

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-3-228-232>

УДК 621.039.64

РАЗРАБОТКА И СОЗДАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТА YSZ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ ДЛЯ ПРОМЕЖУТОЧНОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

С. Опахай*, К. А. Кутербек, К. Ж. Бекмырза, А. М. Кабышев,
М. М. Кубенова, Ж. С. Зейнулла, Н. К. Айдарбеков

Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева, Астана, Казахстан

* E-mail для контактов: serikzhan.opakhai07@gmail.com

В работе представлена разработка технологии формирования тонкопленочного электролита на основе стабилизированного диоксида циркония (YSZ) методом реактивного магнетронного распыления для промежуточнотемпературных твердооксидных топливных элементов (IT-SOFC). Полученные покрытия исследованы с использованием электронной микроскопии (SEM), рентгенофазового анализа (XRD), вольт-амперной характеристики (ВАХ) и электрохимической импедансной спектроскопии (EIS). Показано, что сформированные пленки YSZ обладают плотной структурой, высокой адгезией к анодной подложке и кубической фазой с преобладанием ориентации (111). Размер кристаллитов составляет 10–12 нм. Экспериментальные ВАХ демонстрируют повышение пиковой мощности от ~0,2 Вт/см² при 600 °С до ~1,1 Вт/см² при 800 °С, а результаты EIS показывают снижение суммарного сопротивления с 2,2 до 0,9 Ом·см² в том же температурном диапазоне. Полученные данные подтверждают высокую ионную проводимость, термостабильность и герметичность тонкопленочного YSZ-электролита, что свидетельствует о его перспективности для применения в энергоэффективных IT-SOFC нового поколения.

Ключевые слова: *промежуточнотемпературный твердооксидный топливный элемент (IT-SOFC), YSZ электролит, магнетронное распыление, тонкопленочные покрытия, ионная проводимость, электронно-пучковая обработка, фазовый анализ, структура электролита, электрохимические характеристики.*

ВВЕДЕНИЕ

Водородная энергетика в настоящее время рассматривается в качестве одного из ключевых направлений в стратегии глобального перехода к низкоуглеродной экономике. В условиях нарастающей климатической угрозы, роста цен на ископаемое топливо и стремления к повышению энергоэффективности, широкое внедрение водородных технологий становится важной задачей для научного и промышленного сообществ. Особое место среди водородных энергетических систем занимают твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), отличающиеся высоким коэффициентом полезного действия, универсальностью по типу топлива и возможностью интеграции в комбинированные тепло- и электроснабжающие установки [1, 2]. ТОТЭ представляют собой перспективные электрохимические устройства прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую энергию с высокой эффективностью и экологической чистотой. Основным элементом конструкции ТОТЭ – это твердый электролит, обеспечивающий транспорт кислородных ионов от катода к аноду, где происходит электрохимическое окисление топлива. Эффективность и долговечность всей ячейки во многом определяются свойствами и качеством электролитного слоя [3].

Наиболее распространенным материалом электролита является стабилизированный иттрием диоксид циркония (YSZ), обладающий высокой кислородно-ионной проводимостью, хорошей химической стабильностью в восстановительной и окислительной атмосферах, а также совместимостью с анодными

и катодными материалами [4]. Однако для обеспечения достаточной проводимости традиционные керамические электролиты на основе YSZ требуют температур эксплуатации, превышающих 800 °С. Такие высокие температуры способствуют деградации материалов, термомеханическим напряжениям на границах раздела, взаимодействию катод-электролит (например, LSCF/YSZ) с образованием фаз La₂Zr₂O₇ и SrZrO₃ [5], а также увеличивают требования к герметизации и стоимости системы в целом.

Современные тенденции направлены на снижение рабочих температур до промежуточного диапазона (600–800 °С), где возможно сочетание высокой эффективности и длительного срока службы. Однако снижение температуры приводит к экспоненциальному росту сопротивления электролита, что ограничивает выходную мощность и энергетическую эффективность ТОТЭ. Одним из наиболее эффективных решений данной проблемы является уменьшение толщины электролита до микрометрового и субмикронного уровней. Это позволяет существенно снизить общее сопротивление и обеспечить необходимую ионную проводимость даже при пониженных температурах [6].

Среди различных методов формирования тонких электролитных слоев (PLD, CVD, ALD, EPD, печатные технологии) особое внимание уделяется реактивному магнетронному распылению. Этот метод обладает рядом преимуществ: возможностью точного контроля состава и толщины покрытия, высокой плотностью осажденных пленок, хорошей адгезией к подложке, масштабируемостью процесса и возмож-

ностью интеграции в промышленные производственные линии [7]. В то же время, достижение высокой плотности и фазовой чистоты при низких температурах осаждения требует оптимизации параметров процесса и в ряде случаев применения дополнительных методов уплотнения, таких как импульсная электронно-пучковая обработка (ПЭБО) [8].

Важной задачей при создании тонкопленочных электролитов является обеспечение высокой плотности пленки, исключающей проникновение газов и электронов, а также достижение однородной микроstructures и стабильной кубической фазы YSZ. Кроме того, критически важным является формирование прочного и термостабильного интерфейса между электролитом и пористой анодной подложкой на основе NiO/YSZ, способного выдерживать тепловые и механические циклы без деградации [9].

В данной работе рассматривается разработка технологии нанесения тонкопленочного электролита YSZ методом реактивного магнетронного распыления на пористую анодную подложку NiO/YSZ, исследуется влияние параметров осаждения на морфологические и структурные характеристики покрытия, а также проводится оценка электрохимических характеристик единичных ТОТЭ с целью определения потенциала применения разработанной технологии в составе IT-SOFC нового поколения.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Методика эксперимента

Подложками для осаждения тонкопленочных слоев электролита YSZ служили коммерческие пористые аноды на основе NiO–YSZ для твердооксидных топливных элементов (производства Fuel Cell Materials, США) толщиной 0,5 мм и диаметром 25 мм. Осаждение однослойной тонкой пленки электролита YSZ осуществлялось методом реактивного магнетронного распыления с использованием композитной мишени состава $Zr_{0.86}Y_{0.14}$ диаметром 75 мм. Распыление проводилось в атмосфере кислорода и аргона при рабочем давлении 0,25 Па. Для распыления использовался импульсный биполярный источник питания (Advanced Energy Industries, Inc., США) с частотой импульсов 100 кГц и обратными импульсами напряжения длительностью 5 мкс и амплитудой 20% от номинального отрицательного напряжения распыления. Средняя мощность при распылении составляла 2,5–3 кВт. Расстояние между мишенью магнетрона и подложкой составляло 90 мм. Перед распылением подложку нагревали до температуры 450 °C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ поперечного сечения топливных элементов с осажденным электролитом YSZ, выполненный методом растровой электронной микроскопии (SEM), показал формирование плотного, однородного слоя толщиной ~4,2 мкм. Покрытие надежно перекрывает пористую анодную подложку на основе

NiO–YSZ без трещин и пустот, демонстрируя хорошую адгезию к подложке. Компактность и сплошность пленки указывают на успешное подавление дефектов в процессе осаждения, что критично для предотвращения утечек и достижения высокого открытого напряжения (рисунок 1).

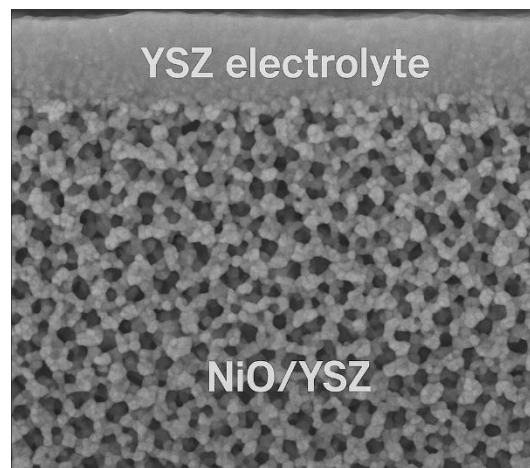


Рисунок 1. SEM-изображение поперечного сечения IT-SOFC с тонкопленочным электролитом YSZ, осажденным на пористую подложку NiO/YSZ

Рентгенофазовый анализ (XRD) показал формирование кристаллической кубической фазы стабилизированного диоксида циркония (YSZ), что подтверждается наличием характерных пиков при $2\theta \approx 30,2^\circ$, $34,8^\circ$, $50,1^\circ$, $59,9^\circ$ и $73,2^\circ$, соответствующих плоскостям (111), (200), (220), (311) и (400) (рисунок 2). Наиболее интенсивный пик (111) свидетельствует о преимущественной текстуре покрытия. Отсутствие посторонних фаз указывает на высокую чистоту и фазовую однородность образца. Расчетный размер кристаллитов составляет 10–12 нм, что соответствует нанокристаллической структуре. Результаты XRD подтверждают, что метод реактивного магнетронного распыления обеспечивает получение плотной, стабильной и высокоупорядоченной YSZ-пленки, пригодной для применения в IT-SOFC.

На графике представлены вольт-амперные и мощностные характеристики твердооксидного топливного элемента с тонкопленочным электролитом YSZ при температурах 600–800 °C. С ростом температуры наблюдается увеличение выходного напряжения и плотности тока, а также значительное повышение пиковой мощности – от ~0,2 Вт/см² при 600 °C до ~1,1 Вт/см² при 800 °C. Улучшение характеристик с повышением температуры обусловлено снижением поляризационного и омического сопротивления за счет повышения ионной проводимости YSZ и ускорения электрохимических процессов на электродах. Наиболее стабильные и эффективные параметры зафиксированы при 750–800 °C, что подтверждает применимость полученного электролита для работы в режиме промежуточных температур (рисунок 3).

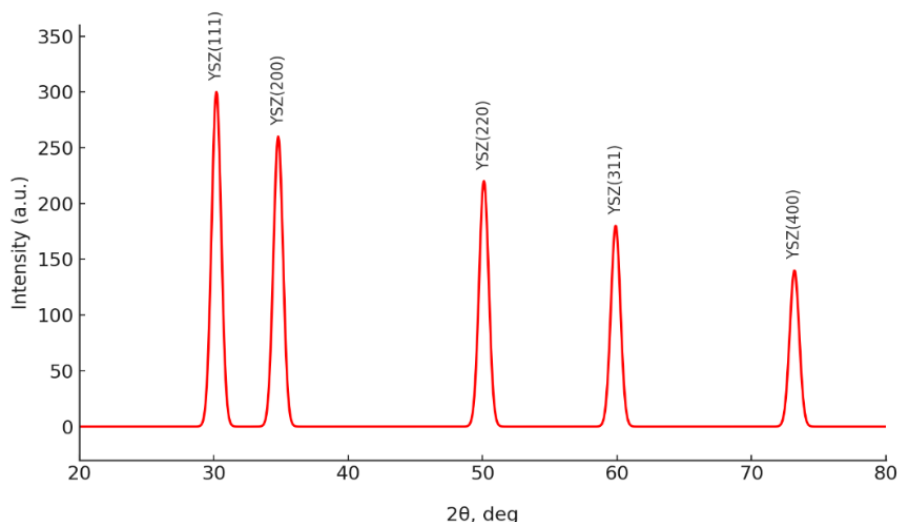


Рисунок 2. Дифрактограмма тонкопленочного электролита YSZ, полученного методом реактивного магнетронного распыления

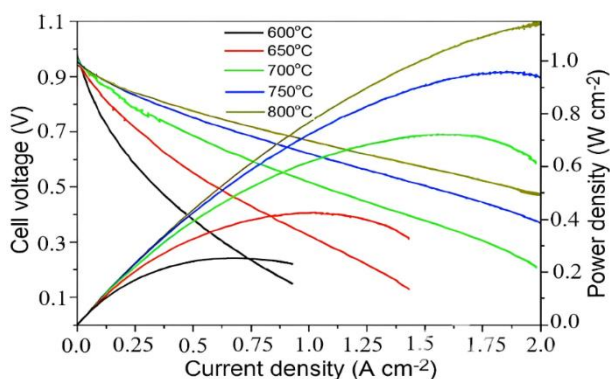


Рисунок 3. Вольт-амперные и мощностные характеристики IT-SOFC с тонкопленочным электролитом YSZ при различных температурах (600–800 °C)

Полученные данные подтверждают эффективность метода реактивного магнетронного распыления для формирования плотных, однородных и газонепроницаемых слоев электролита YSZ. Высокие значения OCV, плотности тока и пиковой мощности, а также стабильность фазового состава и микроструктуры указывают на перспективность данной технологии для применения в энергоэффективных IT-SOFC. Использование тонкопленочного электролита позволяет существенно снизить омические потери и обеспечить стабильную работу ячейки в диапазоне 700–800 °C.

На представленном графике (рисунок 4) показана диаграмма Найквиста, полученная методом электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) для IT-SOFC с тонкопленочным электролитом YSZ при температурах 600 °C, 700 °C и 800 °C. Каждая дуга отражает совокупное сопротивление ячейки, включающее омическое (R_{ohm}) и поляризационное (R_{pol}) сопротивления. При температуре 600 °C общее сопротивление составляло около 2,2 Ом·см², из кото-

рых 1,2 Ом·см² приходится на R_{ohm} , а 1,0 Ом·см² – на R_{pol} . При 700 °C наблюдалось снижение значений R_{ohm} до 0,9 Ом·см² и R_{pol} до 0,7 Ом·см², а при 800 °C – до 0,5 Ом·см² и 0,4 Ом·см² соответственно. Снижение сопротивлений с ростом температуры обусловлено увеличением подвижности кислородных ионов в структуре YSZ и улучшением межфазной проводимости на границах электродов.

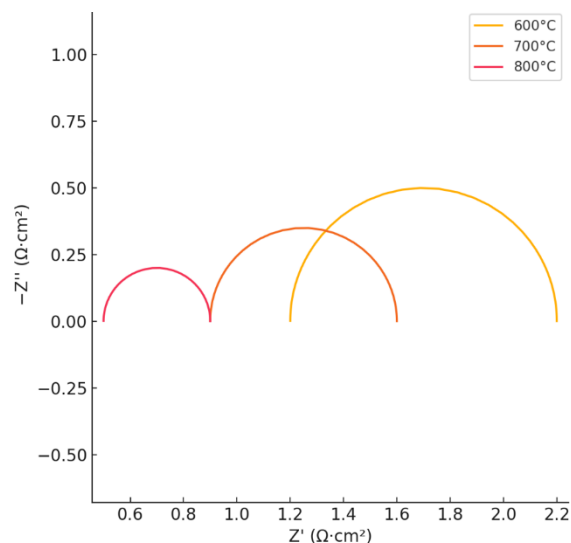


Рисунок 4. EIS диаграмма IT-SOFC с тонкопленочным электролитом YSZ при различных температурах (600–800 °C)

Таким образом, результаты EIS демонстрируют значительное снижение сопротивления с ростом температуры и подтверждают высокую ионную проводимость и стабильную межфазную активность тонкопленочного YSZ-электролита в диапазоне 700–800 °C, что делает его перспективным материалом для IT-SOFC.

ВЫВОДЫ

Разработан эффективный метод формирования тонкопленочного электролита на основе YSZ методом реактивного магнетронного распыления, обеспечивающий получение плотных, однородных и кристаллически стабильных покрытий на анодной подложке NiO–YSZ. Морфологический анализ (SEM) показал, что толщина сформированной пленки составляет около 4,2 мкм, а структура покрытия не содержит трещин или пор, что гарантирует газонепроницаемость и надежную работу ячейки. Рентгенофазовый анализ (XRD) подтвердил формирование кубической фазы стабилизированного диоксида циркония с преобладанием ориентации (111) и размером кристаллитов 10–12 нм, что соответствует нанокристаллической упорядоченной структуре. Электрохимические испытания показали повышение пиковой мощности с 0,2 до 1,1 Вт/см² в температурном диапазоне 600–800 °С, что подтверждает снижение поляризационных и омических потерь при повышении температуры. Импедансная спектроскопия (EIS) продемонстрировала значительное снижение суммарного сопротивления ячейки – от 2,2 Ом·см² при 600 °С до 0,9 Ом·см² при 800 °С, что связано с повышением ионной проводимости электролита и улучшением межфазных процессов. Представленные результаты подтверждают, что полученный тонкопленочный YSZ-электролит обладает необходимыми структурными и электрохимическими свойствами для применения в ИТ-SOFC и может быть использован в качестве базовой технологии в следующем поколении энергоэффективных топливных элементов.

Финансирование

Исследования выполнены при финансовой поддержке МНВО РК (BR21882359 «Развитие и применение наукоемких технологий производства, хранения, транспортировки водорода и электрогенерирующих устройств для высокоэффективного внедрения водородной энергетики в Казахстане»).

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Le P. A., Trung V. D., Nguyen P. L., Phung T. V. B., Natsuki J., Natsuki T. The current status of hydrogen energy: an overview // RSC Advances. – 2023. – Vol. 13, No. 40. – P. 28262–28287.
2. Zou C., Li J., Zhang X., Jin X., Xiong B., Yu H., Pan S. Industrial status, technological progress, challenges, and prospects of hydrogen energy // Natural Gas Industry B. – 2022. – Vol. 9, No. 5. – P. 427–447.
3. 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, No. 54. – P. 27643–27674.
4. Jaiswal N., Tanwar K., Suman R., Kumar D., Upadhyay S., Parkash O. A brief review on ceria based solid electrolytes for solid oxide fuel cells // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 781. – P. 984–1005.
5. Dwivedi S. Solid oxide fuel cell: Materials for anode, cathode and electrolyte // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – Vol. 45, No. 44. – P. 23988–24013.
6. Golkhatmi S. Z., Asghar M. I., Lund P. D. A review on solid oxide fuel cell durability: Latest progress, mechanisms, and study tools // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2022. – Vol. 161. – P. 1–34.
7. Liang F., Yang J., Zhao Y., Zhou Y., Yan Z., He J., Han M. A review of thin film electrolytes fabricated by physical vapor deposition for solid oxide fuel cells // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – Vol. 47, No. 87. – P. 36926–36952.
8. Zakaria Z., Awang Mat Z., Abu Hassan S. H., Boon Kar Y. A review of solid oxide fuel cell component fabrication methods toward lowering temperature // International Journal of Energy Research. – 2020. – Vol. 44, No. 2. – P. 594–611.
9. Lee Y. H., Chang I., Cho G. Y., Park J., Yu W., Tanveer W. H., Cha S. W. Thin film solid oxide fuel cells operating below 600 °C: a review // International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology. – 2018. – Vol. 5. – P. 441–453.

АРАЛЫҚ ТЕМПЕРАТУРАДАҒЫ ҚАТТЫ ОКСИДТІ ОТЫН ЭЛЕМЕНТТЕРІ ҮШІН МАГНЕТРОНДЫ ШАШЫРАТУ ӘДІСІМЕН YSZ ЭЛЕКТРОЛИТІН ӘЗІРЛЕУ ЖӘНЕ ӨНДІРУ

С. Опахай*, К. А. Кутербек, К. Ж. Бекмырза, А. М. Кабышев,
М. М. Кубенова, Ж. С. Зейнулла, Н. К. Айдарбеков

Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

** Байланыс үшін E-mail: serikzhan.opakhai07@gmail.com*

Бұл жұмыста аралық температуралы қатты оксидті отын элементтері (IT-SOFC) үшін реактивті магнетрондық бүрку әдісімен тұрақтандырылған цирконий диоксиді (YSZ) негізіндегі жұқа қабықты электролитті қалыптастыру технологиясы ұсынылған. Алынған жабындар сканерлеуші электрондық микроскопия (SEM), рентгендік фазалық талдау (XRD), вольт-амперлік сипаттамалар (BAC) және электрохимиялық импеданстық спектроскопия (EIS) әдістерімен зерттелді. YSZ қабықшалары тығыз құрылымға, анодтық негізге жоғары адгезияға және (111) бағдарлануымен басым болатын кубтық фазаға ие екені көрсетілді. Кристаллиттердің өлшемі 10–12 нм құрайды. Эксперименттік BAC нәтижелері 600 °C температурада ~0,2 Вт/см²-тан бастап 800 °C температурада ~1,1 Вт/см²-қа дейінгі қуат тығыздығының артуын көрсетеді, ал EIS нәтижелері осы температуралық диапазонда жалпы кедергінің 2,2-ден 0,9 Ом·см²-ге дейін төмендеуін көрсетті. Алынған мәліметтер жұқа қабықты YSZ-электролиттің жоғары иондық өткізгіштігін, термиялық тұрақтылығын және тығыздығын растайды, бұл оны жаңа буындағы энергия үнемдеуші IT-SOFC үшін тиімді етеді.

Түйін сөздер: аралық температуралы қатты оксидті отын элементі (IT-SOFC), YSZ электролиті, магнетрондық бүрку, жұқа қабықты жабындар, иондық өткізгіштік, электрон-сәулелік өңдеу, фазалық талдау, электролит құрылымы, электрохимиялық сипаттамалар.

DEVELOPMENT AND FABRICATION OF A YSZ ELECTROLYTE BY MAGNETRON SPUTTERING FOR INTERMEDIATE-TEMPERATURE SOLID OXIDE FUEL CELLS

S. Opakhai*, K. A. Kuterbekov, K. Zh. Bekmyrza, A. M. Kabyshev,
M. M. Kubenova, Zh. S. Zeinulla, N. K. Aidarbekov

Eurasian National University named after L. N. Gumilyov, Astana, Kazakhstan

** E-mail for contacts: serikzhan.opakhai07@gmail.com*

This work presents the development of a technology for forming a thin-film electrolyte based on yttria-stabilized zirconia (YSZ) using reactive magnetron sputtering for intermediate-temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs). The resulting coatings were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), current–voltage (I–V) measurements, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The fabricated YSZ films exhibited a dense structure, strong adhesion to the anode substrate, and a cubic phase with predominant (111) orientation. The crystallite size was found to be 10–12 nm. Experimental I–V curves showed an increase in peak power density from ~0.2 W/cm² at 600 °C to ~1.1 W/cm² at 800 °C, while EIS results indicated a decrease in total resistance from 2.2 to 0.9 Ω·cm² over the same temperature range. These results confirm the high ionic conductivity, thermal stability, and gas-tightness of the thin-film YSZ electrolyte, highlighting its potential for use in next-generation energy-efficient IT-SOFCs.

Keywords: intermediate-temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC), YSZ electrolyte, magnetron sputtering, thin-film coatings, ionic conductivity, electron beam treatment, phase analysis, electrolyte structure, electrochemical properties.