

**Е. А. Кораблёва** (✉), **М. А. Майзик**, **Н. Н. Саванина**

ГНЦ РФ ОАО «ОНПП «Технология», г. Обнинск Калужской обл., Россия

УДК 666.762.5:621.3.035.4

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛНОЧНЫХ СТРУКТУР ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Исследована зависимость влияния высокоэффективного помола на получение плотных твердых электролитов в виде пленки из химически осажденных порошков диоксида циркония на примере системы $ZrO_2 + 8 \text{ мол. \% } Y_2O_3$. Изменения в морфологии и гранулометрическом составе частиц ZrO_2 , происходящие при помоле, оказывают влияние на свойства спеченной керамики. При спекании происходит наследование структуры порошка. Уменьшение степени агломерации при помоле химически осажденных порошков в бисерной мельнице (до 2 мкм) дает возможность получать при спекании более плотную наноструктуру (до 50 нм) по сравнению со структурой образцов из порошков после помола в шаровой мельнице. Определены оптимальные свойства исходных порошков для получения качественных плотных пленок толщиной до 170 мкм методом литья на движущуюся подложку.

Ключевые слова: твердооксидные топливные элементы, твердые электролиты, пленочное литье, нанокристаллические порошки диоксида циркония, гранулометрический состав порошков, наноструктура, помол в шаровой и бисерной мельницах.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время переход от невозобновляемых источников энергии к возобновляемым — задача государственного значения. Перспективными источниками энергии с высоким КПД (до 70 %), обладающим высокой экологичностью, бесшумностью и длительностью непрерывной работы (до десятков лет) являются энергоустановки, основанные на прямом преобразовании химической энергии топлива в электрическую на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Твердые электролиты для ТОТЭ изготавливаются из керамических материалов из диоксида циркония.

В Японии, Германии, Австралии разработка энергетических установок на основе ТОТЭ достигла этапа коммерциализации [1, 2]. В России создание и внедрение ТОТЭ сдерживается высокой стоимостью изготовления опытных энергетических установок, что, в частности, обусловлено применением технологий, не обеспечивающих высокий выход годных твердых электролитов и электрохимических элементов на их основе.

Решение проблемы возможно при использовании новых технологий формования, позволяющих получать серийно твердые электролиты в виде пленочных структур толщиной 100–200 мкм. Уменьшая толщину и получая плотную структуру проводящей керамики, можно улучшить проводящие свойства твердых электролитов и снизить температуру эксплуатации ТОТЭ с 950–1000 до 850–700 °С. Снижение температуры эксплуатации ТОТЭ на 100–150 °С обеспечивает существен-

ное увеличение ресурса работы энергоустановок вследствие уменьшения деградации керамических и металлических деталей установок.

Изготовление пленки методом литья представляет собой процесс подачи шликера через щель, заданную металлическим ракелем, на подложку, движущуюся с контролируемой скоростью. Основными компонентами шликера являются керамический порошок и органическая временная технологическая связка (ВТС). ВТС для пленочного литья многокомпонентная, каждый компонент выполняет свою функцию:

- связующее поддерживает уровень прочности при формовании;
- диспергатор является пространственным барьером между частицами и растворителями;
- пластификатор обеспечивает реологические свойства шликера и придает пластичность отлитой керамике;
- растворитель служит основой ВТС;
- поверхностно-активное вещество увеличивает смачиваемость керамического порошка посредством снижения поверхностного натяжения.

Толщина и качество пленки зависят от многих факторов: свойств исходного порошка и состава шликера, скорости подачи движущейся подложки, скорости подачи воздуха и отвода газов удаляемых растворителей при последующей сушке, а также от температуры сушки. Состав шликера должен обеспечивать достаточный уровень пластичности «сырой» пленки, чтобы в процессе совмещения ее в стек давлением устранить возможные отклонения толщины. Если разнотолщинность пленки составляет хотя бы 1 мкм, то разница стека в 100 слоев по толщине может достичь 100 мкм. Неоднородность по толщине компенсируется локальной деформацией пла-



Е. А. Кораблёва
E-mail: elena_1@nightmail.ru



стичной «сырой» пленки в процессе прессования стека электрохимических элементов [3].

В технологии пленочного литья первостепенными являются свойства исходного порошка. Количество временной связки зависит от свойств порошка: формы и размера частиц, величины удельной поверхности. Малые размеры частиц и высокая удельная поверхность требуют введения большего количества ВТС. Но с увеличением содержания ВТС возрастает пористость пленки после окончательного спекания. Если частицы порошка имеют большой размер и небольшую удельную поверхность, то требуется меньшее количество связующего, но при этом трудно получить электролит с высокой плотностью после окончательного спекания. Важное значение в этом процессе имеет однородность исходного порошка по размеру и форме частиц. Именно однородность размеров частиц порошка обеспечивает получение качественной «сырой» пленки после формования и спекание ее после обжига до минимальной пористости [4].

Цель данного исследования состоит в том, чтобы определить оптимальные свойства исходного порошка диоксида циркония, необходимые для получения качественной «сырой» пленки заданной толщины и высокой плотной структуры твердого электролита ТОТЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного использовали порошок состава $ZrO_2 + 8 \text{ мол. \% } Y_2O_3$, полученный методом химического осаждения из растворов солей. Известно, что спеченная керамика этого состава представлена в основном кубической кристаллической фазой, основной характеристикой которой является высокая ионная проводимость, но при этом керамика в кубической фазе плохо спекается до плотного состояния. Порошок после термообработки для перевода осажденных гидроксидов циркония и иттрия в твердый раствор оксидов имел удельную поверхность $S_{уд} = 3 \text{ м}^2/\text{г}$ и был сильно агломерирован (55–170 мкм).

Химически осажденный исходный порошок требуется измельчить, чтобы разрушить агломераты, получающиеся при осаждении. Исходный порошок подвергали помолу в шаровой и бисерной мельницах. Помол в бисерной мельнице DISPERMAT CN 10F2 фирмы «VMA-Getzmann» проводили бисером из диоксида циркония диаметром 1,5 мм с добавлением дистиллированной воды. После помола в бисерной мельнице порошок подвергали сушке в распылительной сушилке B290 фирмы «Buchi». Помол в шаровой мельнице проводили при соотношении мелющие тела : материал 3 : 1. В табл. 1 представлены данные о времени помола исследуемых порошков.

После помола были определены следующие свойства порошков:

Таблица 1. **Время помола порошков**

Экспериментальная партия	Мельница	Время помола, ч
1	До помола	0
2	Шаровая	12
3	»	24
4	Бисерная	0,5
5	»	1
6	»	2

– пикнометрическая плотность на гелиевом пикнометре AccuPyc II 1340;

– удельная площадь поверхности методом БЭТ на установке T1STAR3020;

– гранулометрический состав частиц-агломератов лазерно-дифракционным методом с помощью прибора ANALYSETTE 22 Microtec plus;

– предельный размер кристаллитов рентгеновским способом на дифрактометре ДРОН-6.

Свойства порошков приведены в табл. 2.

Морфологию частиц определяли на электронном микроскопе EVO-40 фирмы «Carl Zeiss» (Германия), результаты исследований показаны на рис. 1.

Из каждой партии полученного порошка на планетарном миксере Kurabo KK-2000 фирмы «Mazerustar» (Япония) были приготовлены партии шликера для литья пленки. Состав шликера: соотношение твердой фазы и ВТС для всех порошков подбирали так, чтобы вязкость и литейная способность были одинаковы. Время перемешивания при приготовлении всех партий было также одинаковое и составляло 0,5 ч. Состав шликера экспериментальных партий представлен в табл. 3.

Пленки из приготовленных шликеров отличали по одному режиму: скорость подачи подложки 0,4 м/мин, расстояние между ракем и подложкой 0,6 мм. Из полученных керамических пленок изготовили образцы-диски диаметром 60 мм и толщиной 170 мкм, спеченные при 1600 °С с выдержкой 1 ч. Методом гидростатического взвешивания определены кажущаяся плотность и открытая пористость образцов.

Таблица 2. **Свойства химически осажденных порошков до и после помола**

Показатели	Экспериментальная партия					
	1	2	3	4	5	6
Пикнометрическая плотность, г/см ³	5,89	5,99	6,02	6,01	6,0	6,01
Удельная поверхность, м ² /г	3,0–3,7	4–5	5–6	7–8	7–8	8–10
Предельный размер кристаллитов в области когерентного рассеяния, нм	38	34	28	22	23	17
Размер агломератов, мкм	40–45	0,2–23,4	0,2–15,7	0,2–2,1	0,1–5,6	0,1–12,3

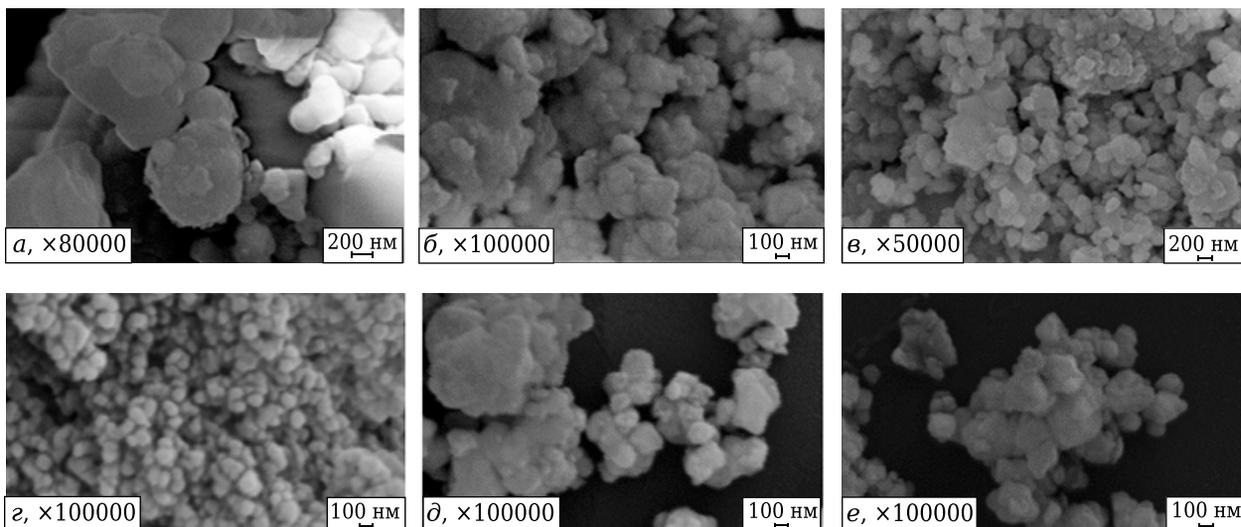


Рис. 1. Морфология порошка до помола (а), после помола в шаровой мельнице 12 (б) и 24 ч (в), в бисерной мельнице 0,5 ч (з), 1 ч (д) и 2 ч (е)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ полученных результатов определения основных свойств порошков после помола (см. табл. 2) показал, что наиболее эффективным способом уменьшения степени агломерации порошков является помол в бисерной мельнице в течение 0,5 ч. Более длительный помол приводит к обратному процессу — слипанию частиц и повторному образованию агломератов. Помол в течение 0,4 ч не уменьшал исходные агломераты.

Гранулометрический состав механоактивированных помолом порошков был измерен лазерно-дифракционным методом. Результаты измерения представлены на рис. 2 и 3.

Полученные значения структурных параметров показывают, что в образце из порошка (рис. 4, а) без помола наблюдается монолитное спекание больших кластеров частиц с большим количеством пор. В образцах из порошков (рис. 4, б, в) после помола в шаровой мельнице количество пор уменьшается, морфология изменяется. Зерна становятся четко ограненные, но при этом присутствуют крупные агломераты размером до 20

Таблица 3. Состав шликера экспериментальных партий, мас. %

Компонент	Экспериментальная партия					
	1	2	3	4	5	6
Керамический порошок $ZrO_2 + 8$ мол. % Y_2O_3	70,5	68,2	68	65	64	63,0
Этиловый спирт — растворитель	7,2	8,0	8,0	8,7	8,5	8,3
Трихлорэтилен — растворитель	15,89	17,39	17,59	19,89	21,09	22,89
Поливинилбутираль — связующее	2,34	2,34	2,34	2,34	2,34	2,34
Дибутилфталат — пластификатор	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
Синтаמיד — ПАВ	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
Рыбий жир — диспергатор	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45

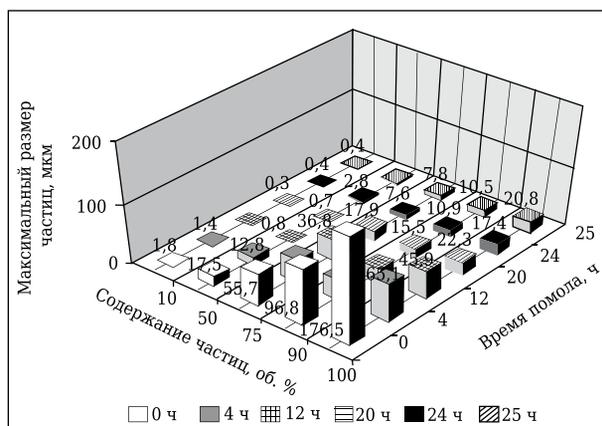


Рис. 2. Распределение агломератов порошков $ZrO_2 - 8$ мол. % Y_2O_3 по размерам после помола в шаровой мельнице

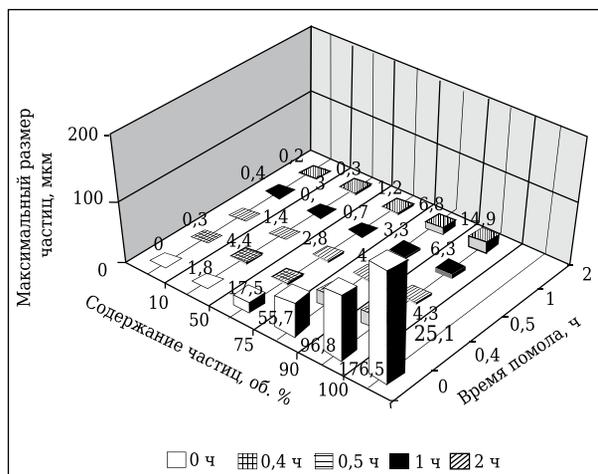


Рис. 3. Распределение агломератов механоактивированных порошков $ZrO_2 - 8$ мол. % Y_2O_3 по размерам после помола в бисерной мельнице

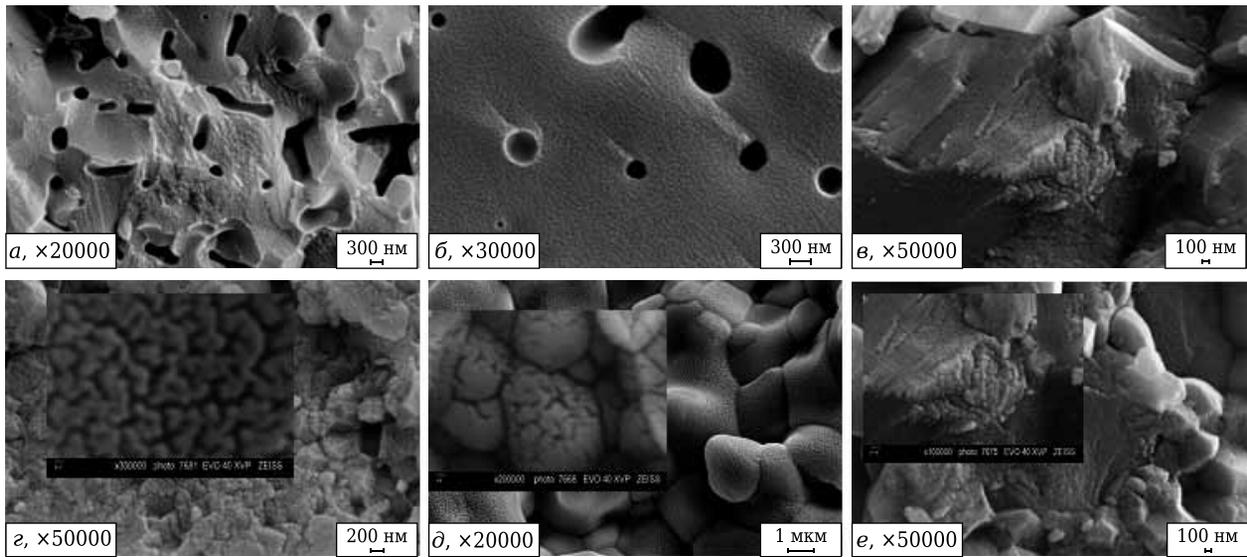


Рис. 4. Микроструктура образцов пленок, спеченных из порошков без помола (а), молотых в шаровой мельнице 12 (б), 24 ч (в), в бисерной мельнице 0,5 (з), 1 (д) и 2 ч (е)

мкм, образованные частицами ограненной формы, по границам которых располагаются поры.

Помол в бисерной мельнице также приводит к изменению морфологии. Количество пор значительно уменьшается, наблюдается кристаллитное строение зерен, размер кристаллитов ~50 нм. Помол в течение 0,5 ч дает более равномерную структуру по размерам частиц. Увеличение времени помола до 2 ч приводит к слипанию частиц, после спекания появляются более крупные зерна (рис. 4, д, е).

Результаты определения кажущейся плотности и открытой пористости спеченных образцов представлены в табл. 4.

Образцы из порошка после помола в бисерной мельнице спечены до нулевой открытой пористости и кажущейся плотности до 5,89 г/см³ (образцы партии 4). Изменение граненой формы частиц (шаровой помола) на округлую при бисерном помоле можно объяснить проведением сушки порошка в распылительной сушилке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована зависимость влияния высокоэффективного помола на получение плотных твердых электролитов в виде пленки из химически осажденных порошков диоксида циркония на примере системы $ZrO_2 + 8 \text{ мол. \% } Y_2O_3$. Изменения в морфологии и гранулометрическом составе частиц ZrO_2 ,

Библиографический список

1. **Schiel, J.** SOFC industry and technology in Germany and Europe / *J. Schiel* // program and abstract International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Application, may 20–23, 2012. — P. 16.
2. **Fujishiro, Y.** Development of the advanced ceramic reactor / *Y. Fujishiro, M. Awano, K. Hamamoto* [et al.] // Там же. — P. 18.
3. **Mistler, R. E.** Tape casting theory and practice / *R. E. Mistler, E. R. Twiname*. — Westerville : Amer. Ceram. Soc., 2000. — P. 7–15, 72–77.

Таблица 4. Свойства спеченных образцов

Показатели	Экспериментальная партия					
	1	2	3	4	5	6
Кажущаяся плотность, г/м ³	5,38	5,5	5,70	5,89	5,75	5,78
Открытая пористость, %	6,8	4,6	0,7	0	0	0

происходящие при помоле, оказывают влияние на свойства спеченной керамики. При спекании происходит наследование структуры порошка. Уменьшение степени агломерации при помоле химически осажденных порошков в бисерной мельнице (до 2 мкм) дает возможность получать при спекании более плотную наноструктуру (до 50 нм) по сравнению со структурой образцов из порошков после помола в шаровой мельнице. Выявлено, что помол в шаровой мельнице не может окончательно разбить агломераты частиц, образующиеся при осаждении и последующей термообработке.

Определены оптимальные свойства исходных порошков для получения качественных плотных пленок толщиной до 170 мкм методом литья на движущуюся подложку. Порошок должен характеризоваться пикнометрической плотностью более 5,98 г/см³, удельной поверхностью 7–10 м²/г, сферической формой частиц, кристаллитным строением и размером кристаллитов не более 30 нм, содержанием агломератов размером до 2 мкм не менее 90 %.

4. **Кораблёва, Е. А.** Создание ионопроводящей керамики на основе диоксида циркония для твердооксидных топливных элементов / *Е. А. Кораблева, М. Ю. Русин, Н. Н. Саванина* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 9. — С. 26–31. ■

Получено 09.09.14
 © Е. А. Кораблёва, М. А. Майзик,
 Н. Н. Саванина, 2014 г.