

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)»
Физтех-школа Фундаментальной и Прикладной Физики
Кафедра физики твердого тела

Направление подготовки / специальность: 03.03.01 Прикладные математика и физика
(бакалавриат)

Направленность (профиль) подготовки: Фундаментальная и прикладная физика

**ТВЕРДООКСИДНЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ С
ТОНКОПЛЕНОЧНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ,
ИЗГОТОВЛЕННЫМ МЕТОДОМ ХОЛОДНОГО
АЭРОЗОЛЬНОГО НАНЕСЕНИЯ**

(бакалаврская работа)

Студент:

Черкасов Алексей Михайлович

(подпись студента)

Научный руководитель:

Агарков Дмитрий Александрович,
канд. физ.-мат. наук

(подпись научного руководителя)

Консультант (при наличии):

(подпись консультанта)

Москва 2019

Аннотация

Энергоустановки на базе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) очень перспективны в силу своих эффективности, экологичности, долговечности. Однако, эффективность их работы может быть повышена при использовании такого метода изготовления тонких плёнок электролита как «холодное» аэрозольное нанесение.

В этой работе посредством таких методов как оптическая и сканирующая электронная микроскопия были исследованы структуры порошков оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия 8YSZ. Затем был оптимизирован процесс нанесения этих порошков на аноды на основе оксида никеля NiO по таким параметрам как угол между соплом и плоскостью образца, состав порошка и его предобработка. После оптимизации в процессе нанесения удалось получить газоплотную плёнку, которая также была аттестована вышеупомянутыми методами.

Таким образом, была изготовлена модельная ячейка ТОТЭ анод-поддерживающего типа с тонкопленочным электролитом изготовленным методом аэрозольного нанесения.

Оглавление

1. Введение	4
2. Обзор литературы	6
2.1. Топливные элементы, твердооксидные топливные элементы	6
2.1.1. Устройство, принцип работы и термодинамика топливных элементов	7
2.1.2. Материалы ТОТЭ	9
2.1.3. Классификация ТОТЭ.....	12
2.2. «Холодное» сверхзвуковое нанесение	16
3. Экспериментальные методики и образцы	24
3.1. Анодные подложки для аэрозольного нанесения	24
3.2. Материалы твердого электролита.....	28
3.3. Установка для аэрозольного нанесения	32
4. Экспериментальные данные	35
4.1. Нанесение порошков без предобработки.....	35
4.2. Нанесение предобработанных порошков	37
5. Заключение	42
6. Доклады на конференциях и публикации по результатам работы.....	43
7. Использованная литература.....	44

1. Введение

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – одна из наиболее перспективных технологий для выработки электричества и тепла в контексте распределенной энергетики [1, 2, 3].

Энергоустановки на их основе обладают высоким коэффициентом полезного действия (КПД) как по электрической (45-60%), так и по суммарной энергии (90%), в силу отсутствия движущихся частей. Межсервисный интервал и ресурс работы таких энергоустановок достаточно высоки. Кроме того, энергоустановки на базе ТОТЭ экологически чисты (выделение CO , NO_x на порядки ниже, чем указано в стандартах Евро-5 и Tier-4) [4].

Несмотря на это, на настоящий момент доля ТОТЭ среди других типов электрогенераторов на рынке довольно ограничена.

Почти половина суммарного сопротивления ТОТЭ, в которых электролитическая мембрана используется в качестве несущего элемента (ТОТЭ с электролит – поддержкой), приходится на саму мембрану, и этот показатель не может быть существенно улучшен из-за требований, предъявляемых к механической прочности мембраны.

Более перспективные типы планарных ТОТЭ с электрод-поддержкой или внешней поддержкой требуют использования техник нанесения тонких пленок для образования слоя электролита. Уменьшение толщины электролита приводит к уменьшению импеданса и росту мощности, снимаемой с ТОТЭ, и, соответственно, сборок на их основе.

Продуктивная и экономически выгодная техника для нанесения тонких газоплотных пленок электролита и есть ключевой элемент в эффективном производстве ТОТЭ. Такие техники как трафаретная печать и пленочное литье не позволяют наносить тонкие (меньше 5 микрон) газоплотные слои на основе оксида циркония без дефектов. Магнетронное напыление и напыление посредством испарения в вакууме (physical vapor deposition, PVD)

недостаточно продуктивны и требуют дорогого оборудования. Таким образом, сверхзвуковое нанесение – одна из наиболее перспективных техник для работы в этом направлении.

2. Обзор литературы

2.1. Топливные элементы, твердооксидные топливные элементы

Топливный элемент (ТЭ) – электрохимическая ячейка, напрямую преобразующая энергию окисления топлива (например, H_2 и углеводородов) в электрическую и высокопотенциальную тепловую энергию. В отличие от обыкновенного гальванического элемента, в котором запас окислителя и восстановителя не пополняется, окислитель (например, воздух) и восстановитель (топливо) непрерывно поступают в топливный элемент во время его работы.

ТЭ состоит из электролитической мембраны, анода и катода, расположенных между токосъёмными пластинами.

Существует несколько типов топливных элементов в зависимости от типа используемого электролита. К низкотемпературным ТЭ, согласно такой классификации, относятся щелочные, твердополимерные и фосфорнокислотные ТЭ. К высокотемпературным относятся расплавкарбонатные и твердооксидные ТЭ. Их основные свойства приведены в таблицах 1, 2.

Твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ) – топливный элемент, в котором в качестве электролита используется мембрана, изготовленная из твёрдого оксида. Согласно классификации по рабочей температуре ТОТЭ принято делить на низкотемпературные (рабочая температура меньше $600\text{ }^{\circ}\text{C}$), среднетемпературные (от $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$) и высокотемпературные (больше $800\text{ }^{\circ}\text{C}$) [5].

Тип	Щелочной	Твердо-полимерный	Фосфорно-кислый
Переносимый ион	OH^-	H^+	H^+
Реакция на аноде	$H_2 + 2OH^- \leftrightarrow 2H_2O + 2e^-$	$H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$
Электролит	Раствор KOH , $NaOH$	Протонно-обменная мембрана	Раствор фосфорной кислоты
Реакция на катоде	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \leftrightarrow 4OH^-$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$	
Рабочая температура	80–200°C	80–100°C	200°C
Топливо	H_2	H_2	H_2
Окислитель	O_2 /воздух	O_2 /воздух	O_2 /воздух
КПД, %	50-60	40-45	40-45

Таблица 1. Классификация низкотемпературных топливных элементов

Тип	Твердооксидные	Расплавкарбонатные
Переносимый ион	O^{2-}	CO_3^{2-}
Реакция на аноде	$2H_2 + 2O^{2-} \leftrightarrow 2H_2O + 4e^-$	$2H_2 + 2CO_3^{2-} \leftrightarrow 2H_2O + 2CO_2 + 4e^-$
Электролит	Стабилизированный ZrO_2 или другая ион-проводящая керамика	Расплавленный карбонат
Реакция на катоде	$O_2 + 4e^- \leftrightarrow 2O^{2-}$	$O_2 + 2CO_2 + 4e^- \leftrightarrow 2CO_3^{2-}$
Рабочая температура	700–1000°C	650°C
Топливо	$H_2/CO/CH_4$	$H_2/CO/CH_4$
Окислитель	O_2 /воздух	O_2 /воздух
КПД, %	50-55	50-55

Таблица 2. Классификация высокотемпературных топливных элементов

2.1.1. Устройство, принцип работы и термодинамика топливных элементов

Рассмотрим принцип действия ТЭ на примере высокотемпературного ТОТЭ, использующего в качестве топлива водород, а окислителя – атмосферный кислород (рисунок 1).

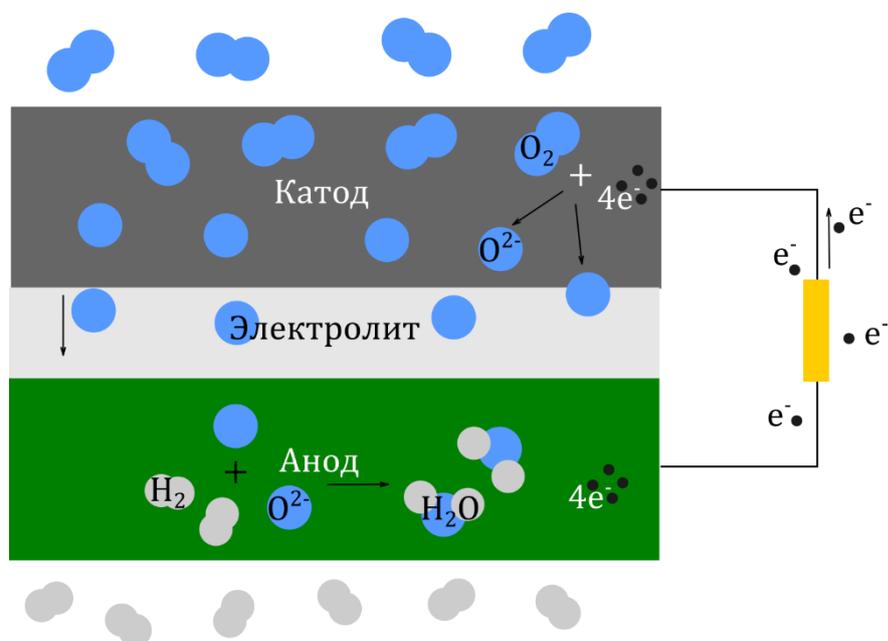


Рисунок 1. Принцип действия топливного элемента

При температуре около 850 °С и в присутствии катализаторов кислород, присутствующий в подводимом к катоду воздухе, ионизируется с поглощением электронов:



Вследствие высокой концентрации ионов O^{2-} на катоде возникает её градиент, направленный от катода к аноду, вследствие чего начинается диффузия ионов O^{2-} сквозь слой электролита, обладающего высокой ионной и низкой электронной проводимостью, на анод.

На аноде подводимый водород реагирует с ионами кислорода с выделением паров воды и электронов:



В свою очередь, рост концентрации электронов на аноде приводит к появлению электрического поля, направленного от катода к аноду, но поскольку электролит обладает низкой электронной проводимостью, ток электронов возможен только через внешнюю цепь, если она замкнута.

В случае разомкнутой цепи, между анодом и катодом возникает напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) или потенциал Нернста, теоретическое значение которого составляет 1,229 В при нормальных условиях (температура 273,15 К, давление 1 атм) [6]. В идеальном случае эта величина определяется лишь термодинамическими потенциалами окислителя, восстановителя и продуктов реакции, и не зависит от свойств материала ТЭ. В действительности же НРЦ меньше своего теоретического значения в силу наличия поляризационных потерь в материалах анода, катода и электролита, а также в силу газовых и электронных утечек через электролит, и составляет примерно 1.1 В.

Таким образом, протекая через внешнюю нагрузку, ток способен совершать полезную работу.

Согласно [7], напряжение разомкнутого контура ТОТЭ, использующего в качестве восстановителя водород, а окислителя – кислород, зависит от температуры T , давлений кислорода на катоде и аноде соответственно $P_o(c), P_o(a)$:

$$E_o = -\frac{\Delta G}{nF} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_o(c)}{P_o(a)} \right), \quad (3)$$

где R – универсальная газовая постоянная, n – электронный эквивалент кислорода, F – постоянная Фарадея.

2.1.2. Материалы ТОТЭ

В связи с сложными эксплуатационными условиями (высокие рабочие температуры, существенные температурные градиенты, повышенный риск деградации материалов) к материалам ТОТЭ предъявляются высокие требования.

2.1.2.1. Материалы электролитов

Функционирование ТОТЭ основано на принципиальных свойствах электролита: пренебрежимо малой электронной и высокой ионной

проводимостях. Последняя имеет прыжковую природу: при наличии в материале электролита большого количества кислородных вакансий и высокоподвижных анионов, равно как низкой энергии активации ионного транспорта начинается ток анионов, вызванный термически активированными прыжками ионов кислорода между кислородными вакансиями в узлах кристаллической решётки.

Другими немаловажными свойствами являются физическая и химическая стабильность в широком диапазоне температур и парциальных давлений кислорода, газонепроницаемость и совпадение коэффициента температурного расширения с другими слоями ТОТЭ.

Одними из наиболее распространённых, по причине удовлетворения вышеупомянутым требованиям, являются электролиты на основе оксида циркония, допированные x молярными процентами оксида иттрия: $xYSZ$ (yttria-stabilized zirconia). Частичное замещение катионов циркония иттрием позволяет стабилизировать устойчивую при высоких температурах ион-проводящую кубическую фазу ZrO_2 в широком диапазоне температур: от комнатной до рабочей температуры ТОТЭ [4].

Характеристики различных твердых электролитов на основе оксида циркония приведены в таблице 3 [8].

Состав (мол. %)	Ионная проводимость $\sigma, \frac{Cm}{cm}$		Средний КТР $\times 10^6 \frac{1}{K}$	Прочность на излом, МПа (при 25 °С)
	При 1000 °С	При 800 °С		
3YSZ	0,058	0,018	10,8	1200
8YSZ	0,13-0,18	0,052	10,5	230
$ZrO_2 - 8\%Sc_2O_3$	0,3	0,12	10,7	270
$ZrO_2 - 8\%Yb_2O_3$	0,11-0,2	0,07	н/д	н/д

Таблица 3. Характеристики различных твердых электролитов на основе оксида циркония

В данном исследовании по «холодному» сверхзвуковому аэрозольному осаждению использовались порошки 8YSZ. Также ZrO_2 может допироваться оксидами скандия (Sc_2O_3), иттербия (Yb_2O_3), кальция (CaO) и др.

Среди других часто используемых материалов электролита: оксид церия CeO_2 , допированный оксидами гадолиния, самария и иттрия Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , Y_2O_3 соответственно, и $LaGaO_3$, допированный стронцием Sr .

2.1.2.2. Материалы анодов

В случае ТОТЭ с анион-проводящим электролитом транспорт ионов кислорода происходит от катода к аноду и, таким образом, реакция окисления происходит именно на аноде. Поэтому к аноду предъявляется ряд требований: пористость, достаточная для подвода топлива, протяжённая трехфазная граница (ТФГ, электронный проводник – ионный проводник – газ), высокая электронная проводимость и каталитическая активность, КТР, близкий по значению к электролиту. Наличие ионной проводимости желательно, поскольку при этом увеличится количество центров реакции.

Одним из наиболее часто используемых материалов анода является оксид никеля NiO , смешанный с материалом электролита, в нашем случае – кермет (керамика + металл, металлокерамика), $ZrO_2 - 10\% Sc_2O_3$, удовлетворяющий вышеперечисленным требованиям.

Во время работы ТОТЭ оксид никеля восстанавливается в анодной камере до никеля и служит катализатором реакции окисления водорода кислородом. Анод на основе NiO зачастую имеет два слоя: функциональный и токосъёмный. Функциональный слой содержит более высокую концентрацию материала электролита, чем в токосъёмном для увеличения ширины активной зоны и предотвращения укрупнения зёрен NiO , ведущего к уменьшению трехфазной границы. Токосъёмный слой в большей степени предназначен для отвода электронов во внешнюю цепь [9].

Среди других используемых материалов анодов: $Ni - Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$, $Ni_{0,9}Fe_{0,1} / YSZ$, $Ni - ScSZ$.

2.1.2.3. Материалы катодов

Материалы катодов, в свою очередь, должны обладать высокой электронной (для подвода электронов из внешней цепи к молекулярному кислороду) и ионной (для транспорта анионов кислорода к электролиту) проводимостями, КТР, близким по значению к КТР электролита и химической устойчивостью к материалу электролита и воздуху.

Так, например, $LSM (La_{(1-x)}Sr_xMnO_3)$ с примесью YSZ : $LSM - YSZ$ обладает в силу замещения трёхвалентного лантана La^{3+} двухвалентным Sr^{2+} электронной проводимостью, а оксид циркония проводит анионы кислорода.

2.1.3. Классификация ТОТЭ

ТОТЭ принято классифицировать не только по рабочему диапазону температур, но и по геометрии их исполнения и виду поддерживающих элементов. С точки зрения геометрии есть две принципиально различные схемы: трубчатые, планарные.

2.1.3.1. Трубчатые ТОТЭ

Для трубчатых ТОТЭ характерно радиальное распределение различных электродных слоёв ТОТЭ. Трубчатые ТОТЭ характеризуются большей устойчивостью к температурным напряжениям и циклическим нагрузкам, их пусковые характеристики приближаются к последним традиционных энергоустановок. В качестве примера на рисунке 2 приведена конструкция топливного элемента Siemens Westinghouse Power Corporation (SWPC) [8].

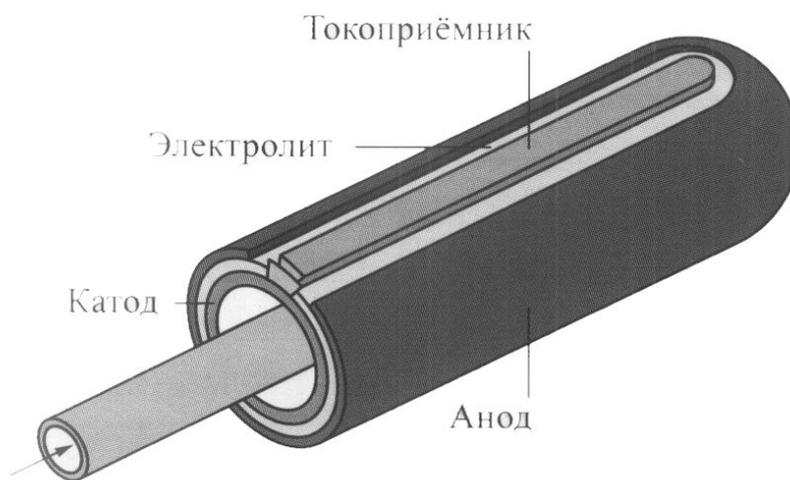


Рисунок 2. Тонкоплёночный трубчатый элемент SWPC с линейным коллектором (токоприёмником, токосъёмником) по образующей

Можно видеть, что анод расположен снаружи, а катод – внутри, однако бывают и схемы с внутренним расположением анода.

2.1.3.2. Планарные ТОТЭ

В планарных ТОТЭ электроды и функциональные слои имеют плоскую форму, что сильно упрощает процесс их изготовления.

Планарные ТОТЭ классифицируются по типу слоя, выполняющего роль механической поддержки ТОТЭ: например, ТОТЭ с поддерживающим электролитом, электродом и внешней поддержкой. В последнее время в мировом сообществе особенно популярны ТОТЭ с анодной поддержкой благодаря возможности изготовления тонких плёнок электролита и таким образом, повышения эффективности ТОТЭ.

На рисунке 3 приведены сравнительные толщины функциональных слоёв планарных ТОТЭ с различными несущими компонентами.



Рисунок 3. Сравнительные толщины составных частей планарных ТОТЭ для различных несущих компонентов (слева направо): электролит, катод, анод, токоприёмник, подложка. Сверху вниз: анод, электролит, катод,

Переход от электролит-поддерживающих ТОТЭ к анод-поддерживающим позволяет добиться меньших падений напряжения на электролите за счёт понижения его внутреннего сопротивления вместе с уменьшением его толщины.

Основная цель этого исследования – добиться более высокой эффективности ТОТЭ посредством использования такой перспективной техники нанесения тонких газоплотных слоёв электролита как «холодное» аэрозольное нанесение.

На рисунке 4 приведена схема потоков в планарном ТОТЭ с внешней поддержкой и перекрестной организацией потоков реагентов. Можно видеть, что воздух и топливо движутся в перпендикулярных друг другу направлениях по каналам в биполярных пластинах, выполняющих роль токовых коллекторов.

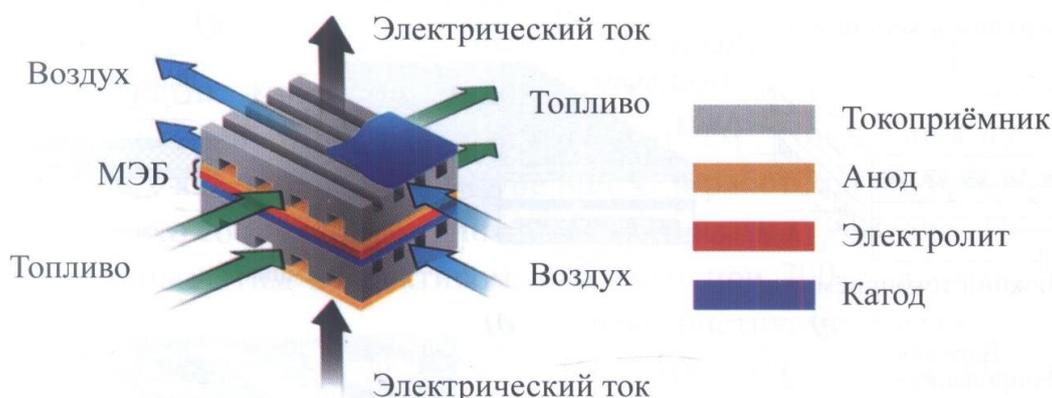


Рисунок 4. Прямоугольный планарный ТОТЭ с внешними коллекторами

На рисунке 5 показан один из способов герметизации ТОТЭ посредством уплотнений из стекла. Для этого стекло, которое является пластичным до спекания, наносится на поверхности МЭБа, биполярных и токосъёмных пластин. Для придания стеклу большей адгезии к материалам ТОТЭ используется растворитель на основе толуола C_7H_8 .

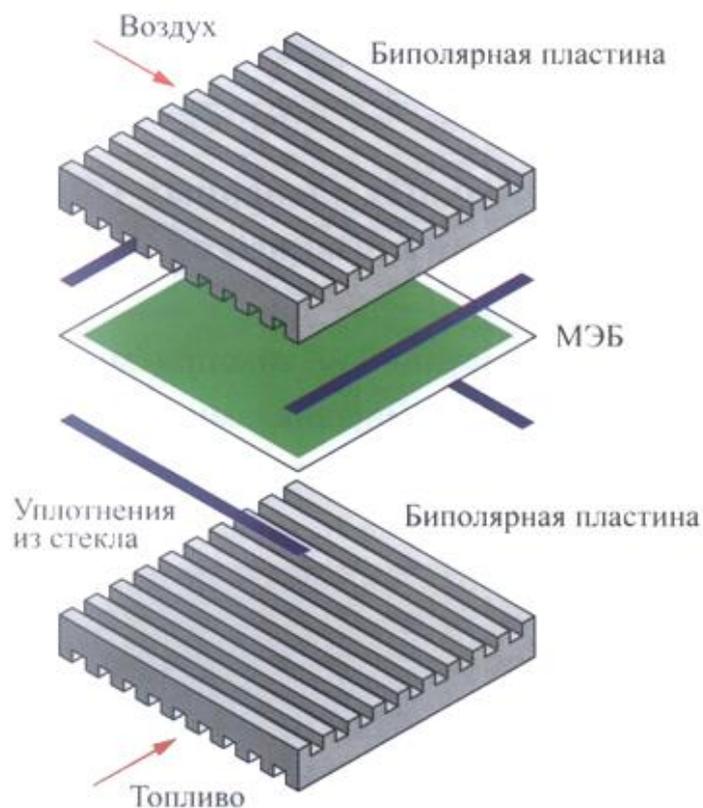


Рисунок 5. Способ укладки наружных уплотнений из стекла

2.2. «Холодное» сверхзвуковое нанесение

Аэрозольное нанесение (АН) – метод, который позволяет получить высокоплотное (более чем 90%, а порою около 100% заполнения объема) покрытие практически любого субстрата, напрямую используя порошкообразное вещество и, зачастую, не требуя последующего спекания при высоких температурах. Сам процесс аэрозольного нанесения проходит при комнатных температурах, поэтому его иногда именуют «холодным».

Свойства плёнки, изготовленной методом аэрозольного нанесения, существенным образом зависят от механизма ее образования. Механизмы нанесения постулированы и подтверждены множеством экспериментов, но основные физические процессы, происходящие при этом, пока недостаточно изучены.

Существующие на данный момент установки для «холодного» аэрозольного нанесения состоят из устройства, генерирующего аэрозоль, камеры нанесения, и высокопроизводительного одно- или двухступенчатого насоса. Схематичное изображение приведено на рисунке 6.

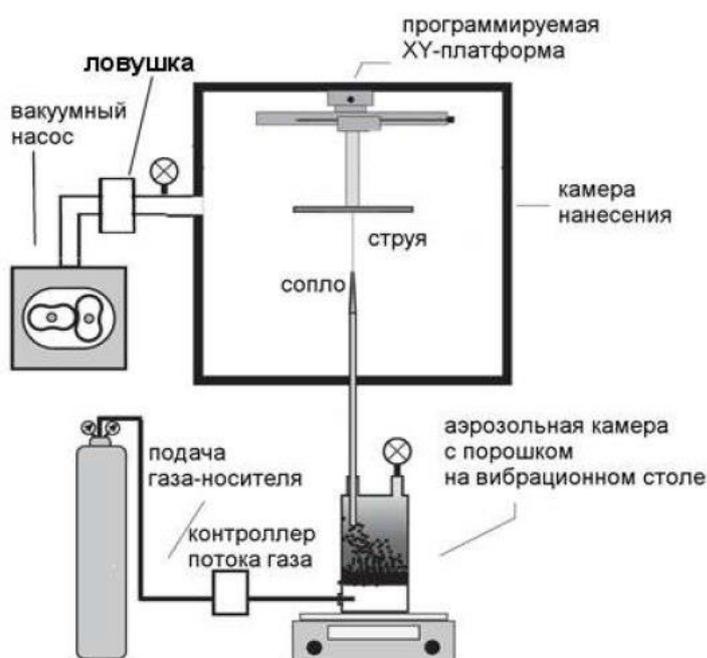


Рисунок 6. Схема установки для аэрозольного нанесения

Для генерации аэрозоля газ-носитель пропускается сквозь вибрирующую камеру, содержащую в себе порошок наносимого материала. Из-за вибрации частицы порошка находятся в беспорядочном движении, образуя псевдооживленный слой. Поток воздуха увлекает частицы аэрозоля из аэрозольной камеры через сопло в камеру нанесения с поддерживаемым внутри вакуумом. Поток ускоряется сверхзвуковым соплом Лаваля до скоростей $(100 - 600) \frac{м}{с}$, образуя на выходе из сопла сфокусированную на образец струю аэрозоля. Частицы аэрозоля сталкиваются с образцом на высокой скорости и вследствие этого разбиваются на наноразмерные фрагменты, которые, в свою очередь, сцепляются и образуют керамическую плёнку.

Для успешного нанесения важнейшую роль играют вид газа-носителя и его расход, расстояние между соплом и образцом, а также скорость взаимного перемещения образца и сопла. Скорость осаждения принято измерять в единицах измерения, соответствующих толщине образовавшейся плёнки за единицу времени, например, $\frac{мкм}{мин}$, но ввиду различных используемых сопел и образцов характеристики трудно сравнивать, и авторы [10] предлагают использовать объёмный расход порошка, $\frac{мм^3}{мин}$ или $\frac{мкм \times мм^2}{мин}$ (в силу характерных толщин наносимых плёнок). Эта величина может достигать $10 \frac{мм^3}{мин}$. В таблице 4 приведены существенные параметры и их характерные значения. Давление в камере нанесения обычно поддерживается в пределах (0,2 – 20) мбар. Для установки с фиксированной геометрией особенно важны вид газа-носителя и его расход, которые определяют давление в аэрозольной камере, а также кинетическую энергию и импульс частиц аэрозоля. Геометрия сопла и его размеры также существенны, поскольку влияют на скорость струи.

Параметры	Характерные значения
Давление в камере нанесения, мбар	0,2 – 20
Давление в аэрозольной камере, мбар	60 – 1070
Геометрия сопла, мм ²	от 2,5×0,2 до 25×0,8
Газ носитель	Воздух, N ₂ , O ₂ , Ar, He
Расход газа, $\frac{\text{л}}{\text{мин}}$	1 – 30
Скорость движения образца, $\frac{\text{мм}}{\text{с}}$	0,05 – 10
Расстояние между соплом и образцом, мм	0.5 – 50

Таблица 4. Характерные параметры аэрозольного нанесения и их значения

Образование аэрозоля – первостепенный шаг в процессе аэрозольного нанесения. Частицы от субмикронного до миллиметрового размера сильно взаимодействуют между собой благодаря поверхностному заряду и силам Ван-дер-Ваальса. Из-за своих малых размеров и большой площади поверхности они редко существуют как отдельные частицы, а вместо этого образуют агломераты. Последние могут понизить эффективность нанесения и качество покрытия. Использование механических вибраций может привести к увеличению количества агломератов и их размеров. В качестве решения этой проблемы могут использоваться фильтры, позволяющие получить качественный аэрозоль для эффективного нанесения.

Вне зависимости от вида керамики поверхности и сечения успешно нанесенных тонких плёнок выглядят похожим образом на изображениях, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ–изображениях) на рисунке 7 [10].

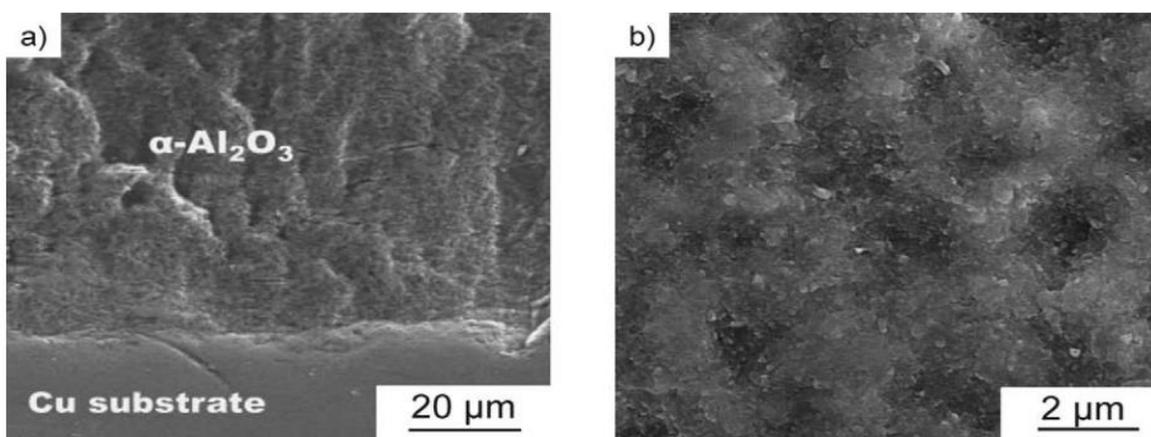


Рисунок 7. СЭМ – Изображение плёнки Al_2O_3 , нанесенной на подложку из меди с использованием порошка с характерным размером частиц на уровне 0,5 мкм: а) сечение б) поверхность

При этом микроструктура таких плёнок является плотной и не содержит пор. Плотность таких материалов обычно превышает 95% от предельной теоретической. Любые остающиеся при этом поры малы, их размер колеблется в пределах от 15 до 100 нм. Следствием высокой плотности, нанозернистой микроструктуры и малого размера пор является газоплотность плёнок, полученных данным методом.

При виде сверху на плёнки, изготовленные методом аэрозольного нанесения, характерен рельеф поверхности с кратерами, глубиной, диаметром и расстоянием между ними порядка микрона. Есть несколько объяснений существования кратеров. Одна из версий заключается в том, что образование кратеров – следствие ударов больших частиц или агломератов. Также образование кратеров возможно вследствие более предпочтительного осаждения частиц на крупные частицы якорного слоя (граничного к подложке). Также укрупнение существующих неровностей возможно благодаря тому, что их вершины находятся ближе к соплу, чем впадины.

Для возможности характеризовать неровность поверхности вводятся две величины шероховатости: R_α – среднее значение абсолютных отклонений профиля поверхности от среднего значения профиля и R_q –

среднеквадратичное отклонение. На рисунке 8 можно видеть зависимость шероховатости плёнки оксида алюминия от числа нанесений для различных подложек (алюминий, стекло, медь) [10].

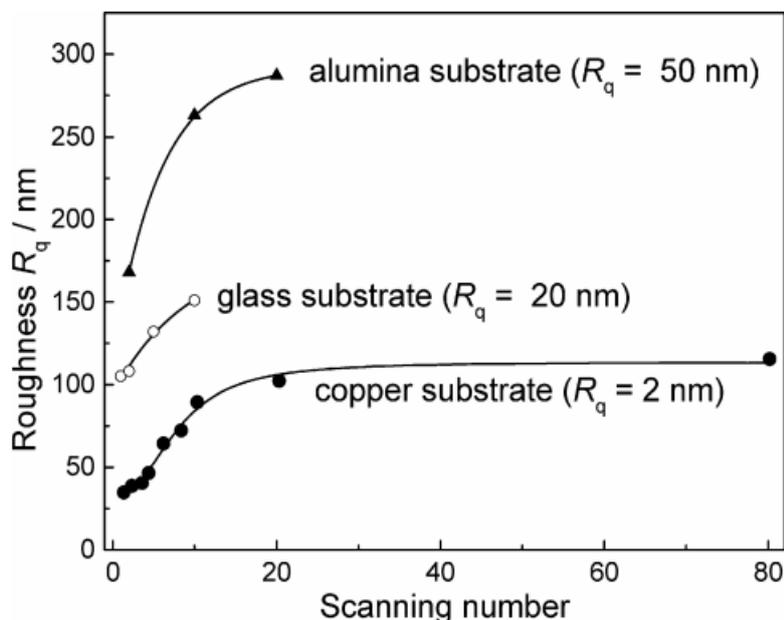


Рисунок 8. Шероховатость плёнок, полученных методом АН в зависимости от номера нанесения и материала образца

Росту абсолютной величины шероховатости соответствует, тем не менее, уменьшение относительной шероховатости, равной абсолютной величине, отнесенной к толщине плёнки. Этому соответствует процесс перехода от первой стадии (образования якорного слоя кристаллами размером 20 нм) к второй стадии (образования плёнки с размерами зёрен 200 нм и волнообразной поверхностью). Сканы поверхности, полученные при помощи атомно-силового микроскопа (АСМ), а также зависимость абсолютной и относительной шероховатости от числа нанесений представлена на рисунке 9 [10].

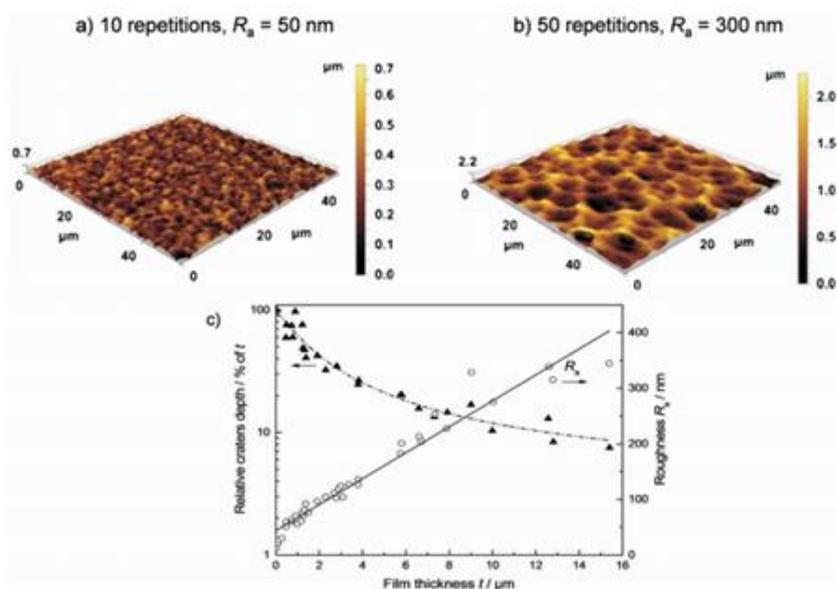


Рисунок 9. АСМ – изображения поверхности плёнки Ti_3SiC_2 на подложке из стекла. а) 10 повторений, шероховатость 50 нм, б) 50 повторений, шероховатость 300 нм, в) абсолютная и относительные шероховатости в зависимости от количества повторений

Во время столкновения с субстратом часть кинетической энергии частиц аэрозоля превращается в их энергию связывания между собой. При этом плотные структуры получаются благодаря разлому или пластическим деформациям частиц аэрозоля.

В зависимости от размера частиц и степени их агломерации имеют место различные процессы, как это показано на рисунке 10.

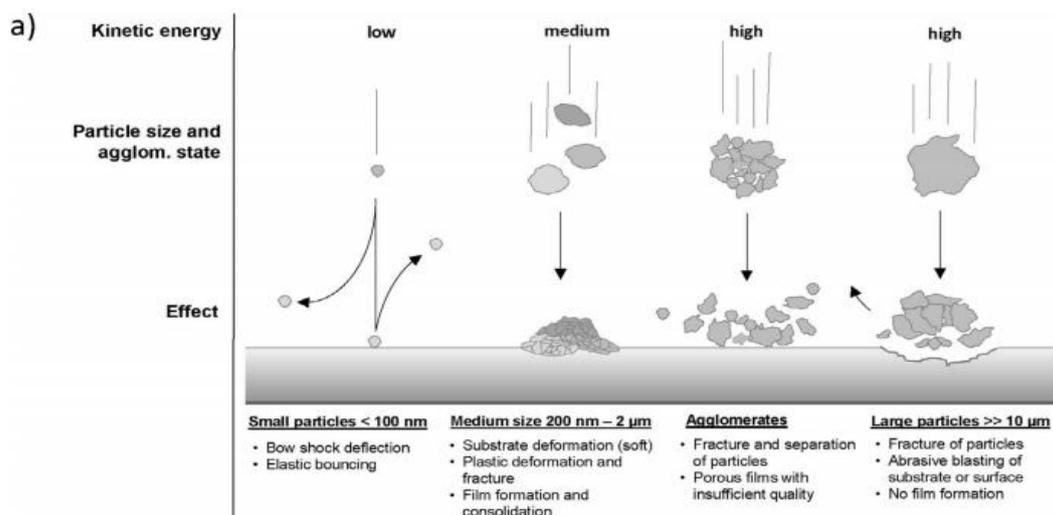


Рисунок 10. Возможные способы взаимодействия частиц аэрозоля с подложкой в зависимости от скоростей частиц

Очень маленькие частицы (меньше 100 нм) с низкой кинетической энергией сильно замедляются при прохождении сквозь скачки плотности к точке застоя потока и потому отражаются от подложки. Частицы существенного размера (200 нм – 2 мкм) разламываются на части, пластически деформируются и прикрепляются к подложке или к уже существующей плёнке. Вышеупомянутый размер пусть и является характерным, но зависит от твёрдости, сопротивления на излом, ударной вязкости и плотности. Более крупные частицы (больше 10 мкм) приобретают слишком большие кинетические энергии, что приводит к абразивной обработке поверхности подложки или плёнки. Эти частицы также разламываются на части, но пластических деформаций при этом не происходит. Даже если частицы имеют подходящий размер, они могут собираться в агломераты, что ухудшает нанесение, поскольку последние поглощают часть кинетической энергии и влияют на передачу импульса от частиц к подложке при ударе. При этом плёнка становится пористой с уменьшенной прочностью и способностью присоединять вновь прилетающие частицы.

Процесс нанесения может быть разделен на две части (рисунок 11): создание якорного слоя и последующее формирование плёнки. Первая стадия

включает в себя пластическую деформацию поверхности субстрата налетающими частицами, что приводит к росту её шероховатости (особенно в случае с мягкими подложками). Рост же плёнки происходит во время 2 стадии.

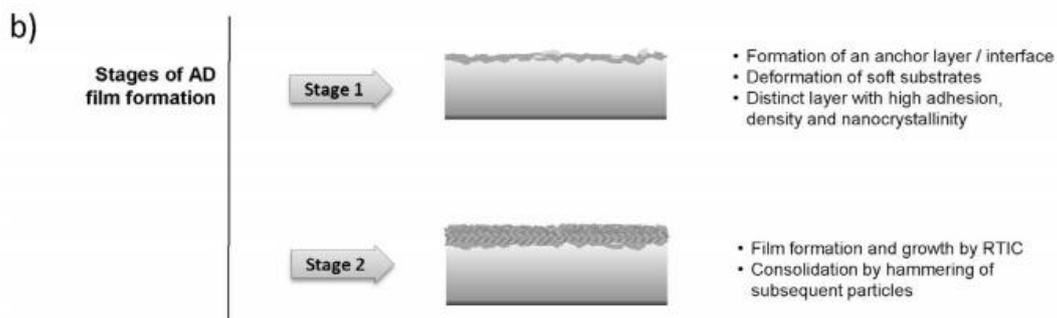


Рисунок 11. Две стадии процесса слияния частиц при комнатной температуре. Стадия 1 – образование якорного слоя. Стадия 2 – образование и рост плёнки

3. Экспериментальные методики и образцы

Микроструктура материалов (начальная и после последующей обработки) была изучена посредством сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа Supra 50VP (Oxford Instruments) оборудованным и системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy. Помол твердых порошков электролита был произведен на планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 6 classicline в стаканах из диоксида циркония шарами из диоксида циркония диаметром 10 мм в течение 2 часов. Скорость вращения поддерживалась равной 400 оборотам в минуту.

3.1. Анодные подложки для аэрозольного нанесения

В этой работе использовались два типа анодных подложек: спрессованные подложки и доступные в продаже Ningbo SOFCMAN Energy Technology Co., Ltd. (Китай).

Спрессованные анодные подложки были изготовлены с использованием смеси 60 вес.% оксида никеля (NiO), произведенного ООО «Т:СП» (Россия) и 40 вес.% 10Sc1CeSZ (89 мол.% ZrO_2 + 10 мол.% Sc_2O_3 + 1 мол.% CeO_2), произведенного Qingdao Terio Corporation (Китай). Эта смесь была перемолота в мельнице Fritsch Pulverisette 6 classicline (Германия) в присутствии смеси толуола и бутанола со скоростью вращения 100 оборотов в минуту в течение 24 часов. Фотографии этих анодных подложек, сделанные в оптический микроскоп, а также СЭМ - изображения их сечений можно видеть на рисунках 12, 13.

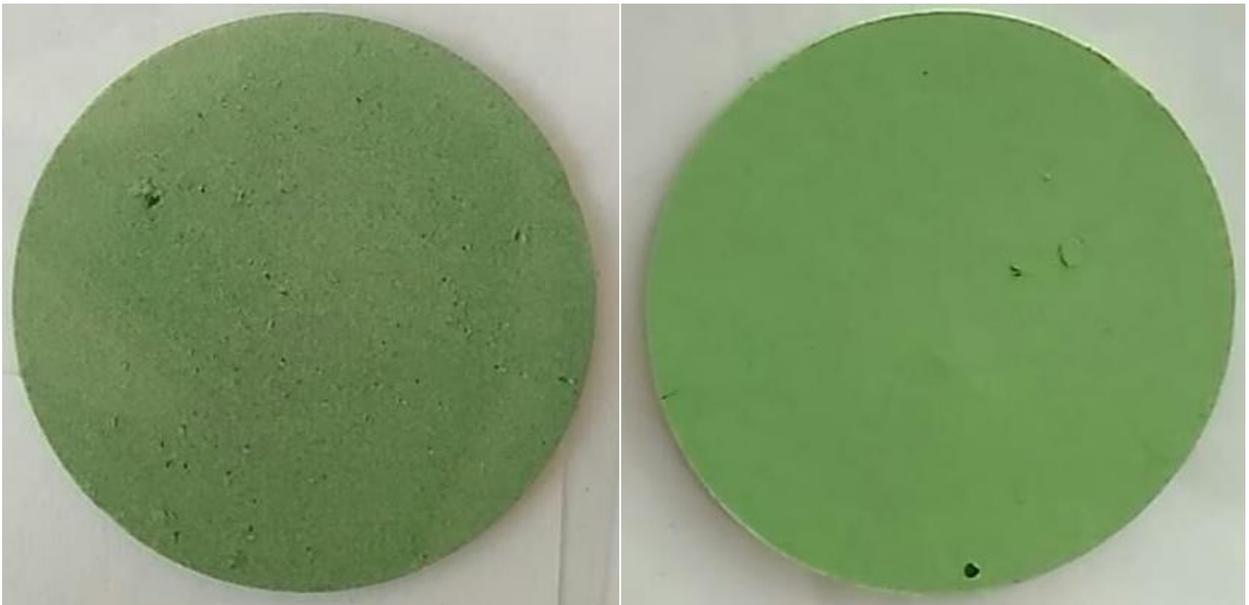


Рисунок 12. Фотографии поверхности анодных подложек, изготовленных методом прессования

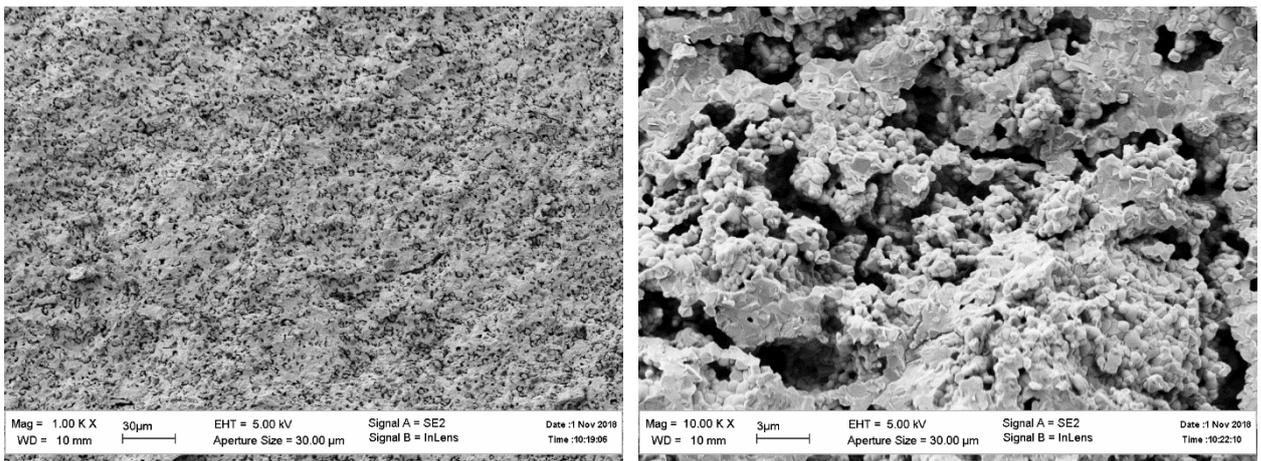


Рисунок 13. СЭМ-изображения поперечного сечения прессованной анодной подложки для увеличений 1 кХ и 10 кХ

Что касается анодных подложек Ningbo SOFCMan Energy Technology Co., Ltd.. использовались доступные в продаже двуслойные NiO + YSZ подложки толщиной около 400 микрон размером 100x100 мм, из которых вырезались модельные подложки меньшего размера для проведения исследований. Фотографии этих анодных подложек, сделанные в оптический микроскоп, а также СЭМ - изображения их сечений приведены на рисунках 14, 15.

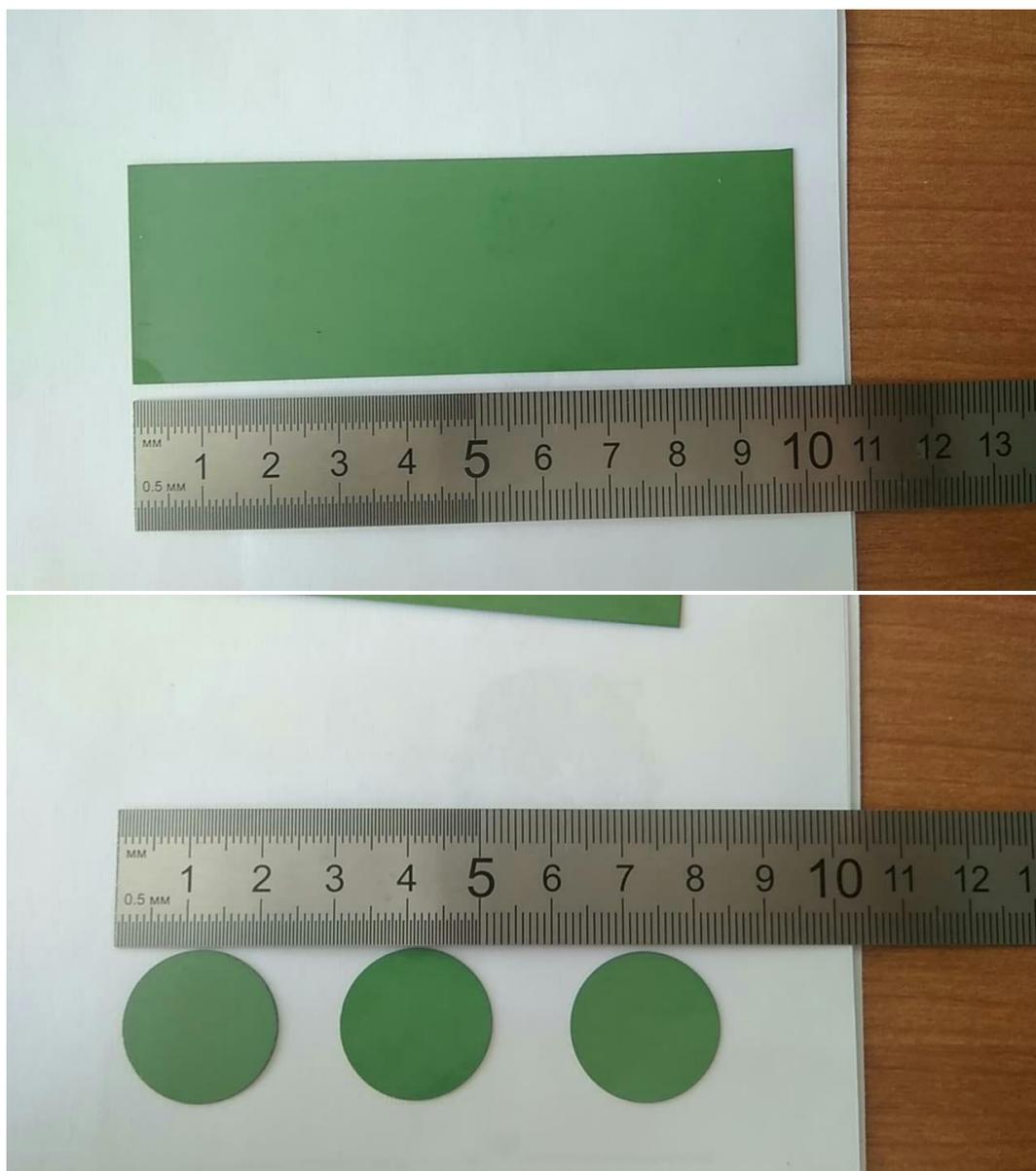


Рисунок 14. Фотографии анодных подложек SOFCMAN (Китай). Сверху – часть исходной подложки размером 100x100 мм, снизу – подложки, изготовленные методом лазерной резки из исходных подложек

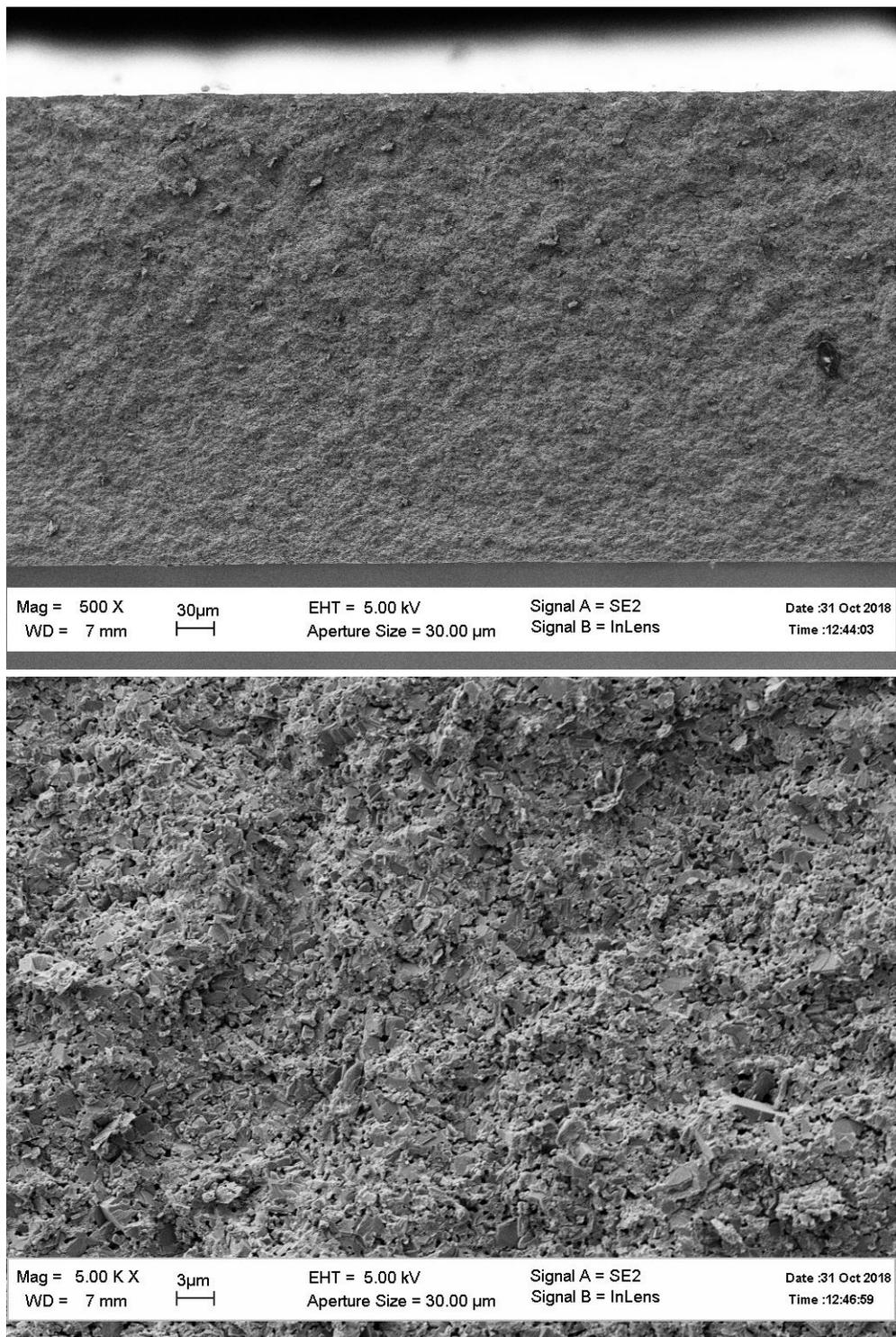


Рисунок 15. СЭМ-изображения поперечного сечения анодной подложки производства SOFCMAN (Китай) для увеличений 500X и 5 кX

3.2. Материалы твердого электролита

В предыдущих работах было показано, что электролиты на основе оксида циркония, стабилизированные 10 молярными процентами скандия показывают максимальную ионную проводимость в диапазоне рабочих температур ТОТЭ [11, 12, 13]. Тем не менее, мы использовали 8YSZ, который более доступен в продаже. Были использованы порошки YSZ (оксид циркония ZrO_2 , стабилизированный 8 молярными процентами оксида иттрия Y_2O_3), произведенные в следующих компаниях:

1. GuangDong Orient Zirconic Ind Sci & Tech Co., Ltd. (Китай) – образец 1, в дальнейшем GuangDong.
2. Qingdao Terio Corporation (Китай) – образец 2, в дальнейшем Terio.
3. Ningbo SOFCMAN Energy Technology Co., Ltd. (Китай) – образец 3, в дальнейшем SOFCMAN.
4. ЗАО “НеоХим” (Россия) – образец 4, в дальнейшем NeoChem.
5. ПАО “ЧМЗ” (Россия) – образец 5, в дальнейшем ЧМЗ.
6. Aldrich (США) – образец 6, в дальнейшем Aldrich.

Микроструктура всех порошков была проанализирована с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). СЭМ-изображения первых трех порошков (образцы 1–3: GuangDong, Terio и SOFCMAN) из списка выше с разными увеличениями (1 kX и 100 kX) представлены на рисунке 16 (GuangDong – сверху, Terio – посередине и SOFCMAN – снизу).

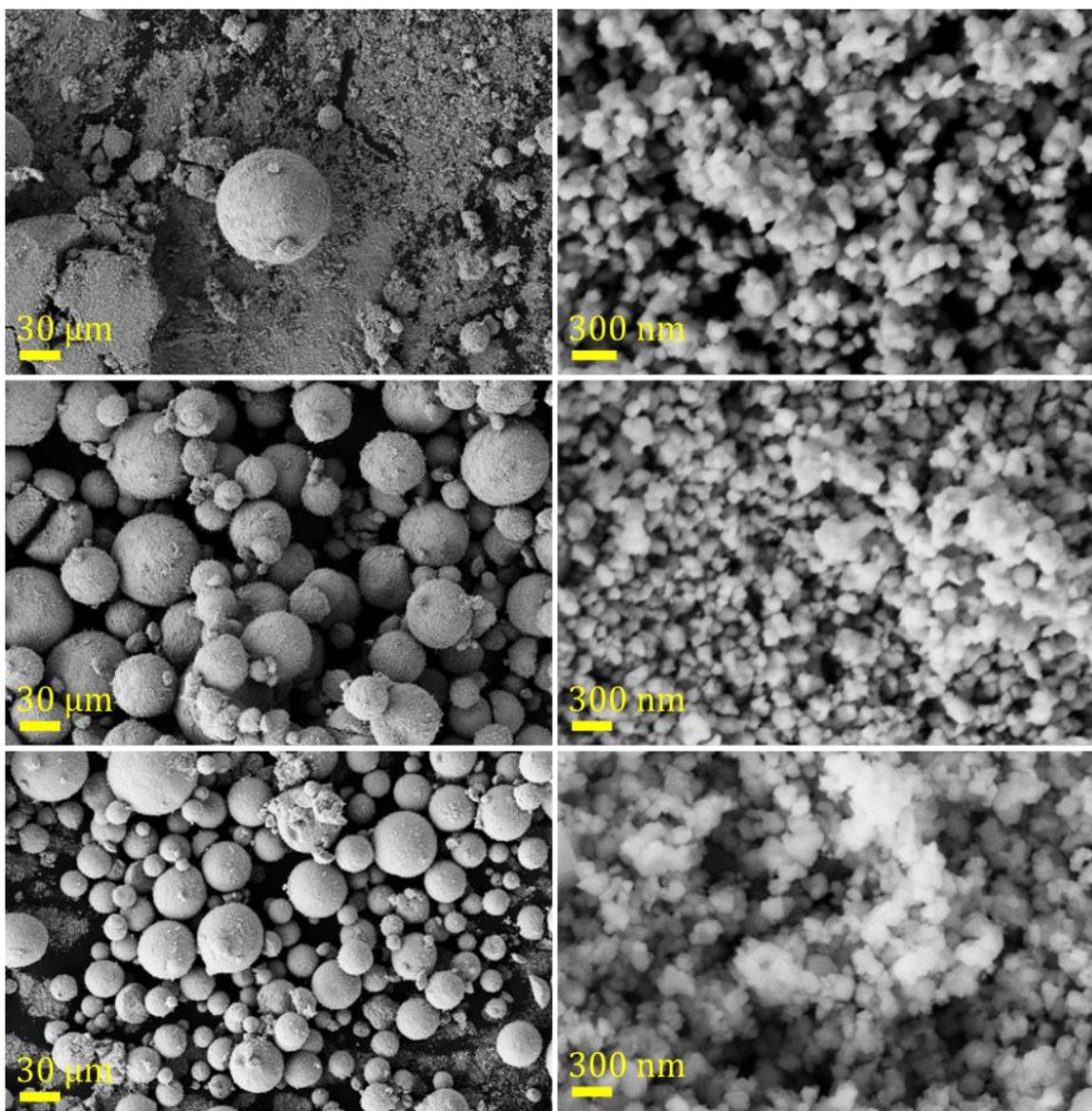


Рисунок 16. СЭМ-изображения порошков YSZ: Guangdong (сверху), Terio (посередине) и SOFCMAN (снизу) полученные при различных увеличениях: 1 kX и 100 kX

Можно видеть из СЭМ-изображений, что все порошки представлены наночастицами размером около 100 нм. Частицы собираются в сферические гранулы размером около 30–50 микрон, которые довольно просто разрушить перемалыванием. Структура этих порошков довольно удобна для аэрозольного нанесения.

СЭМ-изображения последних порошков (образцы 4-6: Неохим, ЧМЗ и Aldrich из списка выше), полученные при различных увеличениях (1 kX и

100 kX) представлены на рисунке 17 (NeoChem – сверху, СМР – посередине и Aldrich – снизу).

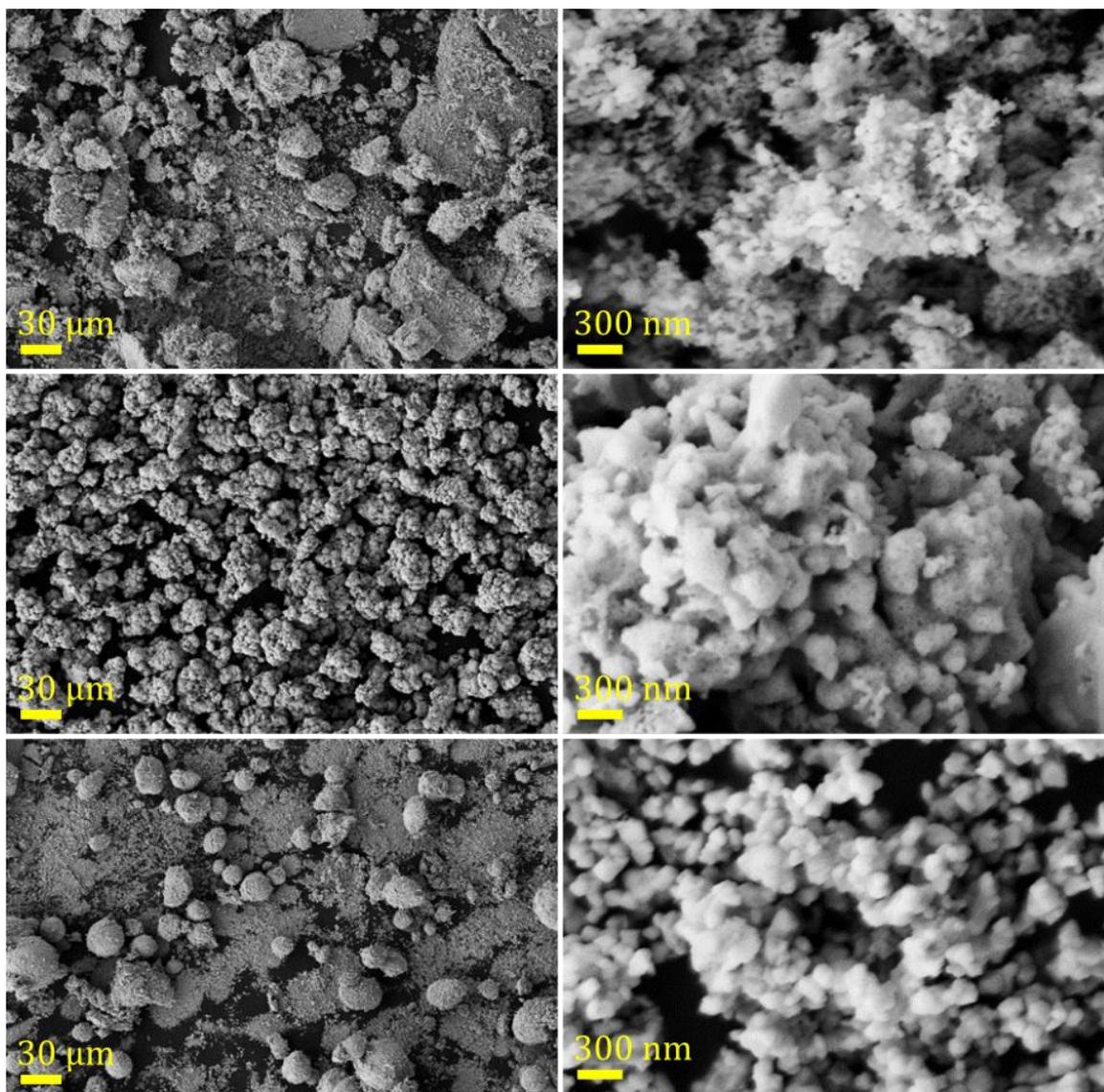


Рисунок 17. СЭМ-изображения порошков YSZ: Неохим (сверху), ЧМЗ (посередине) и Aldrich (снизу) полученные при различных увеличениях:

1 kX и 100 kX

Можно видеть из СЭМ-изображений, что порошок Неохим состоит из наночастиц размером 100 нм, которые собираются в агломераты сложной формы. Порошки ЧМЗ и Aldrich также состоят из наночастиц размером порядка 100 нм. Эти частицы также агломерированы, но в ЧМЗ эти агломераты большего размера: 10-20 микрон, в то время как в Aldrich он составляет 300–500 нанометров.

3.3. Установка для аэрозольного нанесения

В текущей работе мы использовали метод «холодного» аэрозольного нанесения в вакууме посредством сверхзвуковой струи аэрозоля твердых частиц как наиболее перспективную технику нанесения тонких плёнок электролитов ТОТЭ. Эта техника была разработана в 90-х годах прошлого века в Японии [14, 15], она основана на ударном слиянии частиц при комнатной температуре (room-temperature impact consolidation, RTIC).

Экспериментальная установка, разработанная и построенная в Институте проблем химической физики Российской академии наук (ИПФХ РАН), была оснащена высокоэффективной системой вакуумных насосов АД 150/25, состоящей из двухроторного насоса и подкачивающего механического насоса со скоростью откачки 150 л/с в диапазоне давлений 50-600 Па. Схема установки (слева) и фото (справа) приведены на рисунке 18.

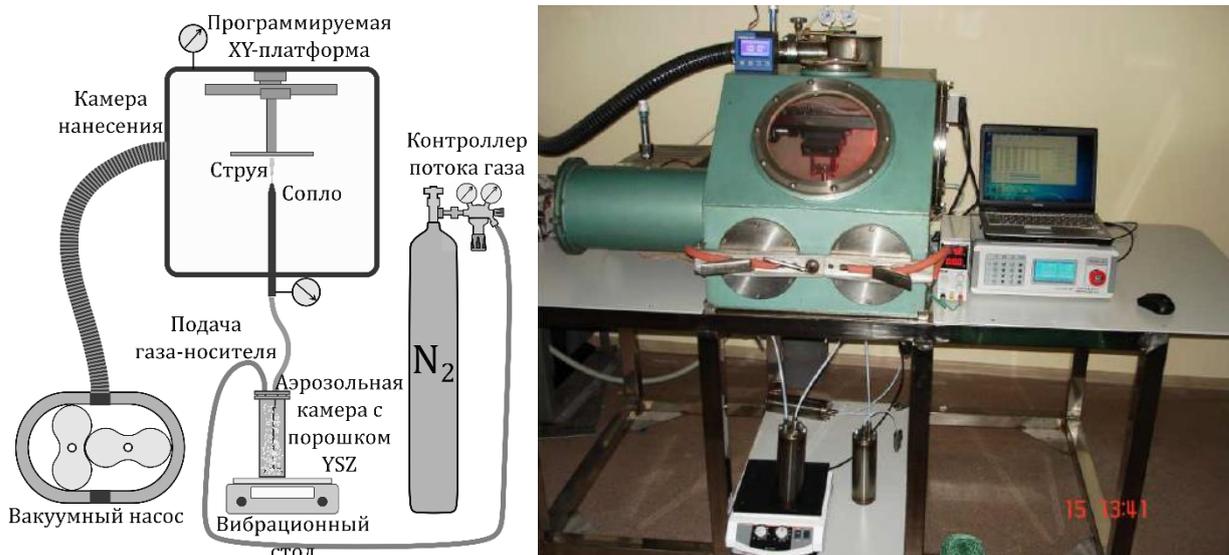


Рисунок 18. Схема (слева) и фото (справа) установки, используемой для нанесения тонкоплёночных слоёв твёрдого электролита

Тонкие плёнки были нанесены в вакуумной камере объёмом 0,3 м³. Сверхзвуковая струя аэрозоля формировалась осесимметричным соплом Лавалья с минимальным сечением 0.5 мм². Рабочий вакуум во время нанесения поддерживался на уровне порядка 200 Па. Тонкоплёночное покрытие было

образовано в результате столкновения частиц аэрозоля с поддерживающей поверхностью. Расстояние между соплом Лавая и подложкой во время нанесения слоя электролита составляло 10 мм.

В качестве газа-носителя использовался азот. Он смешивался с порошком вихревыми потоками в аэрозольной камере при избыточном давлении в 0,05 МПа. Аэрозольная камера располагалась на вибрационном столе с круговыми колебаниями Vibramax 100 (Heidolph, Германия). Угловая скорость круговых колебаний поддерживалась равной 600 оборотам в минуту, что близко к оптимальной для образования аэрозоля.

На рисунке 19 приведён чертёж сопла Лавая, использовавшегося в установке для «холодного» аэрозольного нанесения. Сопло изготовлено из нержавеющей стали, его элементы 1–3 соединены между собой лазерной сваркой. Размеры сопла указаны на чертеже в миллиметрах.

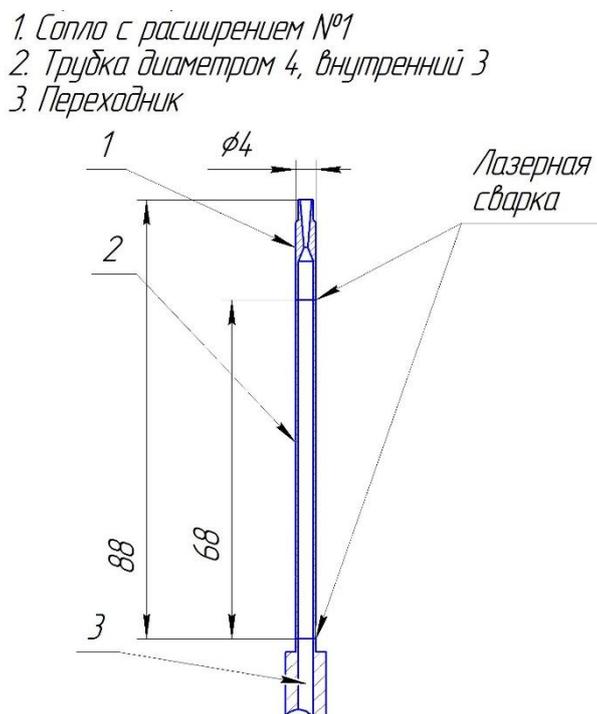


Рисунок 19. Чертёж сопла Лавая, использовавшегося в экспериментах по аэрозольному нанесению

Образец располагался на XY-платформе с программным управлением (Jiangxi Liansheng Technology Co., Китай). Для получения полного покрытия

широкой площади подложка двигалась по прямоугольному растру с шагом 0.2 мм последовательными переходами и последующим поворотом растра на 90°. Скорость платформы составляла 1 мм/с. Необходимая толщина пленки достигалась 4 циклами нанесения.

Применение гранулированных порошков для аэрозольного нанесения в вакууме позволяет формировать толстые керамические пленки площадью 1000×800 мм² с производительностью 1 мкм в минуту [16]. Более того, Парк и другие [17] показали возможность нанесения плотных оптически прозрачных плёнок из гранул Al₂O₃. Структура этих плёнок зависит от размера частиц исходного порошка. С другой стороны, присутствие агломератов в аэрозольной струе приводит к образованию пористых плёнок и неудовлетворительному качеству [10]. Таким образом, все порошки, упомянутые ранее, были подвергнуты тестовым нанесениям с использованием установки для «холодного» аэрозольного нанесения. Порошки GuangDong, Terio и SOFCMAN, представленные на рисунке 16, были успешно нанесены, но степень нанесения зависела от происхождения порошка. Порошки GuangDong и Terio показали более низкую степень нанесения, поэтому из трех порошков, приведенных на рисунке 16, только порошок SOFCMAN использовался в дальнейшем.

С порошками Aldrich и NeoХим также проводились пробные нанесения, но при этом не удалось достигнуть стабильного и быстрого нанесения. Порошок ЧМЗ показал быстрый рост плёнки, и был единственным выбран из группы агломерированных соединений (рисунок 17). Таким образом, в результате пробных нанесений порошки SOFCMAN и ЧМЗ были выбраны для дальнейшей оптимизации процесса.

4. Экспериментальные данные

4.1. Нанесение порошков без предобработки

Выбранные порошки – SOFCMAN и ЧМЗ были нанесены с помощью «холодного» аэрозольного нанесения. Тонкие плёнки спекались в течение 4 часов на воздухе при температуре 1350 °С. СЭМ–изображения поверхности (сверху) и сечения (снизу) для SOFCMAN (слева) и СМР (справа) приведены на рисунке 20.

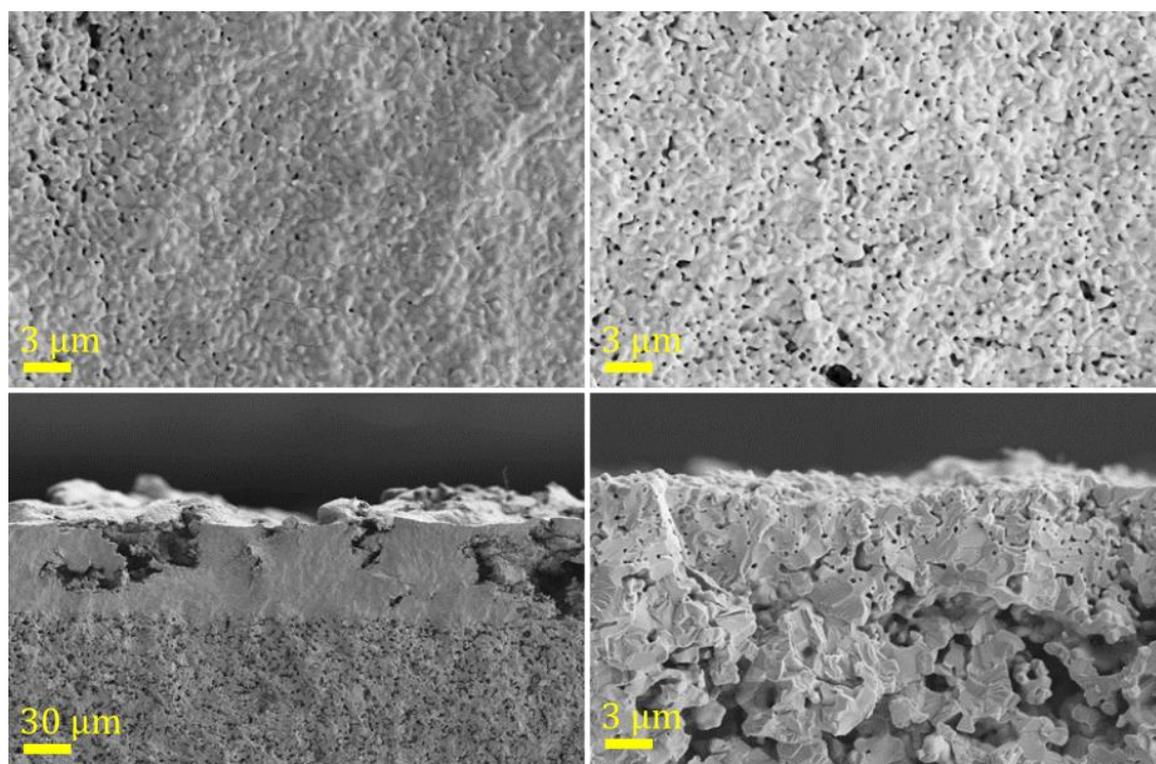


Рисунок 20. СЭМ–изображения поверхности плёнки (сверху) и сечения (снизу) для SOFCMAN (слева) и ЧМЗ (справа)

На рисунке 20 можно видеть, что порошок SOFCMAN дал возможность наносить плёнку толщиной 50 мкм (левое нижнее изображение). В этой плёнке есть трещины длиной около 30 мкм. Их присутствие можно объяснить формой и размером гранулированного порошка (рисунок 16 левое нижнее изображение). Мы полагаем, что эти гранулы сталкиваются с поверхностью и разделяются на более мелкие, которые и образуют плёнку. Гранулы большого размера не образовывали плотную плёнку во время нанесения. Трещины могут

также наблюдаться на изображении поверхности (рисунок 20 левое верхнее изображение).

Порошок ЧМЗ позволил формировать более однородную плёнку, но ее толщина составляла всего лишь 5 микрон. Также плёнка была пористой из-за агломерированной структуры порошка.

Поскольку трудности нанесения были вызваны морфологией порошка, мы пришли к выводу о необходимости помола порошков в шаровой мельнице для разрушения гранул (в случае с порошком SOFCMAN) и плотных агломератов (в случае с порошком ЧМЗ).

4.2. Нанесение преобработанных порошков

Порошки SOFCMAN и ЧМЗ были предварительно помолоты в планетарной мельнице в стаканах из оксида циркония шарами диаметром 10 мм, изготовленными также из оксида циркония, в течение двух часов.

Угловая скорость поддерживалась равной 400 оборотов в минуту. Помолотые порошки были нанесены посредством «холодного» аэрозольного нанесения.

В ходе нанесения выяснились следующие технологические особенности процесса: загрязнение образца агломератами и засорение трубок, подводящих аэрозоль.

Первую проблему удалось решить, изменяя угол наклона сопла к поверхности. При этом оказалось, что чем больше угол между соплом и плоскостью образца, тем больше вероятность образований агломератов на образце и, соответственно, их количество. Уменьшение же угла приводит к проявлению абразивной способности аэрозоля и при углах меньше критических осаждение прекращается и начинается процесс удаления уже нанесенных слоёв.

На рисунке 21 приведена фотография, сделанная в оптический микроскоп поверхности плёнки порошка SOFCMAN, нанесенной под углом 50°. Можно видеть, что здесь присутствуют характерные неровности, вызванные попаданием агломератов и их последующим удалением под действием наклонной струи.



Рисунок 21. Фотография плёнки SOFCMAN с присутствующими на ней агломератами, сделанная в оптический микроскоп

На рисунке 22 приведена фотография плёнки, нанесенной под углом 55° , можно видеть, что поверхность стала гораздо более гладкой. По этой причине для порошка SOFCMAN угол 55° принят оптимальным.

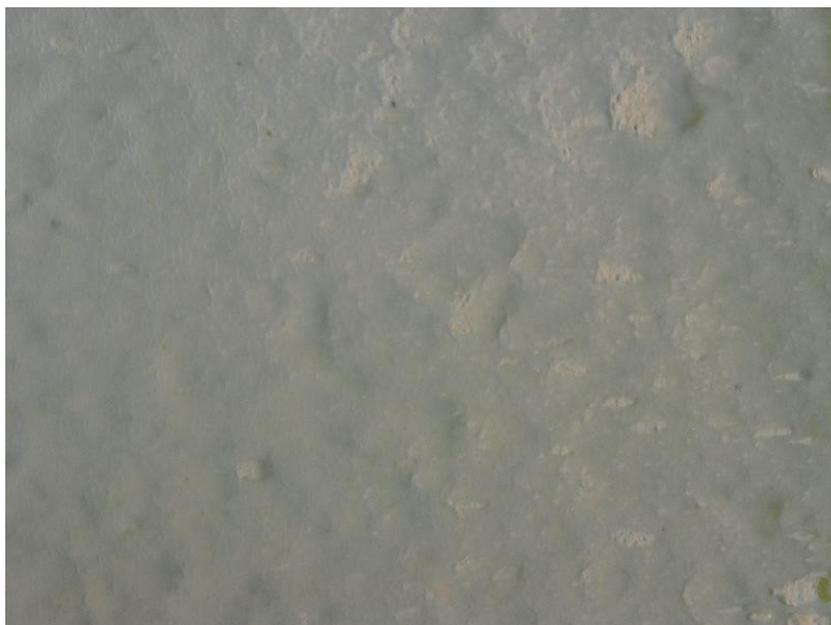


Рисунок 22. Фотография плёнки SOFCMAN после оптимизации угла нанесения, сделанная в оптический микроскоп

В ходе эксплуатации установки в течение длительного времени весьма вероятным оказывалось засорение подводящих трактов порошком *YSZ*. Последнее приводило к загрязнению поверхности образца агломератами,

отрывающимися от стенок подводящего тракта в процессе нанесения, что можно видеть на рисунке 23.



Рисунок 23. Фотография агломерата на поверхности анодной подложки, сделанная в оптический микроскоп

Эта проблема была решена разбиением одного долгого процесса нанесения на три более коротких и прочисткой подводящих трактов в перерывах между нанесениями. Фотография поверхности плёнки, изготовленной таким способом, сделанная в оптический микроскоп, представлена на рисунке 24.



Рисунок 24. Фотография поверхности анодной подложки, сделанная в оптический микроскоп после процесса нанесения с периодической прочисткой подводящего тракта

После устранения вышеупомянутых проблем удалось получить тонкие плёнки, СЭМ–изображения поверхности (изображения сверху) и сечений (изображения посередине и снизу) которых для различных увеличений (2,5 kX посередине и 5 kX снизу) для порошков SOFCMAN (слева) и ЧМЗ (справа) показаны на рисунке 25.

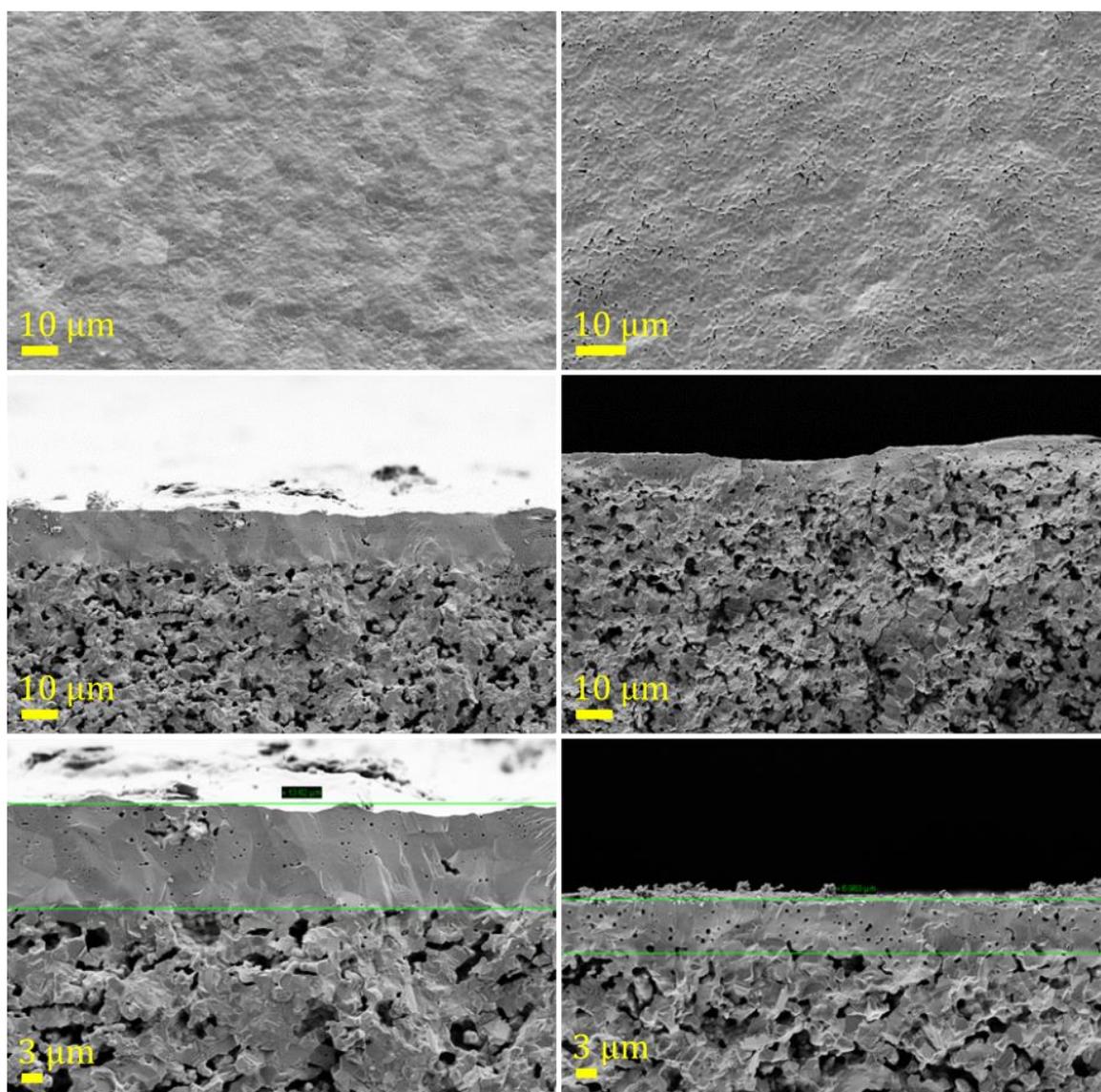


Рисунок 25. СЭМ – изображения поверхности плёнки (изображения сверху) и сечений (изображения посередине и снизу) для различных увеличений (2,5 kX сверху, посередине и 5 kX снизу) для порошков SOFCMAN (слева) и ЧМЗ (справа) после помола

Из рисунка 25 справа можно видеть, что помол порошка ЧМЗ не сильно изменил ситуацию. Энергия помола оказалась недостаточной для того, чтобы разрушить агломераты. Наносимая плёнка по-прежнему остается пористой.

Помол же порошка SOFCMAN принципиально изменил качество плёнки. Нам удалось нанести плёнку с дефектами, размеры которых много меньше толщины плёнки. Таким образом, необходимо избегать существования плотных агломератов для образования плотной плёнки посредством «холодного» аэрозольного нанесения.

Предметом дальнейших исследований станет нанесение катода и проведение электрохимических испытаний изготовленных ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции с электролитом, изготовленным методом «холодного» аэрозольного нанесения.

5. Заключение

В данной работе описаны результаты по нанесению газоплотных мембран электролита ТОТЭ посредством «холодного» аэрозольного нанесения в вакууме. Были использованы различные порошки YSZ изготовленные GuangDong Orient Zirconic, Qingdao Terio Corporation, Ningbo SOFCMAN Energy Technology (три гранулированных порошка), ЗАО «НеоХим», ПАО «ЧМЗ» и Aldrich. SOFCMAN и ЧМЗ были выбраны как наиболее перспективные порошки в каждой из групп. Было показано, что использование гранулированных порошков (таких как SOFCMAN) позволяет получать покрытие с высокой производительностью (толщина 50 мкм за 4 прохода со скоростью 1 мм/с). С другой стороны, нанесение гранулированных порошков приводит к образованию плёнок, которые после отжига имеют в своей структуре дефекты такие как поры и каналы. Помол в планетарной мельнице кардинально меняет ситуацию для гранулированного порошка SOFCMAN, поскольку при этом разрушаются гранулы, что дает возможность образовать газоплотную однородную плёнку. Что касается ЧМЗ, помол не приводит к ощутимым изменениям в структуре плёнки, поскольку энергия шаров недостаточна для разрушения агломератов. Поэтому присутствия этих агломератов следует избегать для получения газоплотных плёнок методом «холодного» аэрозольного нанесения. Предметом дальнейших исследований станет нанесение катода и проведение электрохимических испытаний изготовленных ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции с электролитом, изготовленным методом «холодного» аэрозольного нанесения.

6. Доклады на конференциях и публикации по результатам работы

Результаты данной работы были представлены на всероссийской конференции с международным участием:

С.И. Бредихин, Д.А. Агарков, Е.А. Агаркова, И.Н. Бурмистров, А.М. Черкасов, В.Е. Пуха, Д.В. Яловенко, Н.В. Лысков ««Холодное» аэрозольное осаждение в вакууме как перспективный метод формирования тонкопленочного твердого электролита твердооксидных топливных элементов», в: Всероссийская конференция с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе" (2019),

а также приняты в программу международной конференции 16th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XVI), которая пройдет в сентябре 2019 года в Киото, Япония.

Результаты работы были приняты к печати в журнал ECS Transactions:

S.I. Bredikhin, D.A. Agarkov, E.A. Agarkova, I.N. Burmistrov, A.M. Cherkasov, V.E. Pukha, D.V. Yalovenko, N.V. Lyskov "Aerosol Deposition as a Promising Technique to Fabricating a Thin-film Solid Electrolyte of Solid Oxide Fuel Cells", ECS Transactions, vol. 91, accepted (2019).

7. Использованная литература

1. *Payne R., Love J., Kah M.* Generating Electricity at 60% Electrical Efficiency from 1 - 2 kWe SOFC Products // ECS Transactions. 2009. Vol. 25, № 2. P. 231–239.
2. *Halinen M. et al.* Performance of a 10 kW SOFC Demonstration Unit // ESC Transactions. 2011. Vol. 35, № 1. P. 113–120.
3. *Horiuchi K.* Current Status of National SOFC Projects in Japan // ECS Transactions. 2013. Vol. 57, № 1. P. 3–10.
4. *Елисеева Г. М.* Влияние токовой нагрузки и состава топливной атмосферы на химический потенциал кислорода в Ni-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₂ аноде ТОТЭ: дисс. магистра. ИФТТ. Черногловка, 2019.
5. *Д. А. Азарков.* Изучение взаимосвязи микроструктуры и процессов переноса заряда в композиционных электродах ТОТЭ планарной геометрии: дисс. канд. физ.-мат. наук. ИФТТ. Черногловка, 2016.
6. *Bove R., Ubertini S.* Modeling solid oxide fuel cells: methods, procedures and techniques. NY.: Springer, 2009.
7. *Yamamoto O.* Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects // Electrochimica Acta. 2000. Vol. 45, № 15-16. P. 2423–2435.
8. *Бредихин С.И., Голодницкий А.Э., Дрожжин О.А., Истомин С.Я., Ковалевский В.П., Филиппов С.П.* Стационарные энергетические установки с топливными элементами: материалы, технологии, рынки. М.: НТФ "Энергопрогресс", 2017. 392 с.
9. *Цыбров Ф. М.* Исследование токогенерирующих реакций в композиционных анодах твердооксидных топливных элементов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света: дисс. магистра. МФТИ. Черногловка, 2017.
10. *Hanft D. et al.* An Overview of the Aerosol Deposition Method: Process Fundamentals and New Trends in Materials Applications // Journal of Ceramic Science and Technology. 2015. Vol. 6, № 3. P.147–182.

11. *Agarkov D.A. et al.* Structure and Transport Properties of Zirconia-Based Solid Solution Crystals Co-Doped with Scandium and Cerium Oxides // Russian Journal of Electrochemistry. 2018. Vol. 54, № 6. P. 459–463.
12. *Kuritsyna I.E. et al.* Electrotransport Characteristics of Ceramic and Single Crystal Materials with the $(\text{ZrO}_2)_{0.89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.01}$ Composition // Russian Journal of Electrochemistry. 2018. Vol. 54, № 6. P. 481–485.
13. *Agarkov D. et al.* Structure and transport properties of melt grown Sc_2O_3 and CeO_2 doped ZrO_2 crystals // Solid State Ionics. 2018. Vol. 322. P. 24–29.
14. *Akedo J.* Room Temperature Impact Consolidation (RTIC) of Fine Ceramic Powder by Aerosol Deposition Method and Applications to Microdevices // Journal of Thermal Spray Technology. 2008. № 2 (17). C. 181–198.
15. *Akedo J., Lebedev M.* Microstructure and Electrical Properties of Lead Zirconate Titanate $(\text{Pb}(\text{Zr}_{52}/\text{Ti}_{48})\text{O}_3)$ Thick Films Deposited by Aerosol Deposition Method // Japanese Journal of Applied Physics. 1999. № Part 1, No. 9B (38). C. 5397–5401.
16. *Akedo J. et al.* Aerosol Deposition (AD) and Its Applications for Piezoelectric Devices // Advanced Piezoelectric Materials. 2017. P. 575–614.
17. *Park J.-H. et al.* Effect of raw powder particle size on microstructure and light transmittance of α -alumina films deposited by granule spray in vacuum // Ceramics International. 2016. Vol. 42, № 2. P. 3584–3590.