

Керамічні паливні комірки: час структурної оптимізації

О. Д. Васильєв, В. Ю. Баклан*, М. М. Бричевський,
Є. М. Бродніковський

*Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова, Україна

З нагоди 100-річчя з дня народження видатного вченого — дослідника явища прямого перетворення хімічної енергії палива в електричну енергію і розробника паливних комірок, творця теорії фундаментального поля О. К. Давтяна подається нарис здобутків розробників порошків двооксиду цирконію паливно-комірчаного призначення та застосування електронних променів для виготовлення електролітного шару паливної комірки. Наголошується на важливості врахування всього комплексу властивостей порошків та способу їхньої консолідації при розгляді питання щодо формування властивостей електроліту паливної комірки та його електродів. Показано, що розроблені в Україні порошки двооксиду цирконію, кубічна структура якого стабілізована 10% (мол.) двооксиду скандію та 1% (мол.) двооксиду церію, забезпечують найвищий рівень киснево-йонної провідності, а застосування електронно-променевої технології осадження плівок, крім суттєвого підвищення провідності, — це й щільність, достатню для роботи паливної комірки при 600 °С.

Ключові слова: О. К. Давтян, керамічна паливна комірка, електроліт на основі ZrO_2 , анод $Ni-ZrO_2$.

Вступ

“Критерієм технічного прогресу хазяйства окремої країни є економічне використання сировини і енергії, яке означає найефективніше і найраціональніше використання праці і збільшення її продуктивності. Тому однією з найважливіших проблем нашої промисловості і енергетики є як найкраще використання палива. А одним із важливих хімічної енергії палива — боротьба з хижацьким використанням енергетичних ресурсів країни.

Коефіцієнт корисної дії парової машини навряд чи може бути доведений до 30%, а двигуна внутрішнього згоряння — до 35%. Між тим, термодинамічні розрахунки показують, що корисна енергія, яка може бути отримана у вигляді механічної або електричної енергії — горіння вугілля, становить біля 100% (99,75%)”.*

Таким є початок книги “Проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую” [1] великого вченого Оганеса Карапетовича Давтяна (рис. 1), 100 років з дня народження якого виповнилось 15 квітня цього року.

* Принципово, корисна енергія може перевищити 100% — за рахунок використання тепла зовнішнього середовища.



Рис. 1. О. К. Давтян, 1958 рік.

Давтян О. К. належить до когорти найперших дослідників і розробників паливних комірок (ПК). Його науковому генію належить згадана вже книга, видана в 1947 році, що є першою у світі монографією з паливних комірок та з прямого перетворення хімічної енергії в електричну. В цій роботі він теоретично обгрунтував електрохімічні процеси, які відбуваються в паливних комірках та вперше у світі запропонував технологію виготовлення середньотемпературної паливної комірки — базової складової сучасних електрохімічних генераторів струму. Враження від наведених в книзі слів таке, наче писались вони

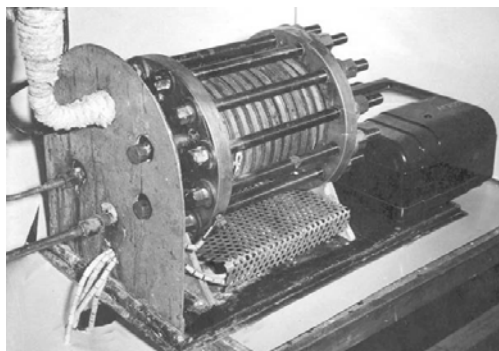
якщо не сьогодні, то вчора, настільки вони є актуальними, що згадуються і “подарунки мирного і екологічно чистого атома”, і Чорнобильська катастрофа, і свіжа трагедія Фукусіми...

Розроблені Давтяном керамічні комірки мають шанс стати основним типом електричних генераторів через їхню надійність та невибагливість до палива. Міністерство енергетики США поставило межу терміну експлуатації ПК 40 тисяч годин, після досягнення якої має розпочатися промислове впровадження цієї технології. Минулого року паливні комірки, виготовлені Дослідним Центром Юліх (FZJ) (Німеччина), подолали 20 тисячний рубіж. Зараз вже є дані про 37 тисяч годин роботи, тобто до кінця цього року рубіж 40 тисяч годин роботи паливними комірками, які працюють при температурі 800 °С, буде подолано. Є й успіхи у полегшенні умов роботи комірок. Створено комірки і відпрацьовано технології їхнього виготовлення для роботи при 600 °С, що, безперечно, суттєво вплине як на операційні можливості нових енергетичних пристроїв, так і на їхню ціну [2].

Для виготовлення паливних комірок (електродів, електроліту) широко використовують порошкові технології. Тут варто згадати про “маси Нернста” [3], з яких одержували “тверді” електроліти для перших твердооксидних паливних комірок. Основою “мас Нернста” є двооксид цирконію, стабілізований 15% двооксиду ітрію. Через високу робочу температуру (вище 1000 °С) такі комірки не змогли забезпечити тривалий термін експлуатації... Тому науковці підбирали інші прийнятні електроліти — лужні, кислотні, розплавлено-карбонатні.

Паливно-комірчані генератори Давтяна сприяли розвитку космічних досліджень як колишнього СРСР, так і США, які визнають пріоритет Давтяна. Неймовірно сприймаються зараз спогади про те, що, вже працюючи в Одеському університеті ім. І. І. Мечникова, О. К. Давтян отримав американський журнал з фото трактора, який “працює на комірках Давтяна”. Це у подальшому послужило поштовхом у розгортанні і прискоренні робіт з паливно-комірчаної тематики в СРСР і Україні, зокрема. В Одеській Проблемній науково-дослідній лабораторії паливних комірок ще за часів О. К. Давтяна були створені різноманітні генератори потужністю від 100 Вт до 5 кВт (рис. 2), а вже пізніше, коли великий вчений змушений був залишити Одеський університет, також дитячий паливно-комірчаний автомобіль, автомобіль з паливно-комірчанам двигу-

Рис. 2. Однокіловатна воднево-киснева батарея паливних елементів, створена у 1964 році. Експонат Музею паливних комірок при ОНУ ім. І. І. Мечникова.



ном на основі промислового автомобіля в Черкасах та паливно-комірчаній мопед на Львівському мотозаводі [4, 5].

Основні досягнення О. К. Давтяна стосуються, перш за все, електродів паливних комірок з рідкими електролітами, які надзвичайно агресивні до них. Це гарячі луги та розплавлені солі. Давтянова знахідка — суміш “відпалений Na_2CO_3 + 27% монацитного піску + 20% WO_3 + 10% натрієвого скла” вважається вдалою. Можна дійти висновку, що, використовуючи цю суміш, авторові вдалося вирішити проблему і електроліту і аноду паливної комірки на розплавлених карбонатах одночасно. Після термічної обробки з суміші утворювався остов зі стійких оксидів CeO_2 , La_2O_3 та ThO_2 , який був просотаний електролітом з карбонату Na_2CO_3 з домішками PO_4 , NaO та SiO_3 . Про ці роботи О. К. Давтяна стало відомо лише останнім часом, оскільки вони були зосереджені виключно у космічній та військовій галузях, що робило їх закритими.

Вірогідно, “успіхи мирного атому” поклали край розвиткові паливно-комірчаній генерації електрики на початку 80-х років минулого століття... Відродилися паливні комірки в Україні лише на початку нового тисячоліття в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, коли у світі почалося їхнє впровадження в широке цивільне життя. Це фактично співпало з тим часом, коли стало зрозуміло, що у паливно-комірчаній галузі настав час для матеріалознавців. Паливні комірки, як фізичне явище, потребували знань щодо будови і поведінки матеріалів з тим, щоб оптимізувати не тільки їхню будову та властивості, але й значно здешевити їх.

В даній роботі подається короткий огляд робіт, виконаних в Україні, щодо створення керамічних паливних комірок. Більшість результатів була отримана в ПІМ, але вони були б неможливими без співпраці з Українським хіміко-технологічним університетом, де були розроблені порошки двооксиду цирконію як основної речовини сучасних паливних комірок, Фізико-механічним інститутом та Інститутом фізичної хімії НАН України, де були виконані відповідні дослідження щодо механічної поведінки анодів як основи механічної стабільності комірок в різних середовищах і при різних навантаженнях та каталітичній активності складових аноду в реакціях окиснення водню та метану. Спільно з Донецьким фізико-технічним інститутом НАН України досліджено особливості спікання порошків двооксиду цирконію та формування структури і механічної поведінки їхніх твердих (керамічних) електролітів.

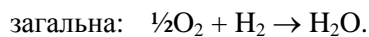
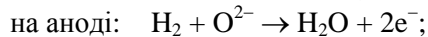
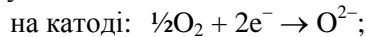
Огляд складається з трьох частин, в яких описуються властивості розроблених в Україні порошків двооксиду цирконію паливно-комірчаного призначення, формування з них електролітів, їхня механічна

поведінка і киснево-йонна провідність, що визначає робочу температуру комірки, та Ni—ZrO₂ анодів, які зумовлюють механічну і електрохімічну стабільність всієї комірки.

Керамічні паливні комірки є шаруватим макрокомполімером, який складається з шарів різної товщини і призначення. Він приваблює розробників своєю відносною простотою. Може бути декілька схем його побудови в залежності від того, яка складова комірки є її носієм: шар електроліту чи один з електродів, анод чи катод. Через проблему внутрішнього опору джерела струму мінімальна і максимальна товщини електроліту обмежуються його провідністю і механічною міцністю. Тому, коли комірка будується на електроліті, його товщина не може бути меншою за сотню мікрон, оскільки двооксид цирконію кубічної будови є порівняно слабким матеріалом; його міцність становить не більше 400 МПа. Робоча температура такої комірки не може бути низькою. Зазвичай, вона становить ~1000 °С. Коли комірка будується на електроді, тоді електролітна плівка може опертися на товстий шар електродного матеріалу, який і буде нести на собі всю комірку. Шар електроліту в такому композиті може не перевищувати 10 мкм, через що робоча температура комірки може бути значно знижена — до 600 °С.

Комірка, побудована на аноді, зазнала найбільшої вдачі і популярності. В цій комірці механічним носієм, або підкладкою, є порівняно товстий, від сотень мікрметрів до ~2 мм (в залежності від технології), поруватий кермет Ni—ZrO₂ (рис. 3). На цю підкладку наносять щільний шар електроліту товщиною до 10 мкм, на нього — другий, також досить тонкий, до 20—30 мкм, але поруватий, шар катодного механічно слабкого матеріалу, через який має постачатися кисень, йони якого і є носіями електричного заряду. Паливо постачається до електроліту через анодний електрод, в якому на межах розділу між трьома фазами — Ni—ZrO₂—пора — відбувається основна паливно-комірчана подія — реакція окиснення складових палива. Результатом реакцій окиснення, крім утворення нових речовин, води або двооксиду вуглецю, і є електрика та тепло, як видно з наведених далі хімічних формул.

У найпростішому випадку, коли паливом є водень, такими реакціями будуть:



Потоки йонів через електроліт і електронів через зовнішню мережу мають бути збалансованими. Загальним результатом цих реакцій є вода та електрична енергія, яка може бути спожита у зовнішній мережі.

Катодний електрод знаходиться постійно у окисному середовищі. Його зазвичай виготовляють з електронно-провідного керамічного матеріалу перовскитної будови на основі оксиду лантану у суміші з двооксидом цирконію. Анодний електрод, який частіше за все є Ni—ZrO₂



Рис. 3. Схема роботи керамічної паливної комірки, побудованої на аноді.

кермет за своїм складом, працює у відновній атмосфері, хоч при аваріях чи інших ситуаціях до нього може попадати й кисень, до того ж при високій температурі.

Таким чином, основною складовою усіх трьох частин паливної комірки є двооксид цирконію. Саме він визначає її електрохімічні і механічні властивості і стабільність у часі, вимоги до якої надзвичайно високі. Комірка, як керамічний виріб, має працювати впродовж не менше 5 років при температурах, не нижчих за 600 °С, витримуючи швидкі зупинки з неминучими раптовими змінами не тільки температури, а й типу газового середовища, коли на анод, де зазвичай має бути відновна атмосфера, може попасти повітря.

Керамічна паливна комірка, як і більшість керамічних виробів, є надзвичайно вимогливою до властивостей порошків, з яких вона виготовляється. Далі дослідимо властивості порошків двооксиду цирконію, які є основою не тільки електроліту, а й аноду. Важливо зазначити, що українські порошки виготовлено на промисловому підприємстві — Вільногірському гірничо-металургійному комбінаті (ВДГМК), вони мають технічну чистоту.

Порошки двооксиду цирконію

Класичним матеріалом для електроліту керамічної паливної комірки вже понад 100 років є двооксид цирконію у суміші з двооксидом ітрію. Як вже згадувалось, це було винайдено В. Нернстом, який додавав 15% двооксиду ітрію до двооксиду цирконію, з якого він виготовляв нитки розжарювання своїх електричних ламп, а потім вже застосував його й для “твердооксидної” паливної комірки [3]. Пізніше було встановлено, що така домішка стабілізує кубічну структуру двооксиду цирконію. Це й забезпечує йому високу і стабільну провідність як високотемпературного кисневого провідника, яким є твердий електроліт комірки. Втім практичне використання цього, без перебільшення, видатного електроліту, “який має виняткову провідність”, виявилось не зовсім вдалим. Давтян, посилаючись на роботи Баура (Baue) 1937—1939 років, свідчив, що суміш Нернста “важко використовувати, тому що вихідні речовини є надзвичайно дорогими і, що є головним, через об’ємну поляризацію суміш стає непридатною.... Одночасно матеріал має мати відповідні керамічні властивості і хімічну сталість” [1].

З часів Нернста і Баура накопичено значний досвід щодо провідності двооксиду цирконію, природи носіїв заряду в ньому, впливу домішок, кристалічної структури, розміру зерна в полікристалі, температури, парціального тиску кисню тощо. Головне, що було досягнене, — людство навчилось, використовуючи свої знання щодо фізики і хімії паливно-комірчаного явища, виготовляти перетворювачі хімічної енергії в електричний і тепловий її різновид, які зараз виглядають як шаруваті макрокомпозити пласкої або трубчастої конструкції.

Основним чинником, який суттєво впливає на йонно-кисневу провідність, є хімічний склад домішок, що стабілізує кубічну структуру двооксиду цирконію. Встановлено, що на даний час перспективним є склад $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$, в якому кубічна структура стабілізується 10% (мол.) Sc_2O_3 та 1% (мол.) CeO_2 . Саме такий склад забезпечує двооксидові

цирконію сталість структури і високу провідність та стабільність у часі [6, 7]. Високий рівень провідності двооксиду цирконію, стабілізованого двооксидом скандію, пояснюється тим, що йонний радіус Sc^{3+} (0,083—0,087 нм) є досить близьким до розміру йону Zr^{4+} (0,082—0,084 нм) [8, 9]. Вважається, що саме близькість йонних радіусів є головною причиною високої провідності двооксиду цирконію, стабілізованого скандієм, у порівнянні, наприклад, з широко поширеним стабілізатором, яким є ітрій, йонний радіус якого Y^{3+} є значно більшим — 0,097—0,104 нм [10, 11]. Двооксид церію в електроліті 10Sc1CeSZ є запобіжником утворення в ньому високотемпературної метастабільної t' -фази, яку можуть виконувати також оксиди алюмінію та титану [7]. Мікроструктура, перш за все розмір зерна, також суттєво впливає на іонну провідність в основному через стан меж зерен, наявність на них домішок, перш за все кремнію. Зменшення розміру зерна веде до збільшення міжзеренної поверхні, через що вона очищується через відповідний перерозподіл міжзеренних домішок. Провідність тонкоплівкового електроліту змінюється на декілька порядків при наближенні розміру зерна до нанорозмірного [11, 12].

Керамічні паливні комірки, як і всі керамічні матеріали, виготовляються з порошків за допомогою різноманітних керамічних технологій, які базуються на спіканні порошків або на перенесенні речовини з їхніх керамічних заготовок через парову фазу за допомогою, наприклад, електронно-променевого розпорошення та осадження.

Порошок двооксиду цирконію виготовляли спільним осадженням порошків з водних розчинів. Порошок Укр був одержаний на Вільногірському гірничо-металургійному комбінаті у значній кількості. Вільногірський комбінат був у минулому одним із провідних постачальників порошків двооксиду цирконію на світовому ринку, тому важливо було порівняти його нову продукцію з його комерційними аналогами, які виготовляються відомими фірмами “Praxair” (США) та “Daichi Kigenso Kagaku Kogyo” (DКKK) (Японія).

Морфологію порошків вивчали методами просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ, JEM 100СХІІ, JEOL, Японія). Фазовий склад був досліджений за допомогою дифракції Х-променів (ДХП, ДРОН, Буревісник, РФ), розподіл агломератів порошку за розмірами визначали методами лазерної гранулометрії, а питому поверхню — методом ВЕТ, склад порошків — хімічним способом в лабораторії ВДГМК. Особливості розподілу домішок по структурі порошку були вивчені за допомогою мас-спектроскопії вторинних йонів SIMS (монопольний мас-спектрометр MS-7201) в Інституті каталізу РАН.

Встановлено [13—15], що твердий розчин двооксиду цирконію, стабілізованого двооксидами скандію та церію, за даними Х-променевого аналізу, має кубічну структуру. Напівширина дифракційних піків збільшується у такій послідовності: Укр, DКKK, Praxair, разом зі зростанням розмірів їхніх первинних частинок: 20—50; 100—200 і 100—300 нм відповідно (рис. 4). Площа питомої поверхні порошків змінюється у тій же послідовності: 48,28 — 11,61 — 4,98 м²/г. Гранулометричний аналіз свідчить, що розмір агломератів становить 2,4 мкм у порошку Укр, <1 мкм — у порошку DКKK і 18,1 мкм — у порошку Praxair.

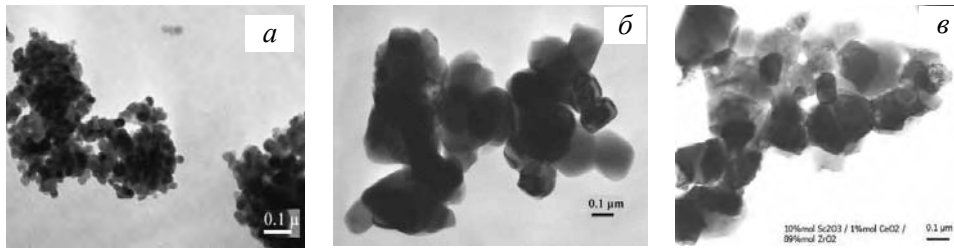


Рис. 4. Структура порошоків 10Sc1CeSZ виробництва Укр (а), ДККК (б) та Praxair (в) (ПЕМ) [11—13].

Щодо якісної властивості “жорсткості” агломератів порошки можуть бути так поранжовані: ДККК — м’які, Praxair — жорсткі, Укр займають середнє між ними положення. Ця властивість порошоків стає особливо помітною при застосуванні до них холодного ізостатичного пресування і подальшого спікання.

Щодо вмісту домішок в порошках, то найчистішим є порошок ДККК, в якому вміст домішок становить тисячні долі відсотка. Вміст домішок в порошках Укр та Praxair є приблизно однаковим. Він складає соті долі відсотка: 0,025% (мас.) Al_2O_3 та 0,020% (мас.) MgO в Укр та 0,14% (мас.) TiO_2 в Praxair; $\sim 0,05\%$ (мас.) SiO_2 для обох порошоків; майже однакова кількість K , Na , Ca , Fe присутня також в обох порошках. Але існує розподіл домішок по агломерату: поверхня порошку Укр збіднена на Sc і Si ; поверхня порошку ДККК збагачена Sc і Al ; поверхня порошку Praxair збагачена Sc і Si [15].

Тверді електроліти 10Sc1CeSZ

Зразки кераміки виготовляли двома методами: одновісним пресуванням (ОП) — для отримання тонких дискових зразків і холодним ізостатичним пресуванням (ХІП) — для отримання прямокутних балочок. Зразки у вигляді дисків діаметром 15 мм і товщиною 2 мм були скомпактовані одновісним тиском 30 МПа і спечені при різних температурах в інтервалі 1250—1500 °С при швидкості нагріву 200 град/год та ізотермічній витримці 1,5 год. Балочки розміром 4x4x40 мм³ були спресовані тиском ХІП 20—80 МПа і спечені при температурі 1550 °С впродовж 1,5 год при тій же швидкості нагріву.

Спікали зразки в лабораторній печі VMK 1600, Linn High Therm (Німеччина) в атмосфері повітря. Щільність зразків визначали методом гідростатичного зважування. Поверхню балочок полірували алмазним абразивом для подальшого випробування їх на триточковий згин при кімнатній температурі. Дископодібні зразки випробували на двовісний згин без попередньої підготовки їхніх поверхонь.

Будову кераміки та мікромеханізми її руйнування досліджували на скануючому електронному мікроскопі (СЕМ, Superprobe-733, JEOL, Японія). Провідність зразків у повітрі була виміряна за допомогою приладу Solartron 1260 при постійному струмі в інтервалі температур 250—850 °С. Для утворення контактів використовували платинову пасту. Зразки з нанесеною пастою відпалювали при температурі 900 °С впродовж 1 год.

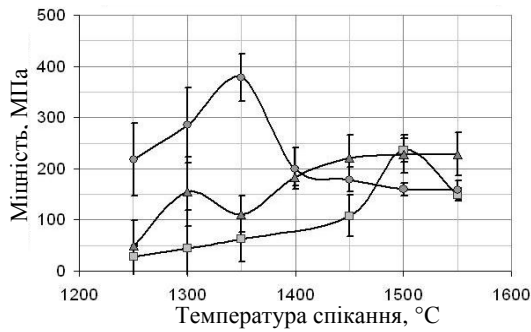


Рис. 5. Залежність двовісної міцності керамік Укр (■), DKKK (●) та Прахаіг (▲) від температури спікання [12—15].

Слід зазначити, що досліджені порошки кераміки $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$, попри їхню формальну однаковість за своєю хімічною формулою, суттєво

відрізняються між собою за своєю здатністю до спікання будучи сформованими як при однобічному, так і при ізостатичному пресуванні [13—15].

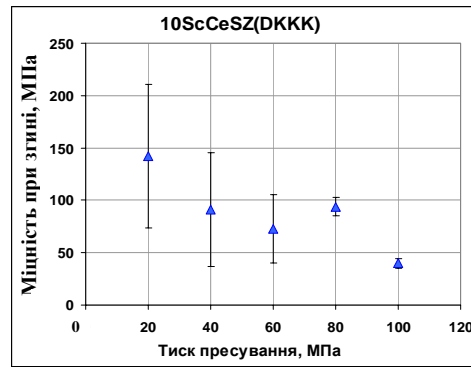
На рис. 5 наведено дані впливу температури спікання на міцність зразків, спресованих однобічно. Видно, що міцність кераміки Укр (ОП) не перевищує 250 МПа, хоча мікромеханізмом руйнування зразків її є відкол в усьому інтервалі досліджених температур спікання. При температурі спікання 1450 °C утворюється міцний поруватий остов, в якому зерна руйнуються за відкольним механізмом, що свідчить про високу адгезію між частинками та їхніми агломератами. Порівняно невисока міцність зразків кераміки Укр (ОП) пояснюється, перш за все, її високою поруватістю. При подальшому підвищенні температури міцність зразків Укр (ОП), як і DKKK, суттєво зменшується.

Однобічно спресований порошок DKKK добре спікається і вже при температурі ~1350 °C забезпечує зразкам міцність ~375 МПа при двовісному згині, що є добрим показником для кераміки з двооксиду цирконію кубічної структури. Фрактографічний аналіз свідчить, що такий високий рівень міцності при відкольному мікромеханізмі руйнування зумовлений наявністю в зернах кераміки DKKK (ОП) нерозчинених внутрішніх меж, як залишків меж первинних агломератів. Втім подальше зростання температури спікання, яке, вірогідно, сприяє вдосконаленню структури зерен і їхньому ростові, призводить до значного зниження міцності до 180 МПа. Дійсно, у зразкові, спеченому при температурі 1450 °C, субзеренна структура практично не спостерігається. Розмір зерен при цьому зростає і сягає 5 мкм при температурі 1550 °C. Відкольний механізм руйнування є доказом високої адгезії між зернами, а відсутність фрагментації поверхні самого відколу тріщинами мікророзтріскування свідчить про досконалість внутрішньої будови тіла зерна.

На відміну від кераміки, виготовленої з порошоків Укр і DKKK, кераміка Прахаіг (ОП) руйнується міжзеренно практично в усьому дослідженому інтервалі температур спікання. Температура спікання впливає на її механічну поведінку таким чином: міжзеренне руйнування спостерігаємо до температури спікання 1350 °C, відкольне руйнування — при 1450 °C, міжзеренне руйнування — після 1500 °C. Міцність сягає свого максимуму 220 МПа при температурі спікання 1450 °C, який не змінюється при подальшому збільшенні температури.

Аналіз зеренної структури ОП кераміки, спеченої в інтервалі температур 1250—1550 °C, показав різницю і в рості зерен [15]. Помітно, що в кераміці Прахаіг розмір зерен з підвищенням температури спікання

Рис. 6. Залежність міцності при трьохточковому згині від тиску ХПП порошоків DKKK, які були спечені при 1500 °С [13—15].



зростає найбільше, збільшуючись з 0,25 до 4 мкм. Зерно в кераміці DKCC зростає з 0,25 до 3 мкм, а кераміка Укр відзначається найменшим ростом розміру зерна. Розмір зерна кераміки Укр, спеченої при температурі 1550 °С протягом 1,5 год, сягає лише 0,8—1,8 мкм, хоча слід зазначити, що ця кераміка є найпоруватішою серед досліджених.

Вивчення впливу тиску при холодному ізостатичному пресуванні порошоків на механічну поведінку виготовленої з них кераміки також показує значну зміну властивостей порошку. Тут лише відзначимо, що визначити оптимальний тиск ХПП, який би забезпечував найкращі щільність і міцність кераміки, не вдалося через потребу виготовлення великої кількості зразків, що не входило в завдання цього дослідження.

Нами виявлено явище негативного впливу тиску попереднього ХПП порошку на міцність кераміки DKCC (рис. 6). Видно, що міцність значно зменшується з 150 МПа при тиску пресування 20 МПа до 10—20 МПа при тиску пресування 100 МПа. Ця тенденція не виявлена для керамік Укр та Pgaair, для яких міцність складала 150—170 МПа для усього інтервалу досліджених тисків ХПП.

Фрактографічний аналіз зразків свідчить, що попередній перед спіканням тиск ХПП, яке здійснюється при кімнатній температурі, суттєво впливає на розмір зерен та пор кераміки DKCC. Із підвищенням тиску попереднього пресування з 20 до 80 МПа розмір зерен зростає в деяких випадках майже на порядок — з 3 до 25 мкм (рис. 7, а). Також збільшується розмір та змінюється морфологія пор, які розташовані головним чином поміж зерен. При тисковій пресуванні 20 МПа пори за своєю формою близькі в основному до сфер діаметром 0,5—2 мкм. Зі зростанням тиску їх розмір катастрофічно збільшується (до декількох десятків мікрометрів) і, головне, вони набувають гострокутної форми, що разом із суттєвим ростом зерен може пояснити різке зменшення міцності кераміки, виготовленої з порошку DKCC. Вона падає нижче 50 МПа при тисковій пресуванні 100 МПа (рис. 6). Втім адгезія між зернами є високою, про що свідчить відкольний механізм руйнування, а міжзеренне руйнування є нечастим. Трищиностійкість кераміки DKCC (ХПП) при цьому складає 0,7—1,2 МПа·м^{1/2} [13, 14].

Кераміка DKCC (ОП), як вже згадувалось, сягає максимальної міцності приблизно 375 МПа при температурі спікання 1350—1400 °С (рис. 5). Зростання температури спікання призводить до значного зниження рівня міцності до 150—180 МПа, проте вона все рівно є вищою в 4—5 разів, ніж у кераміки DKCC (ХПП).

Для кераміки Укр вплив тиску ХПП в інтервалі 20—100 МПа на міцність при згині, величина якої становить 200—220 МПа, потребує детальнішого вивчення. Помічено, що щільність кераміки з підвищенням

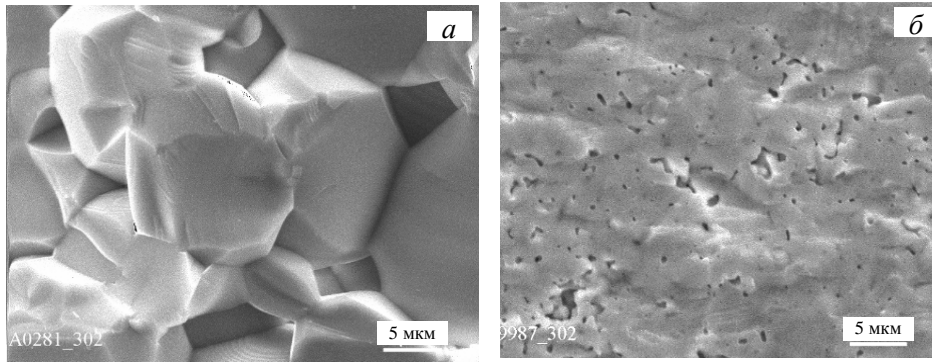


Рис. 7. Поверхні руйнування зразків кераміки, виготовленої з порошків DKKK (а) і Ukr (б), скомпактованих при 80 МПа ХІП і спечених при 1550 °С, (СЕМ) [13—15].

тиску дещо зростає, проте структурні зміни, окрім, можливо, зменшення поруватості, чітко не прослідковуються. Механізмом руйнування кераміки Ukr є внутрішньозеренний відкол, при цьому межі зерен, які є перешкодами руху тріщини і могли би викликати мікророзтріскування, практично є непомітними (рис. 7, б). Слід відмітити, що в кераміці Ukr відсутні гострокутні пори, які є у кераміці DKKK, що й може бути причиною досить високої міцності. Тріщиностійкість кераміки Ukr (ХІП) сягає 1,2—1,7 МПа·м^{1/2}, що є найкращим результатом серед досліджених у даній роботі керамік 10Sc1CeSZ.

Електричну провідність масивних зразків електролітів, виготовлених з порошків Ukr та DKKK, вимірювали в декількох лабораторіях, таких як університет Святого Андрія (USTAN) в Шотландії (Об'єднане Королівство), університет штату Коннектикут (UConn) та Лабораторія Oak Ridge (США) тощо. На рис. 8 наведено залежності короточасної загальної електропровідності електроліту 10Sc1CeSZ, виготовленого із співсаджених порошків Ukr та DKKK, від температури. Видно, що в усьому дослідженому інтервалі температур (250—850 °С) електроліт, зроблений з порошку Ukr, має майже на порядок вищу загальну електричну провідність. Залежності на рис. 8 подібні: обидві складаються з двох однакових за нахилом експонент, низько- та високотемпературної. Це може свідчити про те, що провідність обох електролітів має близьку хімічну природу, а різниця в абсолютній величині її викликана, вірогідно, розміром зерна в кожному електроліті та тим, що електроліт Ukr виготовлено зі значно дрібнішого, нанорозмірного (20—50 нм) порошку. Важливим чинником, який сприяє провідності, є наявність відповідних домішок, а саме алюмінію. Відомо, що невелика кількість оксиду алюмінію помітно покращує провідність цирконієвих електролітів [16], що, вочевидь, стосується і електроліту Ukr.

Встановлено, що електрична провідність електроліту 10Sc1CeSZ суттєво залежить від температури спікання. Причому залежність провідності від температури спікання як корелює з механічною поведінкою у випадку електроліту Praxair, так і не корелює з нею для керамік Ukr та DKKK [17]. Характерно, що така кореляція спостерігається в кераміці, схильній до міжзеренного руйнування, в якій,

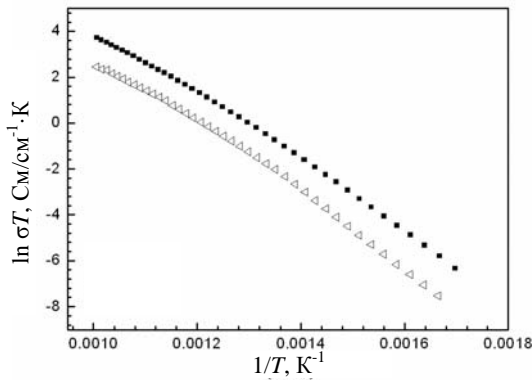


Рис. 8. Залежність загальної електропровідності керамічних електролітів 10Sc1CeSZ виробництва Укр (■) та DKKK (Δ) від температури. Дані отримані у співпраці з університетом Святого Андрія (USTAN) (Шотландія) [14, 15].

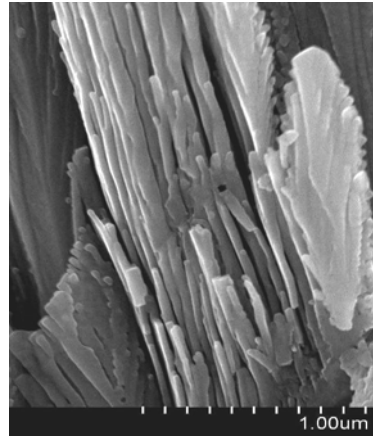


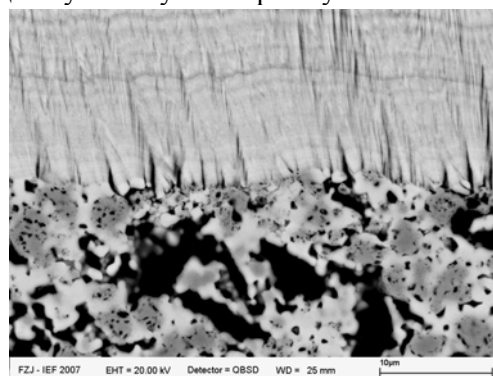
Рис. 9. Злам (СЕМ) 10Sc1CeSZ EB-PVD плівки. Дані отримані у співпраці з Варшавською політехнікою (WUT).

межі зерен мають специфічні сегрегації, як, наприклад, для порошку Praxair, що має домішки титану та кремнію.

Відмінністю пліткових електролітів, використання яких є генеральним напрямком розвитку керамічних паливних комірок, є, перш за все, розмір їхніх структурних складових. Застосовуючи електронно-променеове осадження, технологія якого в Україні добре розвинена Б. О. Мовчаном [18], можна створити стовпчасту (ниткову) структуру діаметром 20—50 нм (рис. 9). Особливістю таких плівок є також їхня шаруватість (рис. 10) та надзвичайно висока адгезія до підкладки, що особливо є корисним щодо забезпечення високої провідності між електролітом та електродами паливної комірки. Плівки не відшаровуються навіть при індентуванні їхніх меж поділу з підкладкою.

Для застосування порівняно низької робочої температури (600 °С) електролітна плівка, нанесена на високопорувату (більше 30%) підкладку, має бути не більше 10 мкм за товщиною. Електроліт має бути щільним, щоб не було прямого проходження через нього газу. Були сумніви щодо щільності плівок, які можна осадити за допомогою електронного променя на поруватій підкладці NiO—ZrO₂. Виявилось, що це завдання може бути успішно вирішене. Використовуючи анодний композит NiO—ZrO₂ як підкладку, вдається осадити щільну плівку електроліту 10Sc1CeSZ, яка після відновлення аноду, тобто перетворення композита NiO—ZrO₂ в кермет Ni—ZrO₂, обмежує натікання гелію не більше 10⁻⁰⁴ мбар·л·см⁻²·с⁻¹. Це забезпечує

Рис. 10. Поперечний шліф (СЕМ) 10Sc1CeSZ EB-PVD плівки, осадженої на поруватий композит NiO—ZrO₂.



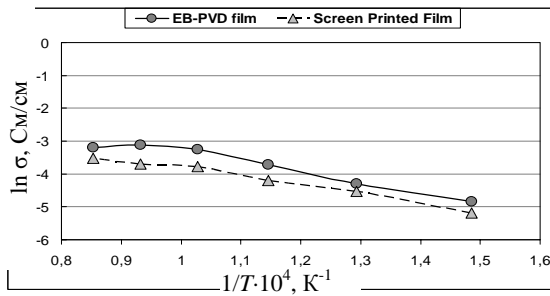


Рис. 11. Загальна провідність плівок електроліту 10Sc1CeSZ, нанесених методами EB-PVD (●) та трафаретним друком (screen printing) (Δ) на відновлений анод Ni—8YSZ [17].

високі вимоги щодо щільності електроліту, які визначені лідером у створенні і впровадженні плоских керамічних паливних комірок, побудованих на аноді, Дослідним Центром FZJ (Німеччина) [19].

Порівняльне дослідження температурної залежності електричної провідності електролітних плівок 10Sc1CeSZ, осаджених на поруватий композит NiO—ZrO₂ трафаретним друком і електронно-променевим способом, свідчить, що електронно-променева плівка має у 5—7 разів кращу провідність (рис. 11) [19]. Пояснити таку значну різницю у провідності при однаковому розмірі структурної складової, вірогідно, можна як наявністю направленої стовбчастої структури плівки, що скорочує шлях руху йонів кисню, так і більш дефектними межами між стовпчиками плівки [20].

Паливні комірки з щільними електролітними плівками, осадженими з порошку Укр 10Sc1CeSZ за допомогою електронного променя на аноди, виготовлені Дослідним Центром Юліх (FZJ) (Німеччина) та Енергетичним Центром Нідерландів (ECN), мали питомий опір (ASR) 0,65—0,70 Ом·см² при 600 °С.

Аноди Ni—ZrO₂

Анод керамічної паливної комірки є її основою, і механічною, оскільки саме на аноді будується і тримається вся комірка, і електрохімічною, оскільки в ньому відбуваються головні реакції комірки — розщеплення молекул палива і окиснення його складових. Для цього анод має бути високопоруватим, щоб по зв'язаних каналах пор могли рухатися молекули палива та продукти реакцій — водяна пара та двооксид вуглецю. Тверда фаза, у свою чергу, має складатися з керамічної (двооксид цирконію) і металеві (нікель). На границях трьох фаз (пори, ZrO₂ і Ni) кермету Ni—ZrO₂ і відбувається розщеплення молекул палива і поєднання йонів кисню, які потім рухаються по двооксиду цирконію, з йонами водню та вуглецю, що утворюються на поверхні твердої фази з молекул палива, котрі надходять до неї по порах. Електрони та частково тепло реакцій виводяться у зовнішню мережу по металевій, нікелевій фазі. Продукти реакції (H₂O і CO₂) виводяться по порах назовні. Уся низка процесів відбувається при температурі, не нижчій за 600 °С. Слід зазначити, що анод, як кермет Ni—ZrO₂, має бути стійким не тільки до змін температури, а й до зміни газового середовища в його порових каналах, до переходів з відновного середовища, яке є основним, робочим, до окисного, що може трапитися, наприклад, при непередбачених і неконтрольованих зупинках чи аваріях.

Традиційно кермет Ni—ZrO₂ виготовляється за керамічними технологіями: спочатку як композит NiO—ZrO₂, який у подальшому

перетворюють у кермет Ni—ZrO_2 через відновлення Ni . Виявилось, що властивості аноду, який одержують за такою схемою, визначаються в основному властивостями порошку двооксиду цирконію. Наприклад, аноду, призначеному для споживання водню, більш прийнятний двооксид цирконію, стабілізований оксидом ітрію. Двооксид цирконію, стабілізований скандієм, більше пасує для споживання вуглеводнів.

Дослідження порошоків $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$ різного виробництва, які відрізняються, перш за все, властивостями їхніх агломератів, показує, що найкращим для формування поруватого композита NiO—ZrO_2 є порошок, який складається, за умовною якісною термінологією, з напівтвердих чи напівм'яких агломератів, що, у свою чергу, складаються з нанорозмірних (20—50 нм) частинок. Така структура є типовою для порошку $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$ Укр. З неагломерованого порошку $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$ DKKK, який найбільше підходить для виготовлення кераміки конструкційного низькотемпературного призначення, у вихідному стані неможливо виготовити якісний поруватий композит NiO—ZrO_2 через формування неоднорідної структури. Порошок з жорсткими агломератами пластинчастої форми, що є характерними для порошку $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$ Praxair, також не може бути використаним в анодах NiO—ZrO_2 , в яких введення NiO сприяє навіть ущільненню композита при суттєвому зниженні його міцності. Вірогідно, таку поведінку зумовлює й його хімічний склад, який має порівняно високу кількість TiO_2 — 0,14% (мас.).

Практика виготовлення композитів NiO—ZrO_2 , які після відновлення можуть бути використані як підкладка повної керамічної комірки, свідчить, що міцність при згині таких композитів має бути не меншою за 100 МПа.

Перетворення композитів NiO—ZrO_2 в кермети Ni—ZrO_2 веде до значного погіршення міцності такої підкладки, яка має нести на собі всю комірку тривалий час. Причиною цього явища є зменшення твердої речовини в об'ємі, збільшення загальної поруватості при перетворенні NiO в Ni , порушення суцільності контактів між частинками композита та дифузія Ni в двооксид цирконію. Дослідження впливу відновного середовища і циклювання відновлення—окиснення на будову та властивості кермету Ni—ZrO_2 дозволило знайти режим, при якому міцність кермету не тільки не погіршується, а й покращується в порівнянні з вихідним станом [21]. Будова аноду після декількох циклів відновлення—окиснення

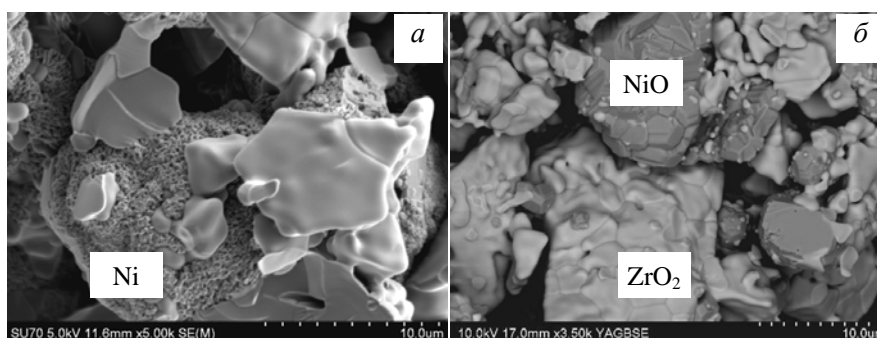


Рис. 12. Будова відновленого (а) і вихідного (б) композита NiO—ZrO_2 : а, б — зображення у вторинних та первинних електронах відповідно (СЕМ). Дані отримано у співпраці з Варшавською політехнікою (WUT).

показана на рис. 12, а. Видно, що покращення міцності і провідності відбувається, вірогідно, за рахунок “розпухання” Ni-фази, яка не тільки ефективно зростає в об’ємі, а й суттєво збільшує свою поверхню, що особливо помітно при порівнянні відновленого зразка з невідновленим (рис. 12, б).

Висновки

У світі вже розроблено керамічні паливні комірки, які вважаються зараз найкращим типом комірок з точки зору як їхньої ефективності, невибагливості до палива, так і надійності — вони вже зараз здатні працювати (використовуючи водень) не менше 30 тисяч годин при температурі 800 °С. В Німеччині, Данії, Об’єднаному Королівстві, Фінляндії, Нідерландах, США, Японії вже започаткована промисловість з виробництва як самих паливних комірок, так і генераторів на їхній основі різноманітної потужності від міліват до сотень кіловат, пристосованих для споживання різного палива, від чистого водню до газифікованого вугілля.

Керамічні паливні комірки знаходяться на етапі їхньої структурної оптимізації, і матеріалознавці мають зробити свій визначальний внесок в покращення властивостей і здешевлення новітньої енергетичної технології, яка має можливість суттєво зменшити споживання енергетичних ресурсів та покращити стан довкілля.

В Україні відновлено дослідження і розробку паливних комірок, які зосереджено в основному в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України. В інституті започатковано дослідницько-технологічну дільницю, яка у співпраці з фахівцями інших установ НАН України — Фізико-механічного інституту ім. Г. В. Карпенка, Інституту фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського, Донецького фізико-технічного інституту ім. О. О. Галкіна, Інституту проблем міцності ім. Г. С. Писаренка та Українського державного хіміко-технологічного університету, розробляє вихідні матеріали і виконує практично повний цикл досліджень матеріалів і на основі новітніх технологічних рішень створює та випробує низькотемпературні цирконієво-керамічні паливні комірки.

При порівняльних дослідженнях встановлено, що цирконієво-керамічний електроліт 10Sc1CeSZ, розроблений українськими авторами і виготовлений на Вільногірському гірничо-металургійному комбінаті з української сировини, має майже на порядок кращу провідність, ніж виготовлений з його комерційного аналогу — ДККК (Японія), при вивченні впливу як температури, так і парціального тиску кисню.

Відпрацьовано режими осадження щільних плівок електроліту 10Sc1CeSZ на поруваті аноди NiO—ZrO₂ паливних комірок за допомогою електронних променів (ЕВ-PVD), які мають у 5—6 разів кращу провідність, ніж нанесені традиційним методом трафаретного друку.

Паливні комірки на основі анодів, виготовлені Дослідним Центром Юліх (FZJ) у Німеччині та Енергетичним Центром Нідерландів (ECN) з щільними електролітними плівками (ЕВ-PVD) з українського порошку 10Sc1CeSZ мають питомий опір (ASR) 0,65—0,70 Ом·см² при 600 °С і натікання гелію не більше 10⁻⁰⁴ мбар·л·см⁻²·с⁻¹.

Автори вдячні НАН України за підтримку роботи в рамках тем за напрямком “Розроблення та оптимізація матеріалів для цирконієво-керамічних паливних комірок” та міжнародним організаціям: НАТО Програмі “Наука для миру”, проект № 980878 “Solid oxide fuel cells for energy security” та Європейській рамковій програмі FP6, проект SOFC600 “Demonstration of SOFC stack technology for operation at 600 °C”, № 020089.

Автори також вдячні колегам з Інституту проблем матеріалознавства НАН України кандидатам фізико-математичних наук М. Д. Безі, А. В. Котко, Л. Ф. Дубиківському та провідному інженеру Є. Г. Прищепі за виконання X-променевиx і електронно-мікроскопічних досліджень та нанесення електронно-променевиx плівок і вимірювання їхньої провідності; з Фізико-механічного інституту НАН України — доктору технічних наук О. П. Осташу, кандидату технічних наук Б. Д. Василіву та аспірантці В. Я. Подгурській — за виконання досліджень щодо поведінки анодів у різних середовищах; аспіранту В. І. Чедрику з Інституту фізичної хімії НАН України — за вивчення каталітичної активності анодів та доктору Д. М. Андрейчику з Варшавської політехніки WUT (Польща) — за електронно-мікроскопічні дослідження.

1. *Давтян О. К.* Проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую. — М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1947. — 145 с.
2. *Бродніковський Є. М., Васильєв О. Д., Ушкалов Л. М. та інші.* Керамічна паливна комірка на металокерамічній основі // *Фундаментальні проблеми водневої енергетики.* — К.: KIM, 2010. — С. 425—447.
3. *Fuel Cell Technology Handbook* / Ed. G. Hoogers. — CRC Press, USA, 2003. — 332 p.
4. *Baklan V. Yu., Uminsky M. V., Kolesnikova I. P.* The state of fuel cells and its development in Ukraine: Proc. NATO ARV “Fuel Cell Technologies”, Yune 06—10, 2004, Kyiv. — P. 89.
5. *Baklan V. Yu., Uminsky M. V., Kolesnikova I. P.* The State of fuel cells and its development in Ukraine // *NATO Science. Series II. Mathematics, Physics and Chemistry.* — Dodrecht: Springer, 2005. — **22.** — P. 181—186.
6. *Lee D.-S., Kim W. S., Choi S. H. et al.* Characterization of ZrO₂ co-doped with Sc₂O₃ and CeO₂ electrolyte for the application of intermediate temperature SOFCs // *Solid State Ionics.* — 2005. — **176.** — P. 33—39.
7. *Haering C., Roosen A., Schichl H. et al.* Degradation of the electrical conductivity in stabilized zirconia system. Part II: Scandia-stabilized zirconia // *Ibid.* — 2005. — **176.** — P. 261—268.
8. *Kosacki I., Anderson H., Mizutani Y., Ukai K.* Nonstoichiometry and electrical transport in Sc-doped zirconia // *Ibid.* — 2002. — **152—153.** — P. 431—438.
9. *Kilner J. A., Brook R. J.* A study of oxygen ion conductivity in doped nonstoichiometric oxides // *Ibid.* — 1982. — **6.** — P. 237—252.
10. *Физическая энциклопедия.* — М.: Сов. энциклопедия, 1990.
11. *Kosacki I., Anderson H. U.* Grain boundary effects in nanocrystalline oxide thin films // *Encyclopedia of Materials: Science and Technology.* — New York: Elsevier Science Ltd., 2001. — **4.** — P. 3609—3617.
12. *Kosacki I.* Nanoscaled oxide thin films for energy conversion // *Fuel Cell Technologies: State and Perspectives.* — Dodrecht: Springer, 2005. — P. 395—416.
13. *Vasylyev O., Koval O., Brychevskiy M. et al.* Zirconia powders stabilized with scandia and their ceramics: Part 1. Mechanical behavior // *Proc. conf. “Fuel Cells and Energy Storage Systems: Materials, Processing, Manufacturing and Power Management Technologies”.* — USA: Cincinnati, 2006. — **1.** — P. 315—326.

14. Vasylyev O., Brychevskiy M., Brodnykovskiy I. et al. Powders, and their bulk and film electrolytes: mechanical, electric, and catalytic properties // Proc. 2nd European Fuel Cell Technology and Applications conf. EFC2007, Rome, Italy. — 2007. — P. 1—2.
15. Vasylyev O., Smirnova A., Brychevskiy M. et al. Structural, mechanical, and electrochemical properties of ceria doped scandia stabilized zirconia // Nanostructural Mater. Science. — 2011. — No. 1.
16. Hui S., Roller J., Yick S. et al. A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes // J. Power Sources. — 2007. — **172**. — P. 493—502.
17. Бричевський М. М., Васильєв О. Д., Прищєна Є. Г. та ін. Вплив температури спікання на механічну поведінку та провідність кераміки, виготовленої з порошків 10Sc1CeSZ // Електронна мікроскопія і прочність матеріалів. — 2010. — Вып. 17. — С. 90—96.
18. Movachan, B. A. and Demchishin, A. V. Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxide and zirconium dioxide // Fiz. Met. Metall. — 1969. — **28** [4]. — P. 83—90.
19. Vasylyev O., Smirnova A., Brychevskiy M. et al. Zirconia EB-PVD electrolyte films: Structure, mechanical properties and conductivity // ECS Transactions. — 2009. — **25**, issue 2. — P. 1687—1699.
20. Andrzejczuk I. M., Grzonka I., Vasylyev O., Brychevskiy M. et al. Structural features and gas tightness of EB-PVD 1Ce10ScSZ electrolyte films // J. Mater. Science (Poland). In press.
21. Бродніковський Є. М., Остап О. П., Васи́лів Б. Д. та ін. Оптимізація властивостей композита 10Sc1CeSZ—NiO відновлювально-окиснювальною обробкою // Фіз.-хім. механіка матеріалів. — 2010. — № 5. — С. 76—81.

Керамические топливные ячейки: время структурной оптимизации

А. Д. Васильев, В. Ю. Баклан, Н. М. Бричевский,
Е. Н. Бродниковский

В статье, которая посвящена 100-летию со дня рождения выдающегося ученого — исследователя явления прямого превращения химической энергии топлива в электрическую энергию и разработчика топливных элементов, творца теории фундаментального поля О. К. Давтяна, дается очерк достижений разработчиков порошков двуоксида циркония топливно-ячейного назначения и применения электронных лучей для изготовления электролитного слоя топливных ячеек. Подчеркивается важность учета всего комплекса свойств порошков и способов их консолидации при рассмотрении вопроса формирования свойств электролита топливной ячейки и ее электродов. Показано, что разработанные в Украине порошки двуоксида циркония, кубическая структура которого стабилизирована 10% (мол.) двуоксида скандия и 1% (мол.) двуоксида церия, обеспечивают наивысший уровень кислородно-ионной проводимости, а применение к ним электронно-лучевой технологии осаждения пленок, кроме существенного повышения проводимости, — еще и плотность, достаточную для работы топливной ячейки при 600 °С.

Ключевые слова: О. К. Давтян, керамическая топливная ячейка, электролит на основе ZrO_2 , анод $Ni-ZrO_2$.

Ceramic fuel cells: the time of structural optimization

O. D. Vasylev, V. Yu. Baklan, M. M. Brychevskiy, I. M. Brodnikovskiy

In the paper, that is devoted to Oganeg Davtyan 100-year anniversary as prominent scientist — researcher of direct transformation of fuel chemical energy into electrical one, the inventor of fuel cells, the creator of the theory of fundamental field, the outline of achievements by developers of zirconia powders to be suitable for fuel cells, and application of electron beams to deposition of electrolyte layers for ceramic fuel cells is given. The importance of consideration of influence of powder properties and methods of their consolidation on properties of fuel cell electrolyte and its electrodes is accentuated. Zirconia powders, cubic structure of which is stabilized with 10% (mol.) scandia and 1% (mol.) ceria, developed in Ukraine ensure the highest level of oxygen ion conductivity among compared, and electron-beam technology applied to deposit electrolyte films ensures both enhanced conductivity and density to be enough for right operation of fuel cells at 600 °C.

Keywords: *O. K. Davtyan, ceramic fuel cell, electrolyte based ZrO_2 , anode Ni— ZrO_2 .*