонстрированы в работах [58-60].

1.4.4 Пленочное литье

Пленочное литье является одним из методов изготовления тонких керамических материалов. Этот способ может быть использован для изготовления как электродов, так и электролита твердооксидного топливного элемента благодаря возможности получения как пористых, так и тонких пленок. При использовании ленточного литья на водной основе получен размер зерна 0,5-1 мкм с теоретической плотностью 98%-99% [61].

1.4.5 Горячее изостатическое прессование

Горячее изостатическое прессование (ГИП) — это универсальная технология, которую можно использовать для уплотнения порошковых материалов, таких как металлы, керамика, стеклокерамику и стекло под действием высокого внешнего давления.

Горячее изостатическое прессование сочетает в себе высокую температуру (до 2200°C) в специальной печи и давление инертного газа такой как аргон (100–200 МПа), которое равномерно воздействует на порошковую смесь во всех направлениях, как правило, через непроницаемую мембрану для полной герметизации керамического компонента. Почти полная плотность без открытой пористости также может быть достигнута с помощью ГИП напрямую без герметизации. Этот метод позволяет достичь теоретической плотности с ограниченным ростом зерна, что невозможно при обычном спекании без давления.

Для улучшения качества пористых NiTi сплавов с памятью формы был успешно использован метод горячего изостатического прессования без капсул [62–64]. В данной работе [63] пористые сплавы NiTi с высокой пористостью и большим размером пор были успешно получены с использованием порообразующего агента (NH_4HCO_3) посредством процесса горячего изостатического прессования без капсул. Пористость изготовленных пористых сплавов линейно увеличивается с добавлением NH_4HCO_3 и достигает почти 50%, а сплавы демонстрируют более равномерное распределение пор с большинством пор размером более 300 мкм. Данный метод позволяет уплотнить порошки сплава и уменьшить острые углы открытых пор образцов за счет газа аргона сверхвысокого давления. Таким образом, изготовленные пористые сплавы показали форму пор, близкую к сферической, с однородным распределением пор, продемонстрировали хорошую сверхэластичность и свойство сжатия [62-64].

1.4.6 Метод селективного химического вытравливания

Метод селективного вытравливания (выщелачивание) создает пористость и взаимосвязанные поры внутри керамики за счет использования оксидных порообразователей. Этот подход позволяет получать различные пористые материалы в масштабе от нанометров до микрометров. В условиях выщелачивания должны существовать по крайней мере две фазы с разной растворимостью [65]. Например, композит NiO-YSZ может быть изготовлен путем совместного спекания NiO и YSZ, которые не образуют твердых растворов, и после восстановления в среде водорода можно получить пористую структуру YSZ путем выщелачивания никелевой фазы из композита Ni-YSZ с использованием кислоты. YSZ должен быть максимально нерастворим в выбранной кислоте. Полученная структура YSZ должна оставаться нетронутой без изменения физических размеров, и, по существу, электролит остается полностью незатронутым. Ким и др. [66] продемонстрировали, что кислотное выщелачивание не повреждает слой электролита. Никель можно выщелачивать из YSZ с помощью кипящей азотной кислоты, оставляя плотный электролит, нанесенный на высокопористую подложку YSZ. Наиболее часто используемым оксидом металла для этого метода является NiO. Оксид никеля выбран в качестве расходного материала шаблона, поскольку NiO химически инертен и имеет очень ограниченную растворимость в керамике. Это позволяет использовать высокую температуру спекания для получения керамического композита с лучшими механическими свойствами [67]. Рисунок 1.7 иллюстрирует отдельные этапы способа селективного травления. Ван и др. [68] приготовили пористую структуру $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (CGO), используя кипящую уксусную кислоту для выщелачивания Mg из композита MgO-CGO. Ли и соавт. [69] использовали частицы SiO_2 в качестве порообразователя в слоях катализатора для топливного элемента с прямым метанолом. Керамику, содержащую SiO_2 , погружали в 5 М раствор гидроксида натрия (NaOH) при 90°C на 4 часа. Керамику, удаленную из SiO_2 , кипятили в 1 М растворе серной кислоты при 90°C в течение 2 часов для нейтрализации остаточного NaOH и дальнейшего удаления частиц SiO_2 из керамики. Использование частиц SiO_2 в качестве порообразователя имеет некоторые преимущества, включая контроль размера пор и улучшение производительности ячейки. Интересным аспектом метода селективного травления является предоставление информации о структуре исходных металлокерамических анодов из-за результирующего размера домена для размера двух компонентов металлокерамики. Пористость в выщелоченных образцах является прямым доказательством этих изменений в размере домена. Кроме того, метод селективного выщелачивания может быть использован в сочетании с пиролизуемым методом образования пор для изготовления высокопористых структур. Поскольку размер частиц оксида можно регулировать, этот метод может контролировать размер и распределение пор по размерам и может создавать высокопористую структуру

с очень равномерным распределением пор по размерам [69,70]. В таблице 1.3 представлена пористость образцов до и после выщелачивания никеля. Как видно из таблицы 1.3, изменение пористости, произошедшее при кислотном выщелачивании, составляет от 5 до 10 % в зависимости от массового соотношения NiO/YSZ.



Рисунок 1.7 – Схематическая иллюстрация отдельных стадий метода селективного химического вытравливания

Таблица 1.3 – Пористость образцов NiO/YSZ после восстановления H_2 и вытравливания [66]

Массовое соотношение NiO/YSZ	Начальная пористость	Пористость после H_2 восстановления (%)	Пористость после вытравливания (%)
0/100	33	33(33)	32(33)
20/80	38	42(41)	47(47)
40/60	46	54(54)	64(64)
50/50	51	59(60)	69(72)

2 Экспериментальная часть

Для достижения цели данной диссертации были получены образцы пористого никеля с помощью физического метода сублимации из твердой фазы путем горячего прессования порошка Ni и порообразующей соли на основе карбоната ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) в качестве порообразующего агента (пропант) и метода селективного химического вытравливания алюминия из сплава Ni-Al и меди из сплава Ni-Cu. Отличительной чертой получения каркаса пористой структуры никеля применяя метод горячего прессования и метод селективного вытравливания служит простота, низкая стоимость и производительность процесса. Результаты этого эксперимента позволят проверить осуществимость предлагаемых методов и помогут определить влияние различных порообразующих материалов на морфологию, микроструктуру и удельную площадь поверхности пористого никеля. Что, в свою очередь, помогло бы достичь цели данной диссертации. В качестве емкостей для образцов использовались пластиковые чашки, для прессования - пресс формы, для химического травления специальные - химически устойчивые стеклянные сосуды. Перед проведение эксперимента все емкости были тщательно очищены в этаноле, и обезжирены в моющем растворе и дистиллированной воде.

Готовые образцы изучались на предмет морфологии поверхности, структуры и фазового анализа современными методами исследования такими как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и рентгеновская дифракция. Удельные площади поверхности пористых электродов были рассчитаны с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота Брунауэра Эммета-Теллера (БЭТ).

2.1 Материалы

Различные материалы, используемые в этой работе:

- 1) порошок никеля (химический чистый 99,999%);
- 2) порошок алюминия (химический чистый 99,999%);
- 3) порошок меди (химический чистый 99,999%);
- 4) 0,5М хлорид железа (FeCl_3 25%);
- 5) 4М гидроксид калия (КОН 10%);
- 6) соль на основе карбоната (массовая доля аммиака (NH_4) 21,7 %).

Порошки никеля, алюминия и меди были приобретены у Alfa Aesar, Уорд-Хилл, Массачусетс, США. Борная кислота, гидроксид калия и соль на основе карбоната куплены у ТОО Лабхимпром, г. Алматы, Казахстан.

2.2 Получение макропористого никеля при добавлении порообразующей соли на основе карбоната

Для получения макропористого Ni методом горячего прессования использовались порошки никеля (Alfa Aesar, 99,999%, 70-100 нм) и порообразующая соли на основе карбоната в качестве порообразующего материала. В ходе проведения эксперимента порошки смешивались в различных соотношениях: 90:10, 80:20, 70:30, 60:40. Тщательно смешанная смесь порошков помещалась в специальную пресс форму с диаметром 2 см и прессовалась под давлением 600 кг/см². Установка для горячего прессования представлена на рисунке 2.3. В результате был получен плотно спрессованный образец в форме таблетки с толщиной 2 мм, которую нагревали в течение 2 часов при температуре 50°C чтобы порообразующий агент равномерно испарился. Эксперимент показывает, что для образования однородных микропор в структуре Ni необходимо нагревать образец с скоростью 2 °C/мин, медленно выпаривая порообразователь. Так же было установлено, что при скорости нагрева $\geq 10^\circ\text{C}/\text{мин}$ порообразователь подвергается быстрому испарению образуя рыхлую микропористую структуру, которая вызывает трещины и разрушение на всем образце. Далее полученный образец для уплотнения Ni и полного удаления порообразователя был спечен и восстановлен в трехзонной печи в течение 2 часов при температуре 900°C в инертной среде водорода и охлаждением образца в течение 6 часов. Все этапы отжига образцов в печи представлены в виде температурного графика на рисунке 2.1а. На рисунке 2.2 показана схематическое изображение процесса изготовления макропористого никелевого анода ТОТЭ методом горячего прессования.

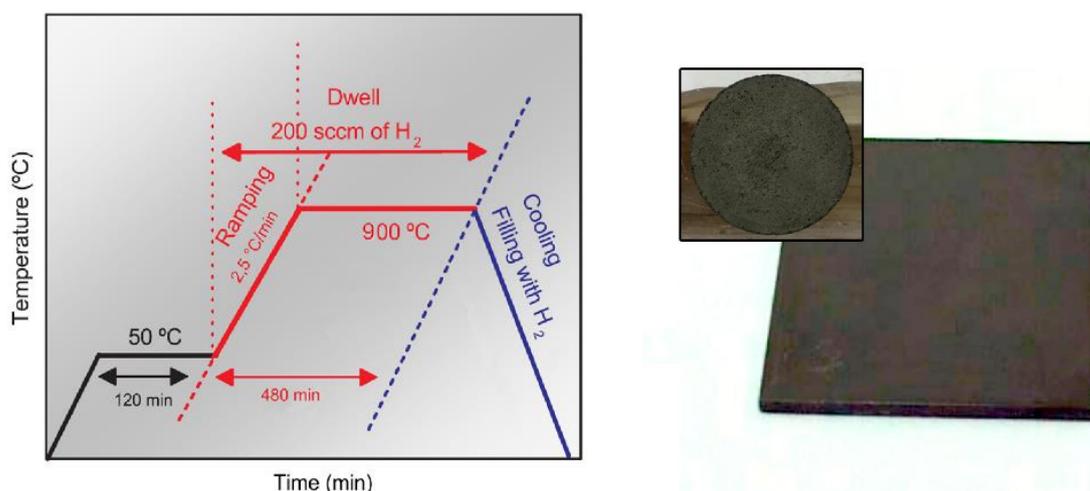


Рисунок 2.1 – Температурный график процесса отжига (а) пористого никелевого анода и образец пористого никеля (б) после полировки 10×10мм

Поверхность пористого никеля была отполирована на механической полировальной машине. В качестве полирующего агента использовали

порошок Ni-YSZ в соотношении 3:1, смешанный со связующим глицерином. Полученную пасту наносили на поверхность пористого образца Ni, образец полировали в течение 15-30 мин и снова отжигали до 900°C в атмосфере водорода. Этот процесс помогает закупорить макропоры Ni с помощью YSZ, чтобы обеспечить транзитный слой между анодом и электролитом.

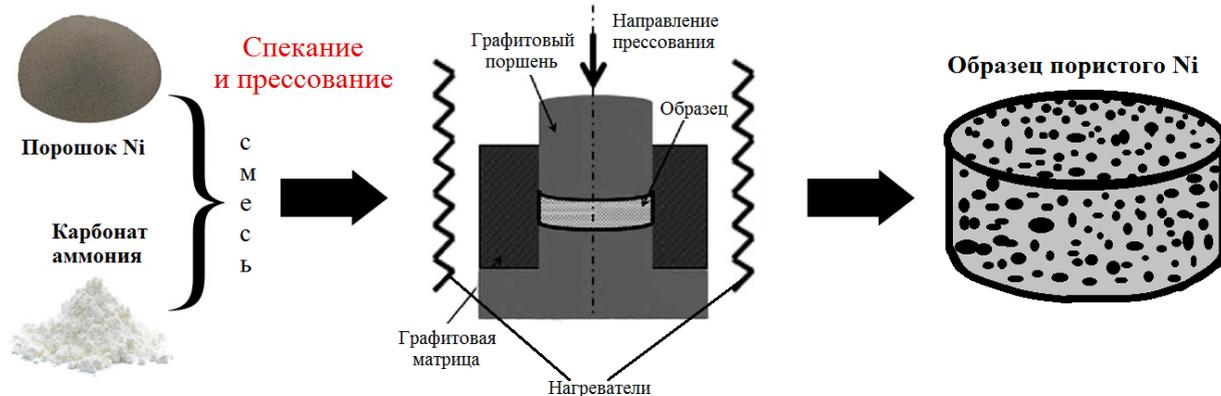


Рисунок 2.2 – Схематическое изображение процесса изготовления макropористого никелевого анода ТОТЭ методом горячего прессования



Рисунок 2.3 – Установка для горячего прессования

Нанесение тонкого слоя выполнялось на оборудовании PLD эксимерным ультрафиолетовым лазером KrF (Lambda Physik, модель LPX210) с длиной волны 248 нм. Слои электролита и катода были нанесены на пористую поверхность никелевого анода при частоте 7 Гц и энергии 380 мДж. Камера из нержавеющей стали была откачана до давления 10^{-6} Па с помощью турбомолекулярного насоса. Поверхность подложки нагревалась до 600°C резистивным нагревателем держателя, мишень располагалась на расстоянии 6 см под держателем подложки. Перед осаждением, чтобы предотвратить

выброс капель и удалить поверхностные загрязнения, лазерный луч облучал мишень. Плотный слой электролита YSZ толщиной около 3 мкм был нанесен на Ni-YSZ при 650°C в смешанной атмосфере аргона и водорода (96:4%) для предотвращения окисления никеля.

2.3 Получение пористого никеля методом селективного химического вытравливания

Для получения пористой каркасной структуры никеля низкочастотным методом селективного химического вытравливания использовался технологический процесс, состоящий из двух этапов. Первый этап включает механическое смешивание порошков алюминия и никеля и отдельно меди и никеля, прессование порошковой смеси в желаемую форму и толщину, спекание в инертной среде с газом аргон-водород и второй этап - успешное удаление алюминия и меди путем химического вытравливания наполнителя из спеченных дисков Ni-Al и Ni-Cu. Основные стадии изготовления пористого никеля путем селективного химического травления схематически показаны на рисунке 2.4.

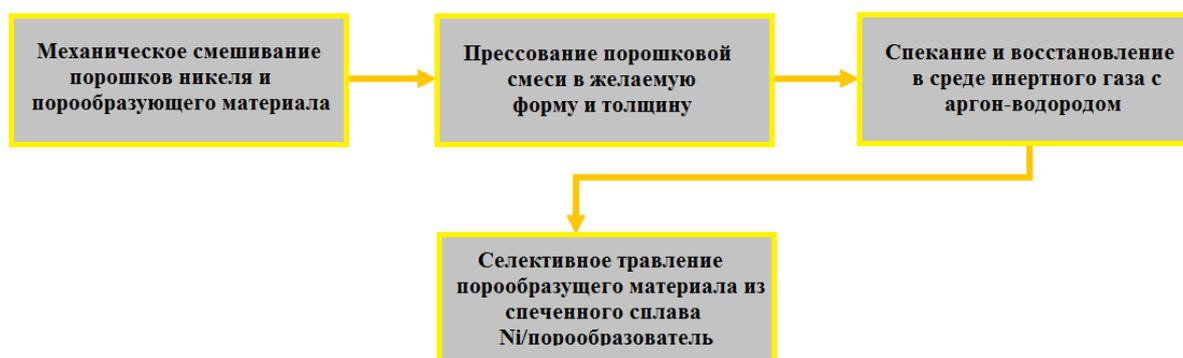


Рисунок 2.4 – Основные стадии изготовления пористого никеля путем селективного химического вытравливания

2.3.1 Изготовление и спекание образцов

В первом этапе получения пористого никеля низкочастотным методом селективного химического вытравливания наноразмерные частицы алюминия и никеля, далее отдельно меди и никеля с размерами частиц порядка 50-75 нм взвешивались на аналитических весах точность которого $\pm 0,0001$ г. Чтобы исследовать влияние соотношения исходных порошков (никеля и наполнителя) на морфологию и структуру пористого никелевого анода после селективного вытравливания, приготовили смесь в следующих концентрациях по объему Cu/Ni и Al/Ni : 20:80, 40:60 и 60:40. Для получения однородной смеси порошки механически смешивали в агатовой ступке в течение 15 минут. Далее смесь этих компонентов в комнатной температуре подвергались прессованию при давлении до 300 МПа используя специальную стальную

пресс форму диаметром 1 см. В результате получены спрессованные округлой формы диски толщина которых варьировались от 1-2 мм, при необходимости прикладных применений можно получать диски с толщиной 0,5 мм и менее. Установки для механического смешивания и прессования порошков показаны на рисунке 2.5.

Образцы, полученные прессованием порошков, спекали и восстанавливали в трехзонной трубчатой печи (рисунок 2.6) заранее настроенными параметрами контроля скорости нагрева (не более 10°C в минуту). Спрессованные образцы в форме таблетки поместили внутрь печи покрывая с обеих сторон высокотемпературным керамическим материалом. Предварительно настроив в датчиках равномерную температуру в печи по всей поверхности образца. Для предотвращения окисления никеля высокотемпературную обработку проводили инертной среде. Чтобы создать инертную атмосферу использовали аргон и водород (94:6%). Плотные спеченные порошки алюминия и никеля в атмосфере аргона и водорода нагревали до температуры 630°C в течение 100 минут и удерживали эту температуру в инертной среде в течение 120 минут. В случае смеси меди и никеля температура нагрева была 900°C в течение 120 минут в таких же условиях как было у алюминия. После спекания из-за сплавления металлов и структурных изменений размеры образцов уменьшились. Образцы охлаждались до комнатной температуры после окончания термообработки при постоянной подаче данных инертных газов.



Рисунок 2.5 – Установки для механического смешивания и прессования порошков



Рисунок 2.6 – Высокотемпературная трехзонная трубчатая печь

2.3.2 Получение пористого никеля

Во втором этапе данного эксперимента алюминий и медь успешно удаляется со всего объема, оставляя на ней пористый никель. Для этой цели используются спеченные в печи диски Al-Ni и Cu-Ni толщиной 0,5-1,5 мм. Селективное химическое вытравливание алюминия проводилось в стеклянной емкости, объемом 100мл, наполненной щелочным раствором 4М КОН в качестве электролита, куда поместили диски сплава Al-Ni и оставили на 24 часа (рисунок 2.7а). В случае селективного вытравливания меди образцы сплава Cu-Ni поместили в раствор соли 0.5М FeCl₂ в течение двух часов (рисунок 2.7б). Никель более пассивен по отношению к гидроксиду калия и хлориду железа, и окисление никеля позволяет избежать его травления, по этой причине в этой работе использовались данные растворы. После истечения времени стравленные образцы тщательно промывались дистиллированной водой, помещались в сушильный шкаф и выдерживались при температуре 80°C в течение 20 минут.

Рабочие растворы электролитов 4М КОН и 0.5М FeCl₂ были приготовлены путем смешивания самих прекурсоров и дистиллированной воды. Относительно большое количество времени выдержки в растворах и их относительно большая концентрация позволяет выполнить травление независимо от источника питания.

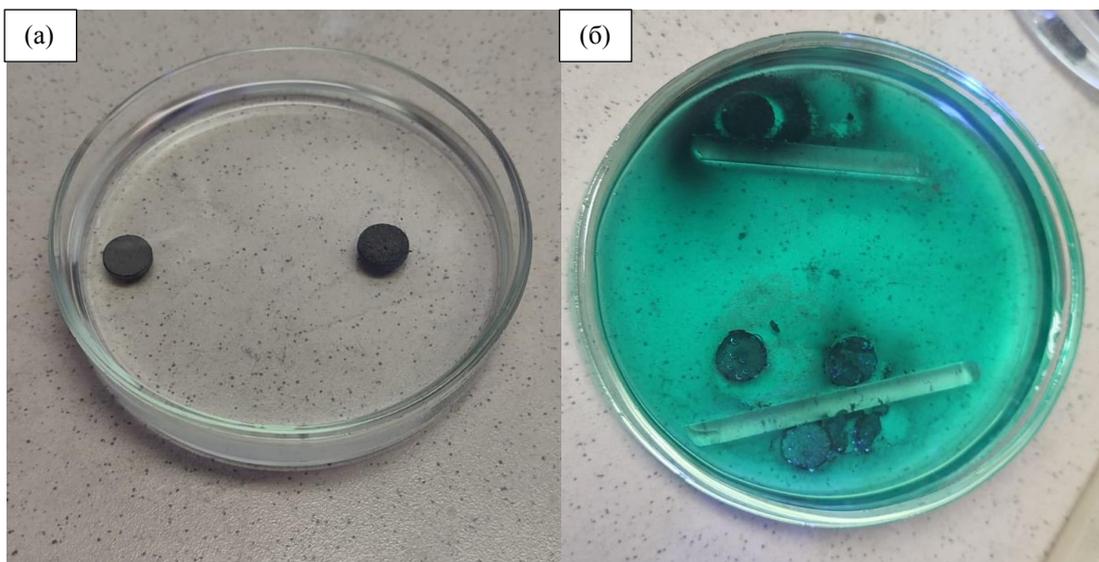


Рисунок 2.7 – Процесс селективного химического травления (а) алюминия из сплава Al-Ni в растворе 4М КОН и (б) меди из сплава Cu/Ni в растворе 0.5М FeCl₂

2.4 Анализ морфологии и состава

На этом этапе эксперимента проводился анализ изображений СЭМ для получения более точной информации о характеристиках и параметрах структуры пористого никеля. Это можно сделать, изучив морфологию и анализ состава изображений, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии. Многоцелевой сканирующий (растровый) микроскоп JEOL JSM-6480LV с высоким разрешением используется для получения изображений пленок с различными величинами. JEOL JSM-6480LV представляет собой высокопроизводительный прибор, оснащенный аналитической приставкой для комплексного исследования поверхности спектрометром с энергетической и волновой дисперсией (EDS) для определения химического состава (рисунок 2.8).

Импеданс измерялся в однокамерном оборудовании, полностью изготовленном из плавленого кремнезема. Платиновая паста была нанесена на электролит, служащий электродными контактами (рисунок 2.9). Ячейку равномерно нагревали в трубчатой печи, и регистрировали спектры импеданса в диапазоне частот от 0,1 Гц до 100 кГц.

Среднеквадратичное значение амплитуды переменного тока составляло 20 мВ, диапазон температур 500-800°C. Подача газа составляла около 30 куб. см, в то время как давление в камере контролировалось непрерывной прокачкой камеры. Перед измерениями образец нагревали при 800°C в течение 6 ч для устранения возможных загрязнений. На рисунке 2.9 представлена схематическое изображение измерения импеданса слоя электролита.



Рисунок 2.8 – Сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-6480LV с высоким разрешением

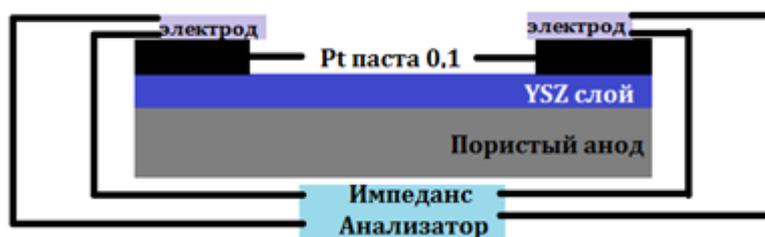


Рисунок 2.9 – Схема измерения импеданса слоя электролита.

Пленка YSZ (111, 200, 220, 311) и пористый никелевый анод (111, 220) были охарактеризованы с использованием нескольких методов. Морфологию поверхности осажденных пленок изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Толщину ячейки и границы раздела пленок изучали методом СЭМ поперечного сечения. Ориентация и кристалличность нанесенных слоев определялись методом рентгеновской дифракции (XRD) (рисунок 2.10). Удельные площади поверхности полученных анодов были рассчитаны по их изотермам адсорбции и десорбции N_2 с использованием сорбтометра и рассчитаны методом Брунауэра Эммета-Теллера (БЭТ).



Рисунок 2.10 – Рентгеновский дифрактометр X'Pert MPD PRO (PANalytical)

3 Результаты и обсуждение

Методом сканирующей электронной микроскопии можно исследовать морфологию и микроструктуру полученных сплавов пористого никеля Ni:Al, Ni:Cu и пропанта. Метод низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ) позволяет исследовать удельную площадь поверхности для данных образцов. Элементный анализ проводился с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Чтобы исследовать влияние методов исследования и наполнителя на морфологию, структуру и удельную площадь поверхности пористого никелевого анода были получены пористые образцы никеля при различных параметрах, которые показаны в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Параметры анализируемых образцов

№	Наполнитель	Соотношение наполнитель:Ni	Температура отжига, °C	Метод получения
1	Пропант	10:90	900	Горячее прессование
		20:80		
		30:70		
		40:60		
2	Алюминий	20:80	630	Селективное химическое вытравление
		40:60		
		60:40		
3	Медь	20:80	900	Селективное химическое вытравление
		40:60		
		60:40		

3.1 Результаты и анализ макропористого Ni, полученного при добавлении порообразующей соли на основе карбоната

Микрофотография СЭМ поверхности образца показывает, что после спекания порошка при 900°C образуется однородная пористая структура (рисунок 3.1а). Элементный анализ EDS смеси Ni и порообразователь после обработки также подтверждает, что порообразующая соль на основе карбоната полностью испарился со всего объема никелевого анода во время отжига (рисунок 3.1б).

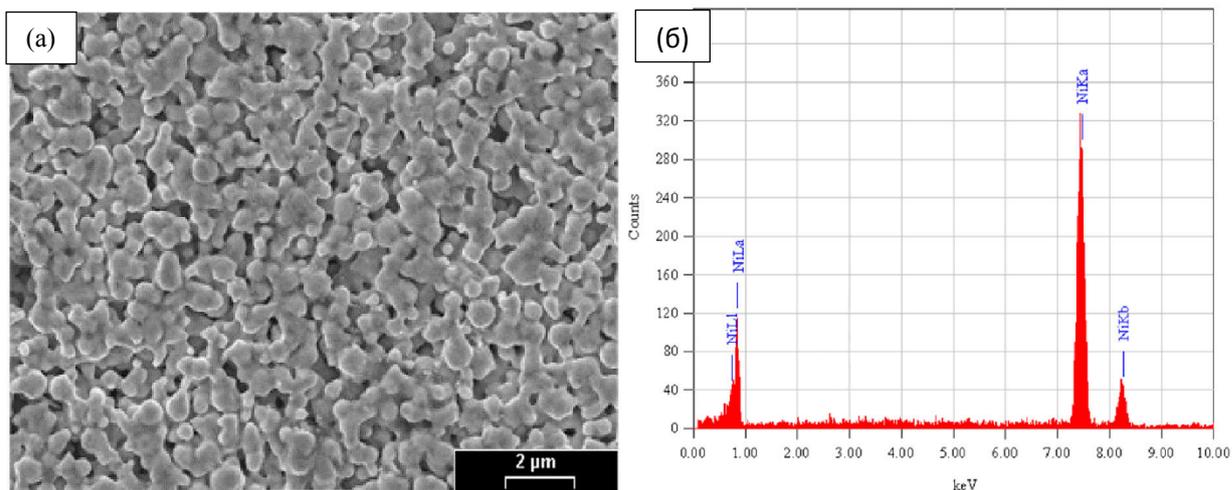


Рисунок 3.1 – Морфология поверхности пористого Ni после спекания при 900°C (а) и анализ EDS (б) пористого никелевого анода

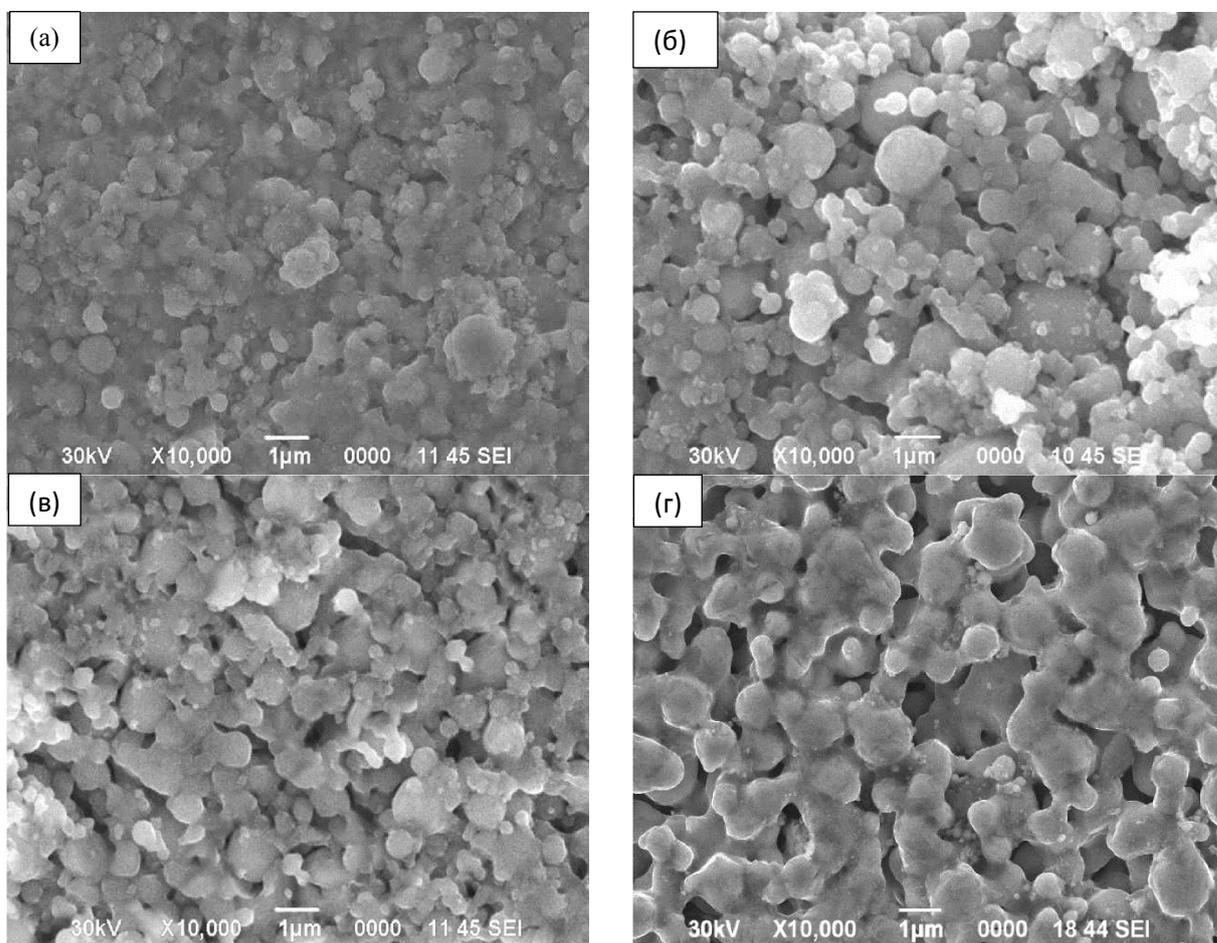


Рисунок 3.2 – Изображения SEM пористых никелевых анодов с различными соотношениями Ni/пропант: (а) – 90:10%; (б) – 80:20%; (в) – 70:30%; (г) – 60:40%

Исследование микроструктуры образцов Ni/пропант в различных соотношениях после спекания представлены на СЭМ изображениях (рисунок 3.2 а-г). Как показали результаты исследования электронной микроскопии метод горячего прессования обеспечивает пористую структуру никеля диаметры пор которых находится в диапазоне 200 нм – 1 мкм. Процесс отжига в печи позволило порообразователю полностью испариться и частицам порошка Ni достичь фазы плавления тем самым увеличив удельную площадь поверхности и улучшив механические свойства пористого никеля. На изображениях 3.2 а-г, видно, что количество и качество пор увеличивается в зависимости от повышения концентрации порообразователя в объеме смеси.

Адсорбция газа была проведена при помощи использования сорбтометрического оборудования. Как адсорбирующий газ был использован азот (99,999%). Результаты эксперимента показали, что наибольший показатель удельной поверхности ($15,42 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$) имеет пористый никели с 40% порообразующим агентом (рисунок 3.3). Из графика видно, что значение площади удельной поверхности возрастет с увеличением доли порообразователя, в диапазоне от 10 до 40%, при котором значение удельной поверхности самое высокое. При дальнейшем увеличении концентрации порообразователя в смеси количество и размеры пористых каналов увеличивается, тем самым снижая механическую прочность образцов [71]

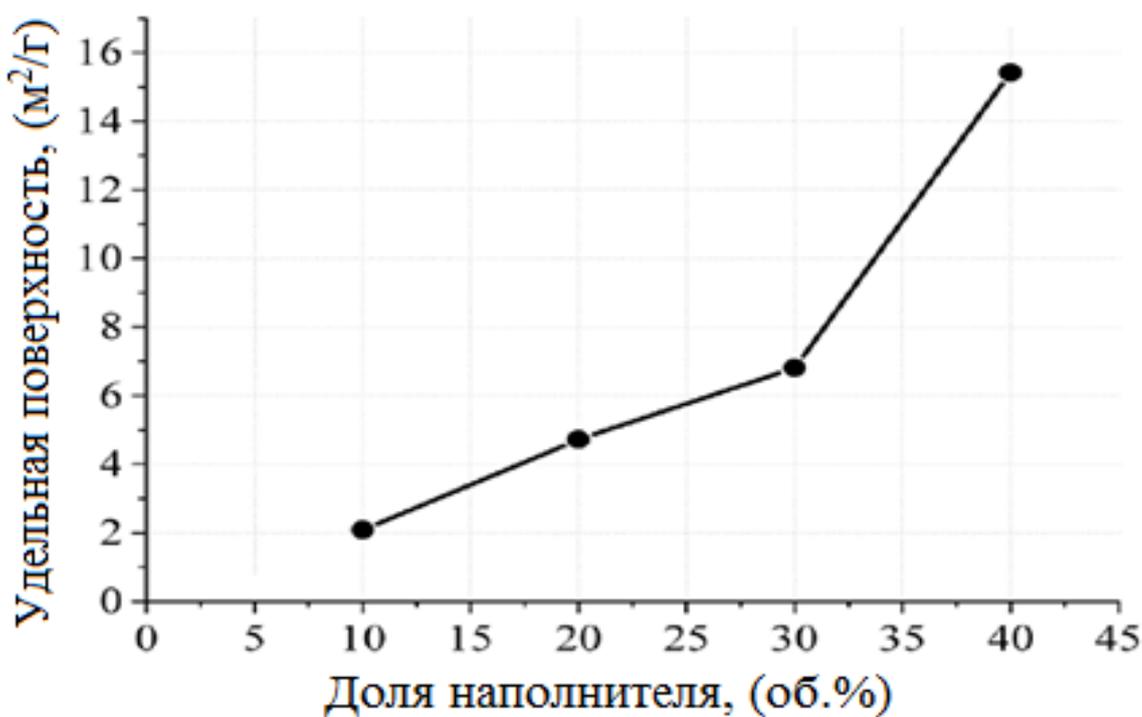


Рисунок 3.3 – График зависимости удельной поверхности от доли порообразователя в смеси

3.2 Результаты и анализ образцов, полученных методом селективного химического вытравливания наполнителя

На рисунках 3.4 – 3.5 показаны СЭМ изображения образцов пористого никеля, полученных методом селективного химического вытравливания алюминия и меди из сплавов Ni:Al и Ni:Cu при различных соотношениях никеля и порообразующего материала.

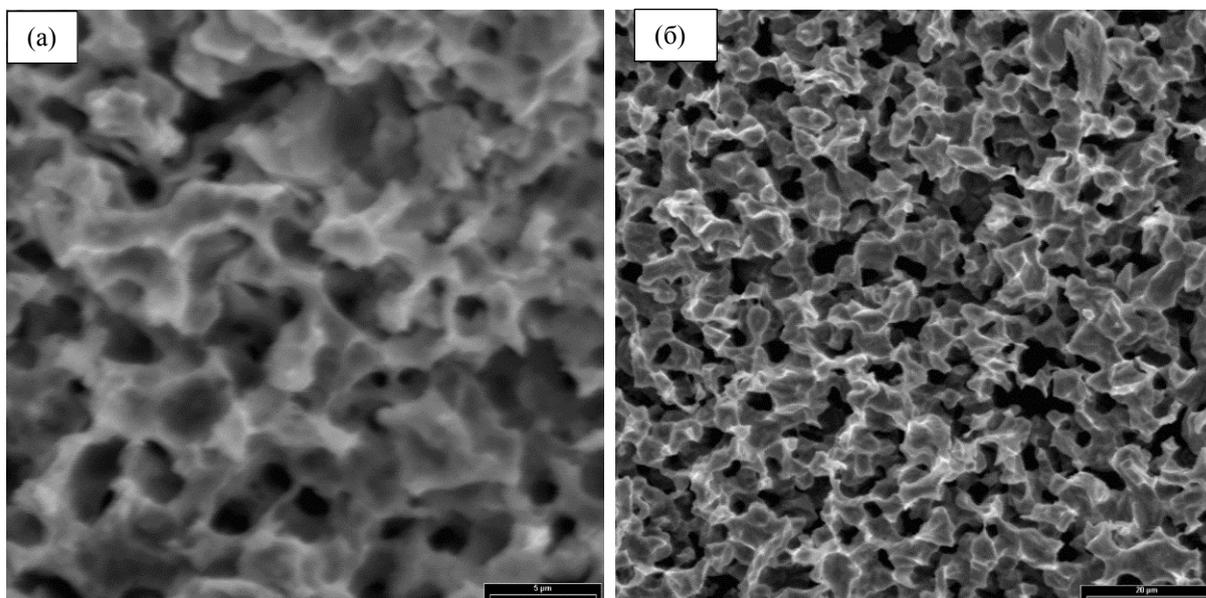


Рисунок 3.4 – Морфология образцов пористого никеля после химического селективного вытравливания меди из сплава Ni:Cu с соотношениями: (а) – 80:20% и (б) – 60:40%

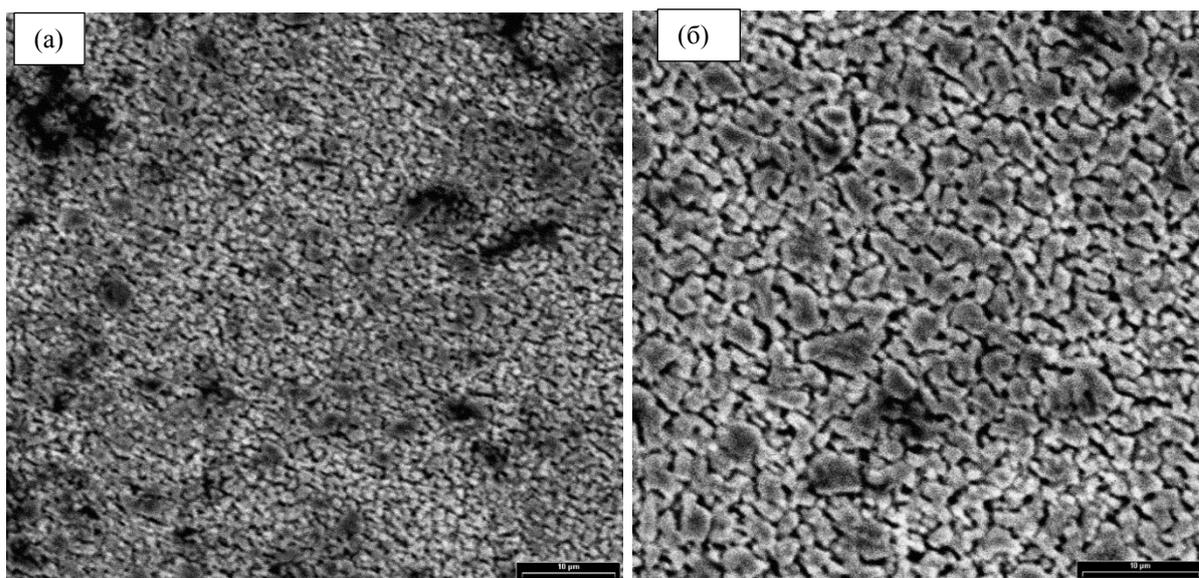


Рисунок 3.5 – Морфология образцов пористого никеля после химического селективного вытравливания алюминия из сплава Ni:Al с соотношениями: (а) – 80:20% и (б) – 60:40%

Из показанных рисунков видно, что вытравление примесей привело к значительному удалению материалов из поверхностного слоя образцов из сплавов. Микрофотографии СЭМ (рисунок 3.4 и 3.5) показывают, что поверхность сплавов является пористой. Как показали результаты исследования электронной микроскопии, наличие порообразователей в составе исходных сплавов Ni:Al и Ni:Cu оказывает существенное влияние на морфологию и микроструктуру пористого Ni после селективного химического выщелачивания. Сравнивая СЭМ изображения видно, что чем больше содержание порообразующего агента в сплаве, тем структура образца более пористая. В результате сопоставления диаметров видимых пористых каналов на поверхности образцов как один из параметров было установлено что наименьшим диаметром пор 100- 900 нм обладают образцы с соотношением Ni: наполнитель 80:20, для соотношения 40:60 – 1,2-1,3 мкм, для соотношения 60:40 диаметр пор 1,8-6,0 мкм. Образцы пористого Ni, полученные при соотношении 60:40 представляют собой губчатую структуру, с равномерными распределениями пор и каналов. Высокая удельная поверхность пористой структуры является основным критерием для доставки топлива в зону реакции анод/электролит без препятствия, обеспечивая высокую доступную площадь из-за большого количества пористых каналов. Стоит отметить, что при дальнейшем увеличении порообразующего материала в составе сплава прочностные характеристики будут уменьшаться и объемная каркасная структура анода не будет сохраняться, так как стенки каркаса будут иметь недостаточную прочность.

Следует отметить, что наиболее развитую пористую структуру в паре с хорошей механической прочностью обладают образцы пористого никеля с соотношением Ni:Al и Ni:Cu 60:40 из анализа микрофотографии СЭМ.

Фазы, присутствующие в исходных сплавах Al-Ni и Cu-Ni после селективного химического травления были идентифицированы с помощью рентгеновского дифрактометра (X'Pert MPD PRO (PANalytical)).

На рисунках 3.6 и 3.7 представлены рентгенограммы образцов пористого никеля после селективного химического вытравливания порообразователя из сплавов Al:Ni и Cu:Ni в различных соотношениях.

Рентгенофазовый анализ показывает основным составом легированных материалов является никель (высокие пики, расположенные при $44,5^\circ$, 52° , $76,5^\circ$ и 93°). Это подтверждает образование пористого никеля. На рисунке 3.7 видно, что селективное химическое вытравливание привело к полному удалению меди со всего объема сплава Cu-Ni. Однако в спектре XRD сплава Al-Ni (рисунок 3.6) были обнаружены очень слабые сигналы от остатка алюминия (небольшие пики при 67° и 82°) и небольшое количество сплава AlNi (31° , $43,6^\circ$ и 51°). Это указывает на то, что некоторое количество алюминия все еще осталось в объеме после вытравливания. Мультициклические процессы селективного химического вытравливания

наполнителя могут быть использованы для полного удаления алюминия из объема сплава.

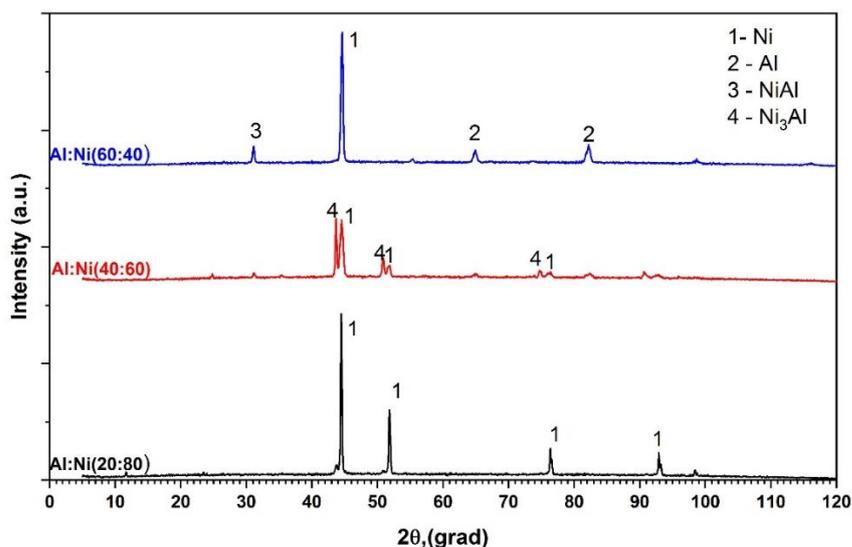


Рисунок 3.6 – Рентгенограммы образцов пористого никеля после селективного химического вытравливания алюминия из сплава Al:Ni в различных соотношениях

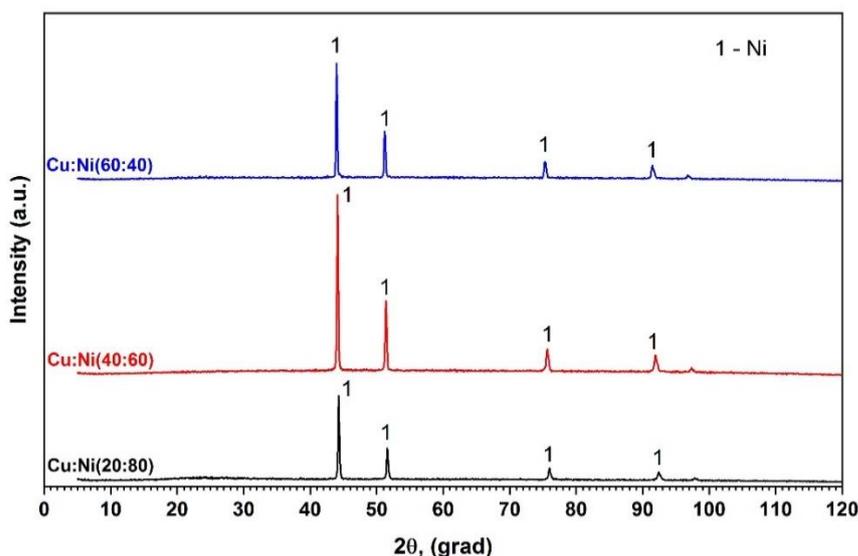


Рисунок 3.7 – Рентгенограммы образцов пористого никеля после селективного химического вытравливания меди из сплава Cu:Ni в различных соотношениях

Показатель удельной поверхности пористого образца никеля исследовался путем использования метода низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ анализ). В результате одноточечного БЭТ анализа образец пористого никеля с долей 60% меди показал, что его удельная поверхность имеет максимальное значение равной $25 \text{ м}^2/\text{г}$, а в случае 60% алюминия – $6 \text{ м}^2/\text{г}$. Экспериментально было установлено, что значение удельной площади поверхности растет с увеличением доли наполнителя в сплаве. Результаты значения удельной поверхности для других образцов - пористых никелевых

бумаг (porous nickel paper) была в диапазоне 0,02 – 0,5 м²/г [72]. Тем самым, сравнивая полученные результаты эксперимента с аналогичными работами, можно убедиться, что удельная поверхность полученных образцов пористого никеля имеет достаточно высокие показатели.

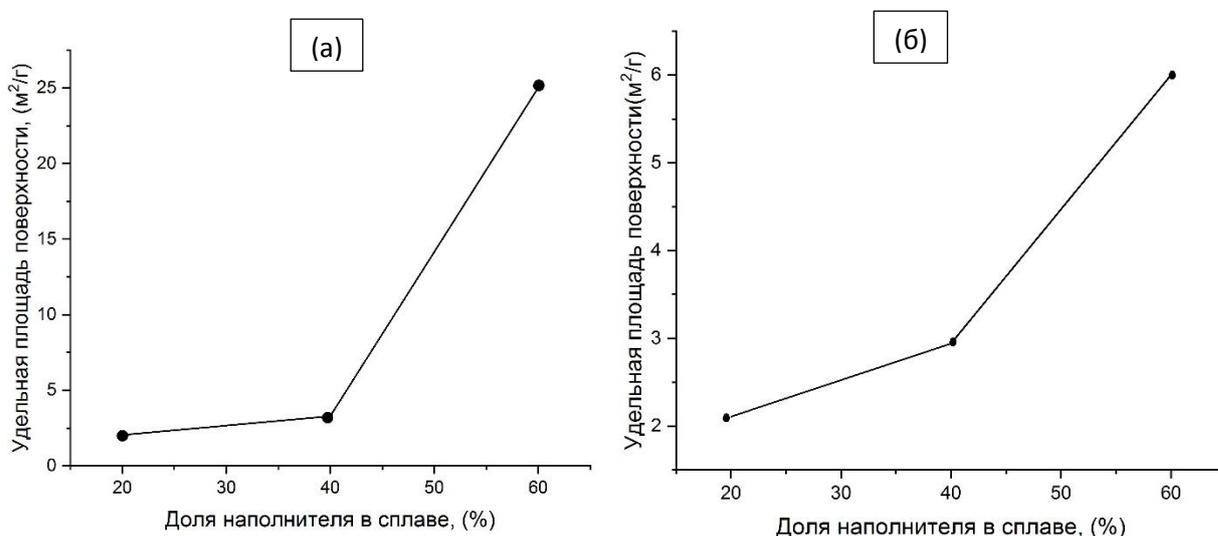


Рисунок 3.8 – Графики зависимости удельной площади поверхности от доли наполнителя в сплаве: (а) – Cu:Ni; (б) – Al:Ni

3.3 Анализ и обсуждение результатов осажденного тонкого слоя электролита YSZ методом PLD

PLD-осаждение электролита YSZ проводилось на необработанном образце пористого анода на основе Ni, морфология поверхности которого представлена на рисунок 3.9а. Нанесенный слой равномерно покрывал поверхность анода, повторяя зернистость его структуры. На поверхности были обнаружены поры, не покрытые электролитом (рисунок 3.9б), что недопустимо в топливных элементах из-за возможной утечки водорода.

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

На рисунке 3.10 представлено СЭМ-изображение морфологии поверхности полированного анода на основе никеля. Видно, что поверхность Ni-анода стала более гладкой, диаметр его пор немного уменьшился по сравнению с поверхностью анода на основе Ni без полировки. Таким образом,

формирование структуры гладкой поверхности после полировки выгодно для предотвращения деградации топливного элемента из-за коэффициента теплового расширения металлокерамической структуры во время эксплуатации ТОТЭ.

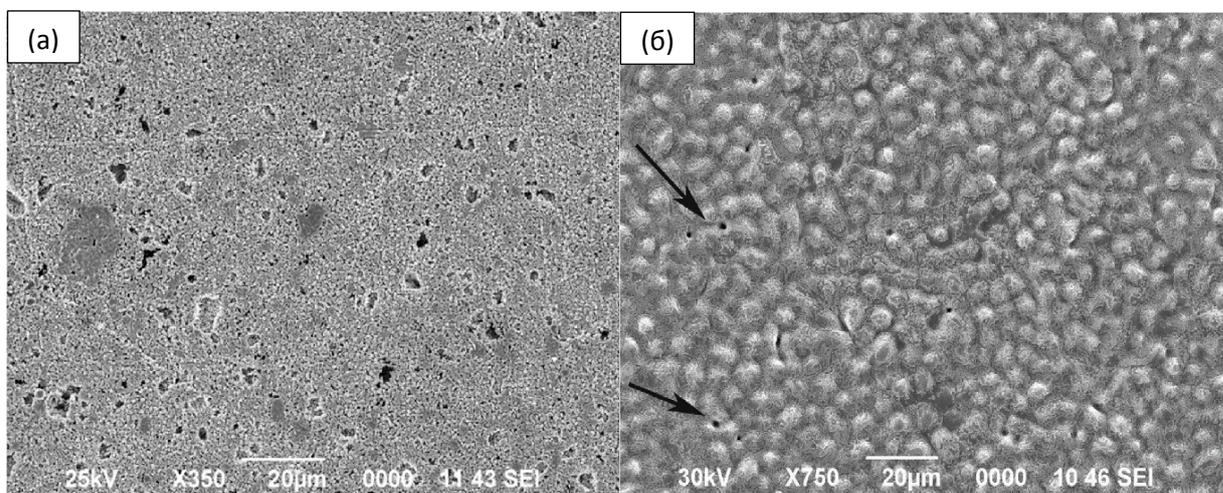


Рисунок 3.9 – СЭМ-изображения морфологии поверхности анода на основе Ni до PLD (а) и после нанесения тонкого слоя электролита YSZ (б).

В результате гладкая поверхность анода позволила нанести однородный слой электролита YSZ толщиной ~ 3 мкм, что эффективно предотвращает попадание водорода в катодную часть ТОТЭ. Поперечное сечение и морфология поверхности полученного ТОТЭ на основе Ni/YSZ были охарактеризованы методом СЭМ (рисунок 3.11 а и б). Из рисунка 3.11а видно, что нанесенный слой электролита YSZ имеет толщину ~ 3 мкм без трещин в структуре. Однако поверхность электролита YSZ неоднородна, в некоторых областях она повторяет поверхность пористого никеля. Длительная продолжительность PLD приводит к полному покрытию пористой поверхности Ni электролитом и заполнению пор, тем самым увеличивая трехфазную границу ТОТЭ.

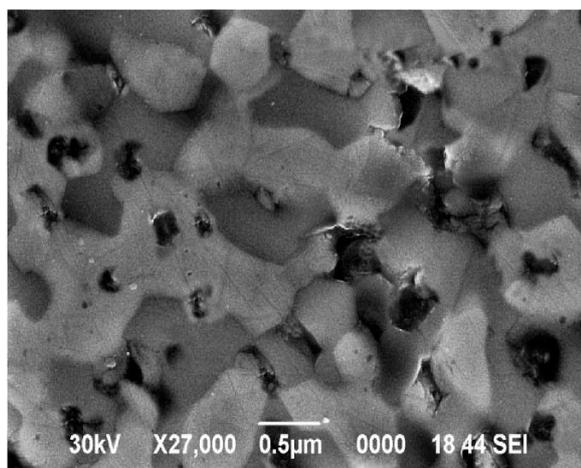


Рисунок 3.10 – Морфология СЭМ анода на основе Ni после полировки порошком YSZ.

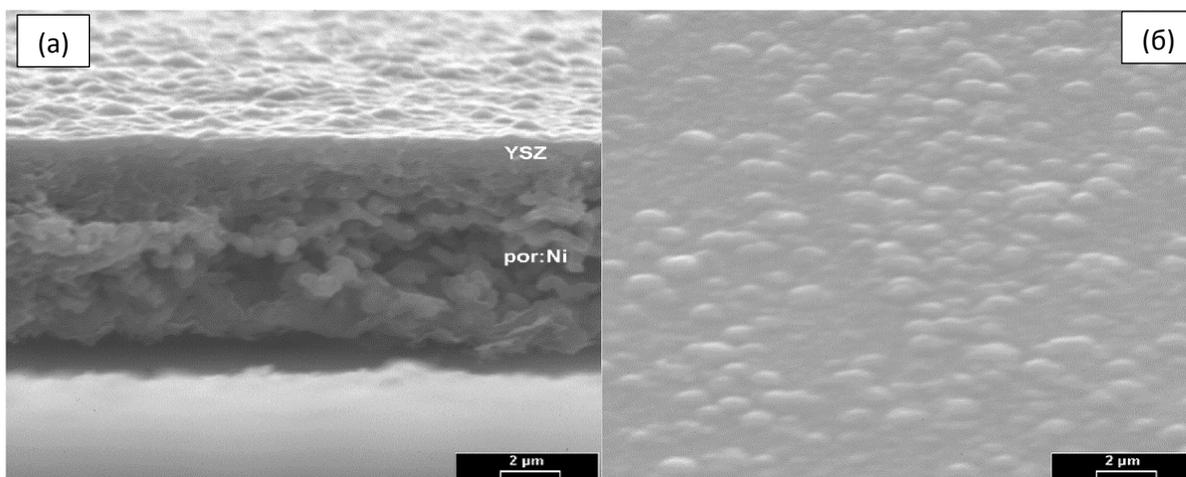


Рисунок 3.11 – СЭМ-изображения поперечного сечения полученного пористого анода на основе Ni со слоем электролита YSZ (а) и морфологией его поверхности (б).

На рисунке 3.12 показаны рентгенограммы дифракции пористого анода (черная линия) и результирующего ТОТЭ на основе Ni/YSZ, полученные методом PLD (красная линия). Для обработки данных рентгеновской дифракционной картины использовался X'Pert HighScore с базой данных PDF-2 2013. Из спектров видно, что отражения происходят при 2θ , равном $45,8^\circ$, 53° , $77,3^\circ$, что соответствует плоскостям ориентации Ni (111), (200), (220) (черная линия).

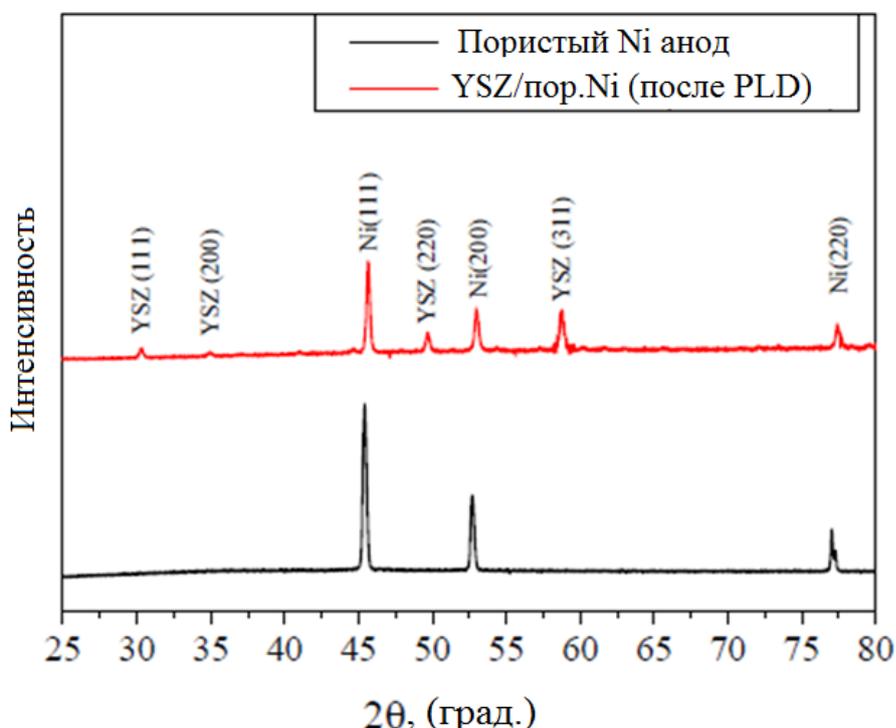


Рисунок 3.11 – Рентгенограмма полученных ТОТЭ на основе пористого никелевого анода, покрытого электролитом YSZ (красная линия) и пористым свободным электролитом Ni (черная линия).

Красной линией на рисунке 3.12 представлены отражения при 2θ , равные 30, 35, 46, 50, 53, 59 и 77, соответствующие YSZ (111), YSZ (200), Ni (111), YSZ (220), Ni (200), YSZ (311) и Ni (220) соответственно. По результатам рентгенографии можно сделать вывод, что после отжига образца в его структуре не было обнаружено посторонних элементов, процесс был химически чистым.

На рисунке 3.12 представлена зависимость ионной проводимости полуэлементного ТОТЭ на основе пористого Ni/YSZ от $1000/T$. Значение энергии активации в диапазоне температур от 700 до 800°C равно 0,42 эВ. Экспериментально установлено, что ионная проводимость фазы YSZ составляет $6,4 \cdot 10^{-2}$ С/см при 800°C, в то время как значение ионной проводимости YSZ, описанное в [73], ниже, оно достигло примерно $4 \cdot 10^{-2}$ С/см для 8 мол.% YSZ. Это можно объяснить малой толщиной слоя электролита YSZ (~ 3 мкм), нанесенного методом PLD.

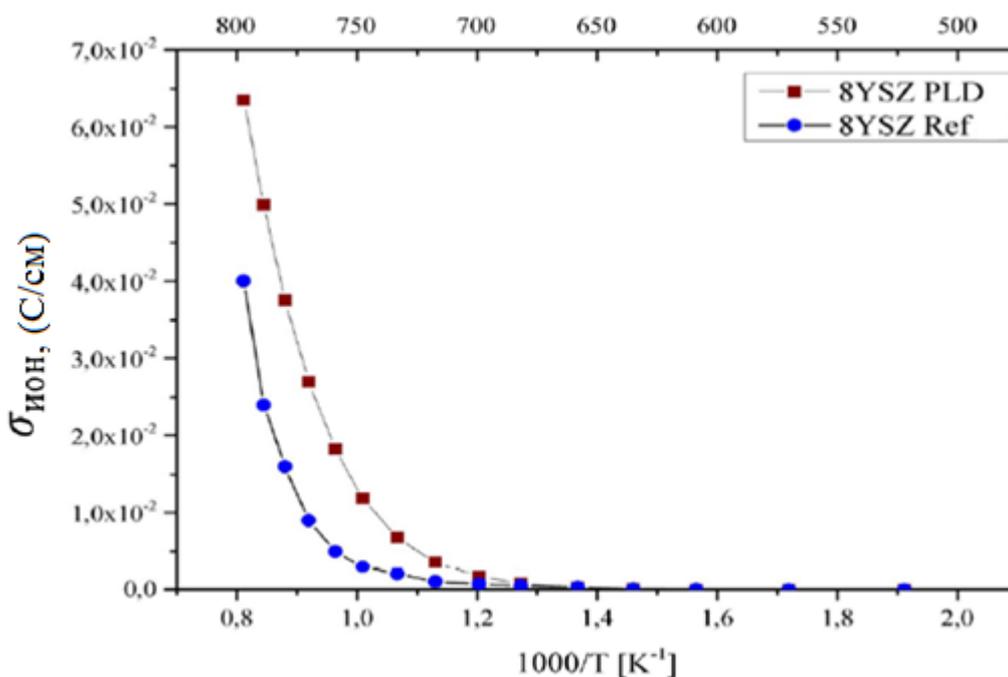


Рисунок 3.12 – Ионная проводимость фазы YSZ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной магистерской диссертации были успешно получены пористые структуры анода для ТОТЭ из никеля физическим методом сублимации из твердой фазы посредством добавления пропанта и методом селективного химического вытравливания меди и алюминия в качестве порообразующих материалов. Концентрация растворов электролитов и время выдержки поддерживалась постоянной для разных сплавов, чтобы лучше понять влияние порообразователей на морфологию, микроструктуру и удельную площадь поверхности пористого никеля. В ходе эксперимента были получены макропористые никелевые аноды методом горячего прессования и спекания в печи при 900°C при объемных соотношениях пропанта, в качестве порообразователя, и никеля: 10:90, 20:80, 30:70 и 40:60. Успешно были получены образы пористого никеля методом химического селективного вытравливания наполнителя из сплава алюминий/никель и медь/никель при объемных соотношениях порошка порообразователя и никеля: 20:80, 40:60 и 60:40. Методом PLD был нанесен слой YSZ электролита толщиной 3 мкм на поверхность пористого анода. Было обнаружено, что предварительное тщательное полирование поверхности пористого анода позволяет получить достаточно плотный, газонепроницаемый и тонкий слой твердого электролита.

Морфология полученных образцов пористого никеля была изучена с использованием изображения СЭМ при различных увеличениях, что дало лучшее представление о структуре полученных материалов. Микрофотографии СЭМ подтверждают образование богатого никелем пористых электродов ТОТЭ. Размеры этих пор находятся в диапазоне от нескольких сотен нанометров до нескольких десятков микрометров. Данные методы в эксперименте могут быть использованы для получения мезо- и макропористого никеля в качестве анода твердооксидного топливного элемента для увеличения удельной площади поверхности. Рентгеноструктурный анализ показывает, что частицы меди и порообразующий соли на основе карбоната успешно удалены после обработки, однако некоторое количество частичек алюминия все-таки остались в объеме образцов, в виду того, что в процессе отжига некоторые частицы алюминия и никеля образовали сплав, что помешало полному удалению алюминия из всего объема сплава. Результаты БЭТ анализа показали, что наибольшие значения удельной поверхности ($15,42$, 6 и $25,02$ $\text{м}^2\text{г}^{-1}$) имеют образцы пористого никеля с 40% содержанием соли на основе карбоната, 60% алюминия и 60% меди соответственно. Было обнаружено, что пористые никелевые электродные материалы, у которых доля порообразователя 40 об. % имеют лучшую развитую пористую структуру и максимальную механическую прочность, чем образцы в других соотношения вне зависимости от метода получения. При дальнейшем увеличении

концентрации порообразователя в смеси количество и размеры пористых каналов увеличивается, тем самым снижая механическую прочность образцов

Измеренная ионная проводимость тонкопленочного электролита ~3 мкм достигла $6,4 \cdot 10^{-2}$ С/см при 800°C, что на 60% выше по сравнению с существующими аналогами [73]. Это можно объяснить тем фактом, что пленка электролита получилась достаточно тонкая, что привело к увеличению общей проводимости.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ТЭ – топливный элемент
ТОТЭ – твердооксидный топливный элемент
ПО – порообразователь
YSZ – цирконий стабилизированный диоксидом иттрия
PLD – импульсное лазерное осаждение
ТФГ – трехфазная граница
ВШЛ – вакуумное шликерное литье
ППМ – пиковую плотность мощности
НРЦ – напряжения разомкнутой цепи
ТЭПЭ – топливный элемент с полимерным электролитом
ЩТЭ – щелочной топливный элемент
ТЭФК – топливный элемент с фосфорной кислотой
ТЭРК – топливный элемент из расплавленного карбоната
LSGM – галлат лантана, легированные стронцием и магнием
LSM – манганит лантана стронция
LSCF – феррокобальтит лантана
CGD – церий, легированный гадолинием
SCE – насыщенный каломелевый электрод
ГИП – горячее изостатическое прессование
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
XRD – дифракция рентгеновских лучей
БЭТ – Брунауэр Эммет-Теллер
EDS – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
АФС – анодный функциональный слой.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Glass M. fuel cell codes and standards summit iii summary / Pacific Northwest Labs. – 1999.
- 2 http://www.fctec.com/fctec_history.asp.html
- 3 <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/basics.htm>
- 4 Xia Y., Zou J., Yan W., Li H. Adaptive tracking constrained controller design for solid oxide fuel cells based on a wiener-type neural network. / *Appl. Sci.* – 2018. – 1758 p.
- 5 Haile, S. M. Fuel cell materials and components / S.M. Haile // *Acta materialia.* – 2003. – Vol. 51. – P. 5981–6000.
- 6 Sun C. Recent anode advances in solid oxide fuel cells / C. Sun, U. Stimming // *Journal of Power Sources.* – 2007. – Vol. 171. – P. 247–260.
- 7 Zhu W.Z. Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells / W.Z. Zhu, S.C. Deevi // *Materials Science and Engineering.* – 2003. – Vol. 348. – P. 227–243.
- 8 Истомин С. Я. Катодные материалы на основе перовскитоподобных оксидов переходных металлов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов / С.Я. Истомин, Е.В. Антипов // *Успехи химии.* – 2013. – Ч. 82 (7). – С. 686–700.
- 9 McIntosh S. Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells / S. McIntosh and R. J. Gorte // *Chemical reviews.* – 2004. – Vol. 104 (10). – P. 4845–4865.
- 10 Suzuki M. Development of SOFC residential cogeneration system at Osaka Gas and Kyocera / SOFC X, ECS Trans. –2007. – Vol. 7(1). – P. 27–30.
- 11 La O, Gerardo Jose, Hertz, Joshua, Taller, Harry, Shoo-Horn, Yang Micro structural features of RF- sputtered SOFC anode and electrolyte materials / *Journal of Electro ceramics.* – 2004. – Vol. 13(1/2/3). – P. 691-695.
- 12 Mukhopadhyay M, Mukhopadhyay J, Das Sharma A, Basu RN. Use of electroless anode active layer in anode-supported planar SOFC / *ECS Transactions.* – 2009. – Vol. 25. – P. 2267–2274.
- 13 Song J-H, Park S-I, Lee J-H, Kim H-S. Fabrication characteristics of an anode supported thin-film electrolyte fabricated by the tape casting method for IT-SOFC / *J Mater Process Technol.* – 2008. – Vol. 198. – 414 p.
- 14 Suzuki T, Sugihara S, Yamaguchi T, Sumi H, Hamamoto K, Fujishiro Y. Effect of anode functional layer on energy efficiency of solid oxide fuel cells / *Electrochem Commun.* – 2011. – Vol. 13. – P. 959–962.
- 15 Wang Z, Zhang N, Qiao J, Sun K, Xu P. Improved SOFC performance with continuously graded anode functional layer / *Electrochem Commun.* – 2009. – Vol. 11. – 1120 p.
- 16 Yoon KJ, Gopalan S, Pal UB. Effect of anode active layer on performance of singlestep cofired solid oxide fuel cells / *J Electrochem Soc.* – 2008. – Vol. 155. – P. 610–617.

- 17 Bi L, Fabbri E, Traversa E. Effect of anode functional layer on the performance of proton-conducting solid oxide fuel cells (SOFCs) / *Electrochem Commun.* – 2012. – Vol. 16. – P. 37–40.
- 18 Joos J, Ender M, Rotscholl I, Menzler NH, Ivers-Tiffée E. Quantification of double-layer Ni/YSZ fuel cell anodes from focused ion beam tomography data / *J Power Sources.* – 2014. – Vol. 246. – P. 819–830.
- 19 Jono K, Suda S, Hattori M. Effect of graded porous structure on Ni-YSZ anode performance / *ECS Trans.* – 2007. – Vol. 1541. – 6 p.
- 20 Armstrong TJ, Rich JG. Anode-supported solid oxide fuel cells with $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\lambda}\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{2-\delta}$ composite cathodes fabricated by an infiltration method / *J Electrochem Soc.* – 2006. – Vol. 153. – P. 515–520.
- 21 Islam S, Hill JM. Preparation of Cu–Ni/YSZ solid oxide fuel cell anodes using microwave irradiation / *J Power Sources.* – 2011. – Vol. 196. – 5091 p.
- 22 Singh A, Hill JM. Carbon tolerance, electrochemical performance and stability of solid oxide fuel cells with Ni/yttria stabilized zirconia anodes impregnated with Sn and operated with methane / *J Power Sources.* – 2012. – Vol. 214. – P. 185–194.
- 23 Yin Y, Li S, Xia C, Meng G. Electrochemical performance of IT-SOFCs with a double-layer anode / *J Power Sources.* – 2007. – Vol. 167. – P. 90–103.
- 24 Kim SD, Hyun SH, Moon J, Kim J-H, Song RH. Fabrication and characterization of anode-supported electrolyte thin films for intermediate temperature solid oxide fuel cells / *J Power Sources.* – 2005. – Vol. 139. – P. 67–72.
- 25 Basu RN, Blass G, Buchkremer HP, Stöver D, Tietz F, Wessel E, et al. Simplified processing of anode-supported thin film planar solid oxide fuel cells / *J Eur Ceram Soc.* – 2005. – Vol. 25. – P. 463–471.
- 26 Hassan AAE, Menzler NH, Blass G, Ali ME, Buchkremer HP, Stöver D. Development of an optimized anode functional layer for solid oxide fuel cell applications / *Adv Eng Mater.* – 2002. – Vol. 4. – P. 125–129.
- 27 Chen K, Chen X, Lü Z, Ai N, Huang X, Su W. Performance of an anode-supported SOFC with anode functional layers / *Electrochim Acta.* – 2008. – Vol. 53. – P. 7825–7830.
- 28 Ai N, Lü Z, Tang J, Chen K, Huang X, Su W. Improvement of output performance of solid oxide fuel cell by optimizing Ni/samaria-doped ceria anode functional layer / *J Power Sources.* – 2008. – Vol. 185. – P. 153–158.
- 29 Timurkutluk B, Timurkutluk C, Mat MD, Kaplan Y. Development of highperformance anode supported solid oxide fuel cell / *Int J Energy Res.* – 2012. – Vol. 36. – P. 1383–1387.
- 30 Moon H, Kim SD, Park EW, Hyun SH, Kim HS. Characteristics of SOFC single cells with anode active layer via tape casting and co-firing / *Int J Hydrogen Energy.* – 2008. – Vol. 33. – P. 2826–2833.
- 31 Gorte RJ, Vohs JM. Nanostructured anodes for solid oxide fuel cells / *Current Opinion Colloid Interf Sci.* – 2009. – Vol. 14. – P. 236–244.

- 32 Williford RE, Chick LA, Maupin GD, Simner SP, Stevenson JW. Diffusion limitations in the porous anodes of SOFCs / *J Electrochemi Soc.* – 2003. – Vol. 150. – P. 1067–1072.
- 33 Gamble S. Fabrication–microstructure–performance relationships of reversible solid oxide fuel cell electrodes–review / *Mater Sci Technol.* – 2011. – Vol. 27. – P. 1485–1497.
- 34 Leonide A Weber A, Ivers-Tiffée E. Performance limiting factors in anode supported SOFC / *Meeting Abstracts.* – 2010. – 1183 p.
- 35 O'Hayre RP, Cha S-W, Colella W, Prinz FB. Fuel cell fundamentals, 2009.
- 36 Horri BA, Selomulya C, Wang H. Modeling the influence of carbon spheres on the porosity of SOFC anode materials / *J Am Ceram Soc.* – 2012. – Vol. 95. – P. 1261–1268.
- 37 Farhad S, Hamdullahpur F. Developing fuel map to predict the effect of fuel composition on the maximum voltage of solid oxide fuel cells / *J Power Sources.* – 2009. – Vol. 191. – P. 407–416.
- 38 Fergus, Jeffrey W. Electrolytes for solid oxide fuel cells / *Journal of Power Sources.* – 2006. – Vol. 162(1) – P. 30-40.
- 39 Minh N.Q. Ceramic fuel cells / *journal of American ceramics.* – 1993. – Vol. 76. - 563 p.
- 40 Fergus, Jeffrey W. “Metallic interconnects for solid oxide fuel cells / *Microstructure and Processing.* – 2005. – Vol. A397 (1-2). – P. 271-283.
- 41 Holtappels Peter, Vogt Ulrich, Graule Thomas. Ceramic materials for advanced solid oxide fuel cells / *Advanced Engineering Materials.* – 2005. – Vol. 7(5). – P. 292-302
- 42 Fergus, Jeffrey W. Oxide anode materials for solid oxide fuel cells / *Solid State Ionics.* – 2006. – Vol. 177(17-18). – P. 1529-1541.
- 43 LU G Q, ZHAO X S. Nanoporous materials-an overview, 2003.
- 44 Chang Jeng-Kuei, Hsu Shih-Hsun, Sun I-Wen, Tsai Wen-Ta. Formation of nanoporous nickel by selective anodic etching of the nobler copper component from electrodeposited nickel-copper alloys / *Journal of Physical Chemistry C.* – 2008. – Vol. 112(5). – P. 1371-1376
- 45 Xia C, Liu M. Low-temperature SOFCs based on $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ fabricated by dry pressing / *Solid State Ion.* – 2001. – Vol. 144. – P. 249–255.
- 46 Xia C, Liu M. A simple and cost-effective approach to fabrication of dense ceramic membranes on porous substrates / *J Am Ceram Soc.* – 2001. – Vol. 84. – P. 1903–1905.
- 47 Zuo C, Zha S, Liu M, Hatano M, Uchiyama M. $Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O_{3-\delta}$ as an electrolyte for low-temperature solid-oxide fuel cells / *Adva Mater.* – 2006. – Vol. 18. – P. 3318–3320.
- 48 Van der Haar L, Verweij H. Homogeneous porous perovskite supports for thin dense oxygen separation membranes / *J Membrane Sci.* – 2000. – Vol. 180. – P. 147–155.
- 49 Orera VM, Laguna-Bercero MA, Larrea A. Fabrication methods and performance in fuel cell and steam electrolysis operation modes of small tubular

solid oxide fuel cells: a review / *Frontiers in Energy Research*. – 2014. – Vol. 2. – 22 p.

50 Prakash BS, Kumar SS, Aruna S. Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review / *Renew Sustain Energy Rev*. – 2014. – Vol. 36. – P. 149–179.

51 Choi H, Cho GY, Cha S-W. Fabrication and characterization of anode supported YSZ/GDC bilayer electrolyte SOFC using dry press process / *International J Precision Eng Manuf-Green Technol*. – 2014. – Vol. 1. – P. 95–99.

52 Deng ZY, Yang JF, Beppu Y, Ando M, Ohji T. Effect of agglomeration on mechanical properties of porous zirconia fabricated by partial sintering / *J Am Ceram Soc*. – 2002. – Vol. 85. – P. 1961–1965.

53 Monash P, Pugazhenth G, Saravanan P. Various fabrication methods of porous ceramic supports for membrane applications / *Rev Chem Eng*. – 2013. – Vol. 29. – P. 357–383.

54 Bose S, Das C. Preparation and characterization of low cost tubular ceramic support membranes using sawdust as a pore-former / *Materials Letters*. – 2013. – Vol. 110. – P. 152–155.

55 Falamaki C, Afarani MS, Aghaie A. Initial sintering stage pore growth mechanism applied to the manufacture of ceramic membrane supports / *J Eur Ceram Soc*. – 2004. – Vol. 24. – P. 2285–2292.

56 Chen P, Kim G-Y, Ni J. Investigations in the compaction and sintering of large ceramic parts / *J Mater Process Technol*. – 2007. – Vol. 190. – P. 243–250.

57 Kesler O, Finot M, Suresh S, Sampath S. Thermal spray: current status and future trends / *Acta Mater*. – 1997. – Vol. 45. – P. 3123-3130.

58 Zhang Q. and Zhang Z. On the electrochemical dealloying of Al-based alloys in a NaCl aqueous solution / *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – Vol. 12, № 7. – P. 1453-1472.

59 Chang J.-K., Hsu S.-N., Sun I.-W., and Tsai W.-T. Formation of nanoporous nickel by selective anodic etching of the nobler copper component from electrodeposited nickelcopper alloys / *Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – Vol. 112, № 5. – P. 1371-1376.

60 Wu C.M., Fan C.Y., Sun I.W., Tsai W.T. and Chang J.K. Improved pseudocapacitive performance and cycle life of cobalt hydroxide on an electrochemically derived nanoporous Ni framework / *Journal of Power Sources*. – 2011. – Vol. 196, № 18. – P. 7828-7834.

61 P Thimakul, S Jinawath, P Aungkavattana. Fabrication of electrolyte materials for solid oxide fuel cell by tape casting / *Ceramic International*. – 2008. – Vol. 34. – P. 867-871.

62 Wu S.L., Chung C.Y., Liu X., Chu P.K., Ho J.P.Y., Chu C.L., Chan Y.L., Yeung K.W.K., Lu W.W., Cheung K.M.C., et al. Pore formation mechanism and characterization of porous NiTi shape memory alloys synthesized by capsule-free hot isostatic pressing / *Acta Mater*. – 2007. – Vol. 55. – P. 3437–3451.

63 Zhang Y.P., Yuan B., Zeng M.Q., Chung C.Y., Zhang X.P. High porosity and large pore size shape memory alloys fabricated by using pore-forming agent

(NH₄HCO₃) and capsule-free hot isostatic pressing / *J. Mater. Proc. Technol.* – 2007. – Vol. 192. – P. 439–442.

64 Yuan B., Zhu M., Gao Y., Li X., Chung C.Y. Forming and control of pores by capsule-free hot isostatic pressing in NiTi shape memory alloys / *Smart Mater. Struct.* – 2008. – Vol. 17:025013. doi: 10.1088/0964-1726/17/2/025013.

65 Zou L, Xiang X, Fan J, Li F. Single-source precursor to complex metal oxide monoliths with tunable microstructures and properties: the case of Mg-containing materials / *Chem Mater.* – 2007. – Vol. 19. – P. 6518–6527.

66 Kim H, Rosa Cd, Boaro M, Vohs JM, Gorte RJ. Fabrication of highly porous Yttria-Stabilized Zirconia by acid leaching nickel from a Nickel-Yttria-Stabilized Zirconia Cermet / *J Am Ceram Soc.* – 2002. – Vol. 85. – P.1473–1476.

67 Zhang L, Mao Z, Thomason JD, Wang S, Huang K, Butt D. Synthesis of a homogeneously porous solid oxide matrix with tunable porosity and pore size / *J Am Ceram Soc.* – 2012. – Vol. 95. – P. 1832–1837.

68 Wang F-Y, Cheng S, Wan B-Z. Porous Ag–CGO cermets as anode materials for ITSOFC using CO fuel / *Catal Commun.* – 2008. – Vol. 9. – P.1595–1599.

69 Lee Y, Kim TK, Choi YS. Effect of porosity in catalyst layers on direct methanol fuel cell performances / *Fuel Cells.* – 2013. – Vol. 13. – P. 173–180.

70 Boaro M, Vohs JM, Gorte RJ. Synthesis of highly porous yttria-stabilized zirconia by tape-casting methods / *J Am Ceram Soc.* – 2003. – Vol. 86. – P. 395–400.

71 K.S. Walton, R.Q. Snurr, J. Am. Applicability of the BET method for determining surface areas of microporous metal–organic frameworks / *Chem. Soc.* – (2007) . – Vol. 129. – P. 8552–8556.

72 Michał Grdeń, Mohammad Alsabet, Gregory Jerkiewicz. Surface science and electrochemical analysis of nickel foams / *ACS Applied Materials & Interfaces.* – 2012. – Vol. 4(6). – P. 3012-3021.

73 C. Suciu, E. Doroiti, A.C. Hoffmann // *Mater. Sci. Energy Technol.* – 2018. – Vol. 1. - P. 136–145.

АПРОБАЦИЯ

1. Куспанов Ж.Б., Бейсенов Р.Е. Получение никелевого электродного материала твердооксидного топливного элемента методом горячего прессования / Международный научный журнал АКАДЕМИК. – 2022. – №1(164). – С. 49 – 53.

2. Бейсенов Р.Е., Умирзаков А.Г., Куспанов Ж.Б., Бейсенова Е.Е., Кудайберген А.Д. Изготовление полуячейки твердооксидного топливного элемента на основе пористого никеля и тонкопленочного электролита из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия / Журнал «Горение и плазмохимия». – 2022. – Том 20. – № 3.