УДК 544.6.018.4

КЕРАМИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ СКАНДИЙ-СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ZrO₂, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ПЛЕНОЧНОГО ЛИТЬЯ¹

© 2014 г. О. В. Тиунова², О. Ю. Задорожная, Ю. К. Непочатов, И. Н. Бурмистров*, И. Е. Курицына*, С. И. Бредихин*

ООО "Керамик Инжиниринг" 630049, Новосибирск, Красный просп., 220, Россия *Учреждение Российской академии наук Институт физики твердого тела 142432, Черноголовка, ул. академика Осипьяна, 2, Россия Поступила в редакцию 10.09.2013 г.

Представлены результаты исследования твердоэлектролитных мембран состава 89 мол. % ZrO_2 – 10 мол. % Sc_2O_3 –1 мол. % CeO_2 , полученные методом шликерного литья на движущуюся ленту. Оптимизация технологических параметров литья и спекания мембран позволила изготовить плоскопараллельные газоплотные пластины толщиной 200–250 мкм, которые были испытаны в модельных твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) планарной конструкции со стандартными электродами на основе никельсодержащих керметов и манганита лантана-стронция. Показано, что, хотя в результате диффузии примеси оксида алюминия в ходе производственного процесса электропроводность таких мембран ниже по сравнению со спрессованными и спеченными компактными образцами, удельная снимаемая мощность ТОТЭ достаточно высока и достигает 430 мBт/см² при 850°С.

Ключевые слова: твердооксидные топливные элементы, диоксид циркония, шликерное литье, газоплотная твердоэлектролитная керамика, вольт-амперные характеристики, ионная проводимость

DOI: 10.7868/S0424857014080155

введение

Материалы на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидами редкоземельных элементов, могут быть использованы в качестве твердых электролитов оксидных топливных элементов, электрохимических датчиков кислорода в оксидных расплавах и газах, высокотемпературных электролизеров водяного пара и диоксида углерода и электрокаталитических реакторов различных типов [1–6]. Керамические материалы, претендующие на роль кислород-ионпроводящих электролитов, должны удовлетворять многочисленным требованиям [4, 5, 7]: 1) высокие значения ионной и минимальные значения электронной проводимости в рабочем интервале температур и химических потенциалов кислорода; 2) термодинамическая и термомеханическая стабильность в этих условиях; 3) термическая и химическая стойкость; 4) газоплотность; 5) высокая скорость межфазного обмена кислородом и отсутствие блокирующих эффектов на интерфейсах с электродными материалами и газовой фазой; 6) достаточные механические характеристики керамики, обеспечивающие ее целостность при нанесении покрытий, сборки твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и последующей эксплуатации.

Наиболее распространенным твердым электролитом является диоксид циркония, стабилизированный иттрием [3–5]. Более высокая ионная проводимость может быть достигнута при стабилизации кубической фазы ZrO_2 путем одновременного введения Sc^{3+} и других катионов сравнительно малого радиуса, таких как Ce^{4+} или Y^{3+} . Для изготовления изделий из керамики на основе диоксида циркония используются различные методы: прессование, литье термопластичного шликера, инжекционное формование. Для получения керамических пластин толщиной до 1.5 мм широко используется метод пленочного литья [8–11]. Данный метод является предпочти-

¹ Публикуется по докладу на Всероссийской конференции с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе", Черноголовка, 2013.

² Адреса авторов для переписки: tiunovaov@gmail.com (О.В. Тиунова); buril@issp.ac.ru (И.Н. Бурмистров).

Приготовление шликера смешиванием субмикронного порошка 10Sc1CeSZ с растворителем (метилэтилкетон/изопропанол), связкой (поливинилбутираль), пластификатором (дибутилфталат и полиэтиленгликоль) и диспергатором (очищенный рыбий жир)



Рис. 1. Схема процесса изготовления газоплотных твердоэлектролитных мембран 10Sc1CeSZ методом шликерного литья на движущуюся ленту.

тельным для изготовления относительно тонких твердоэлектролитных мембран для ТОТЭ, высокотемпературных электролизеров и других электрохимических устройств, эксплуатационные характеристики которых прямо зависят от толщины и качества ион-проводящей керамики [5]. Целями данной работы являлись разработка технологии изготовления высокоплотной керамики из стабилизированного диоксида циркония методом шликерного литья на движущуюся ленту, исследование транспортных свойств полученных материалов и изучение поведения изготовленных твердоэлектролитных мембран в модельных ТОТЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изготовление и исследование керамических мембран

Для получения газоплотных планарных мембран использовался порошок стабилизированного диоксида циркония состава ZrO_2 —10 мол. % Sc_2O_3 — 1 мол. % CeO₂ (**10Sc1CeSZ**) производства Terio Corporation (Китай). Схема технологического процесса представлена на рис. 1. Отливка керамической ленты производилась на линии КЕКО (Словения). Удаление связки и спекание производилось в печах Nabertherm (Германия) при 1450—1520°C.

Для отливки были приготовлены шликеры на органических растворителях (метилэтилкетон, этанол, толуол, изопропанол) с содержанием твердой фазы более 60 мас. % (интервал вязкости от 1500 до 4000 мПа с). Растворитель позволяет быстрее смешать компоненты органической фазы, получить органическую фазу нужной вязкости для более полной гомогенизации с порошками керамического наполнителя и придать керамической композиции текучесть, что делает возможным формирование листового материала. При этом использование бинарного растворителя обеспечивает контроль растворимости компонентов, реологических свойств шликера и скорости высыхания ленты. В ходе экспериментов использовались азеотропные смеси метилэтилкетона/изопропанола, толуола/этанола и толуола/изопропанола. Было установлено, что применение изопропилового спирта делает возможным получить суспензии с меньшей вязкостью, в то время как добавка метилэтилкетона дает лучшие литейные характеристики шликера (рис. 2). Необходимо отметить, что использование в шликере толуола/изопропанола приводило к образованию трещин на всей поверхности пленки. В качестве диспергатора, позволяющего связать частицы порошка и органического связующего посредством липофильной и гидрофильной групп, предотвращая агрегацию, был использован очищенный рыбий жир (menhaden fish oil). Выбор поливинилбутираля в качестве связующего компонента был основан на необходимости обеспечения плавного режима последующей термической обработки, которая оптимизировалась на основе результатов термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, полученных с помощью анализатора Netzsch (Германия).

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 50 № 8 2014



Рис. 2. Влияние органических растворителей на вязкость шликера: *1* — метилэтилкетон/изопропанол, *2* — толуол/изопропанол, *3* — толуол/этанол.

Плотность керамических лент, полученных методом пленочного литья, измерялась методом гидростатического взвешивания. Рентгенофазовый анализ проводился при комнатной температуре на дифрактометре SIEMENS D-500-BRAUN, Х02-1787 с позиционно-чувствительным детектором и с первичным монохроматором для СиКа1-излучения. Исследования микроструктуры спеченных мембран и модельных ТОТЭ осушествляли с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения SUPRA 50VP с системой микроанализа INCA Energy+ (Великобритания). Ионная проводимость была измерена методом импедансной спектроскопии при помощи измерителя импеданса Solartron SI 1260 (США) в диапазоне частот от 1 Hz до 10 MHz и температурах от 300 до 900°С на воздухе.

Изготовление модельных топливных элементов

Модельные ТОТЭ были изготовлены на основе несущих твердоэлектролитных мембран диаметром 21 мм с нанесенными на противоположные поверхности пористыми анодом и катодом. Нанесение композиционных электродов (плошадь 1.5 см²) проводилось методом трафаретной печати на станке "EKRA MAT S45". Пористый анод состоял из двух слоев: функционального, где происходят реакции окисления топлива, и токосъемного. Для приготовления паст, используемых для нанесения функционального анодного слоя, были использованы порошки из смеси 60 об. % твердого электролита ZrO₂-10 мол. % Sc₂O₃-1 мол. % CeO₂ (Terio Corporation, Китай) и 40 об. % NiO (Aldrich, Германия). Для нанесения токосъемного (внешнего) слоя анода были изготовлены пасты из порошков,



Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения поперечных сечений двухслойных композиционных электродов модельных ТОТЭ: а – анод, б – катод.

содержащих 40 об. % 10Sc1CeSZ и 60 об. % NiO. В двухслойном композиционном аноде внешний слой обеспечивает, в частности, равномерное распределение тока и электрический контакт с токосъемом из платиновой сетки. При этом кроме высокой электронной проводимости он должен обладать значительной пористостью для обеспечения диффузии газов к внутреннему функциональному слою анода. Для приготовления электродных паст в смесь порошков компонентов добавляли требуемое количество связующего Heraeus V-006; для контроля вязкости получаемых паст использовался разбавитель Heraeus RV-372. Анодную пасту перемешивали в миксере Thinky-Mixer ARE-250 (Япония) до полной гомогенизации. После нанесения функционального и токосъемного слоев их подвергали совместному спеканию при температуре 1380°С. В качестве иллюстрации на рис. За приводится электронномикроскопическое изображение поперечного сечения двухслойного анода. Толщина функционального и токосъемного слоев составляет 15 и 30 мкм соответственно.



Рис. 4. Зависимость плотности керамических мембран 10Sc1CeSZ, полученных методом шликерного литья на движущуюся ленту, от температуры спекания.

Катод модельного ТОТЭ также состоит из функционального и внешнего токосъемного слоев. За протекание реакции восстановления газообразного кислорода до анионов О²⁻ отвечает функциональный слой катода. Для увеличения плотности каталитически активной трехфазной границы этот слой изготавливался из композита, который содержал 40 об. % порошка 10Sc1CeSZ и 60 об. % (La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO₃, синтезированного цитратным методом. Для нанесения токосъемного слоя были изготовлены пасты из порошка (La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO₃. Электродные пасты производились с добавлением связующего Heraeus V-006 и разбавителя Heraeus RV-372. Отжиг двухслойных композиционных катодов осуществляли при 1100°С на воздухе. Микроструктура катодов проиллюстрирована на рис. 3б. Как и для анодов, толщина функционального и токосъемного слоев катода составляла примерно 15 и 30 мкм соответственно.

Тестирование модельных ТОТЭ

Электрохимические характеристики ТОТЭ исследовали в измерительной ячейке с разделенными газовыми пространствами на автоматизированном газо-температурном стенде. Состав и скорость потоков окислительной и восстановительной смесей управлялись контроллерами Bronkhorst (Голландия). В качестве балластного газа использовали азот. Стенд позволял управляемо менять температуру рабочей зоны (25–1000°С), состав топливной и окислительной газовых смесей, а также скорость их подачи (до 1 л/мин). Нагрев ячейки до рабочих температур осуществляли со скоростью 200°С/ч. Вольт-амперные характеристики модельных ТОТЭ снимались четырехконтактным методом, для чего использовался высокоточный



Рис. 5. Образцы спеченных керамических мембран 10Sc1CeSZ размером $50 \times 50 \times 0.25$ мм³ (а) и их микроструктура (б).

стабилизатор тока (ИФТТ РАН), управляемый при помощи цифро-аналогового преобразователя. Измерения производились в температурном диапазоне 750–900°С. Состав окислительной смеси — искусственный воздух ($O_2/N_2 = 20/80$). В качестве топлива использовалась смесь водорода и азота в отношении 1 : 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимальной температурой спекания пластин 10Sc1CeSZ является 1500°С, поскольку при этой температуре достигнута максимальная плотность (рис. 4). При повышении температуры наблюдается снижение плотности и увеличение пористости за счет интенсивного роста зерен. После спекания отклонения от плоскостности составили менее 40 мкм; мембраны 10Sc1CeSZ имели плотность 5.75 г/см³ и были газоплотными (рис. 5). Толщина керамических мембран варьировалась в интервале 200–250 мкм. Рентгенографические и электронно-микроскопические исследования под-



Рис. 6. Импедансные спектры керамики 10Sc1CeSZ, изготовленной методами литья на движущуюся ленту (*1*) и прессования с последующим спеканием (*2*), при 420°С и атмосферном давлении кислорода. Спектры нормализованы к геометрическим размерам образцов.

твердили отсутствие примесных фаз в пределах чувствительности этих методов, а также гомогенность микроструктуры спеченных пластин и отсутствие трещин и других значимых дефектов.

Микроанализ катионного состава и импедансная спектроскопия показали, однако, наличие небольшой примеси Al³⁺, которая может быть растворена в кристаллической решетке твердого электролита и/или сегрегирована на границах зерен и приводит к некоторому понижению ионной проводимости. В качестве примера на рис. 6 сравниваются годографы импеданса, полученные для двух мембран при 425°С. Первая мембрана толщиной 220 мкм была изготовлена методом шликерного литья на движущуюся ленту; вторая, толщиной 510 мкм, была спрессована из того же порошка и также спечена при 1500°С. Из импедансных спектров вычислялось удельное сопротивление керамики. Так, на представленном годографе собственному (объемному) сопротивлению исследуемых керамик соответствует полукруг в высокочастотной части импедансного спектра, а низкочастотная часть отвечает электродным процессам. Очевидно, что ионная проводимость материала, изготовленного методом прессования, примерно в 2 раза выше по сравнению с керамикой, изготовленной методом шликерного литья. Данная тенденция сохраняется во всем исследованном температурном интервале (рис. 7), в то время как энергия активации ионного переноса не зависит от метода изготовления в пределах экспериментальной погрешности. Наблюдаемое понижение электропроводности в случае пластин, изготовленных методом шликерного литья на движущуюся ленту, значительно превосходит погрешность изме-



Рис. 7. Температурные зависимости удельной электроводности твердоэлектролитных мембран 10Sc1CeSZ, изготовленных методами литья на движущуюся ленту (1) и прессования с последующим спеканием (2).

рений электропроводности и связано с наличием примеси Al₂O₃, обнаруженной с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа (рис. 8). Источником примеси является диффузия из подложки в относительно тонкую ленту во время ее спекания. Количество Al₂O₃, оцененное по результатам микрозондового анализа, составляет около 0.8 мас. %. Исходя из фазовых соотношений, известных для аналогичных материалов [4, 5], такое количество оксида алюминия может растворяться в структуре кубического ZrO₂, хотя значительная сегрегация на межзеренных границах керамики также не может быть исключена. В случае образования флюоритоподобного твердого раствора концентрация Al³⁺ в кристаллической решетке составила бы примерно 1 ат. %, что может приводить к весьма значимому уменьшению ионной проводимости [5]. Аналогичный эффект может ожидаться и в случае, когда оксид алюминия, который является изолятором, сегрегируется на границах зерен в процессе спекания и в последующем блокирует ионный перенос.

Вне зависимости от наличия примеси в твердоэлектролитных мембранах, изготовленных по технологии шликерного литья, модельные ТОТЭ с этими мембранами показали хорошие характеристики. Например, при температуре 850°С и толщине мембраны около 250 мкм максимальная удельная снимаемая мощность составила 430 мВт/см² (рис. 9). Это свидетельствует о достаточно высоком качестве тонких пластин 10Sc1CeSZ, отсутствии растрескивания и, следовательно, достаточной механической прочности, а также об отсутствии блокирующих слоев на поверхности



Рис. 8. Примеры рентгенофлуоресцентных спектров керамики 10Sc1CeSZ, изготовленной методами шликерного литья на движущуюся ленту (сверху) и прессования с последующим спеканием (снизу). Стрелка показывает один из наиболее интенсивных характеристических пиков алюминия.



Рис. 9. Вольт-амперные и мощностные характеристики модельного топливного элемента с твердоэлектролитной мембраной 10Sc1CeSZ.

мембран и хорошего взаимодействия с катодами в процессе изготовления ТОТЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были разработаны технологические режимы изготовления твердоэлектролитных мембран состава ZrO₂-10 мол. % Sc₂O₃-1 мол. % CeO₂ методом шликерного литья на движущуюся ленту, включая состав шликера и условия термической обработки. Получены плоскопараллельные газоплотные пластины с плотностью 5.75 г/см³, толшиной 200-250 мкм и размерами 50 × 50 мм². Найдено, что диффузия оксида алюминия в керамическую твердоэлектролитную ленту в ходе термообработки приводит к понижению ионной проводимости. Данный эффект не имеет критического значения для мощностных характеристик модельных топливных элементов с поддерживающей мембраной на основе диксида циркония, которые определяются в первую очередь каче-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 50 № 8 2014

ством и толщиной мембран. При 850° С и использовании смеси 50% $H_2-50\%$ N_2 в качестве топлива максимальная удельная снимаемая мощность модельных ТОТЭ со стандартными керметным и манганитным электродами составила 430 мBT/см². Дальнейшее совершенствование технологии литья мембран требует применения конструкционных материалов на основе ZrO₂ на всех стадиях технологического процесса изготовления мембраны.

Работа выполнялась при частичной поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (договор 14.В25.31.0018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Эванс А.Г., Лэнгдон Т.Г. Конструкционная керамика. М.: Металлургия, 1980. 256 с.
- 2. Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П., Семенов С.С. Керамика для машиностроения. М.: Научтехлитиздат, 2003. 384 с.

- 3. *Mistier R.E., Twiname E.R.* Tape Casting. Theory and Practice. Westerwille: Wiley. Amer. Ceramic Soc. 2000. 298 c.
- 4. *Zhuiykov S.* Electrochemistry of Zirconia Gas Sensors. Boca Raton: CRC Press, 2007. 320 c.
- 5. Solid State Electrochemistry I: Fundamentals, Materials and their Applications / Ed. Kharton V.V. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. 506 c.
- Tsipis E.V., Kharton V.V. // J. Solid State Electrochem. 2011. V. 15. P. 1007.
- 7. *Chen C.-C., Liau L.C.K., Jung G.B., Chan S.H.* // ECS Transactions. 2007. V. 7. P. 2161.
- 8. Timakul P., Jinawath S., Aungkavattana P. // Ceram. Int. 2008. P. 867.
- 9. Hiroshi К. Пат. JP63136677 (Япония). 1988.
- 10. Барбашов В.И., Носова Е.В. // Огнеупоры и техническая керамика. 2011. № 1–2. С. 3.
- 11. Hoffmann C., Grote D. Пат. (Германия). 1989.