

УДК 541.135 + 620.187 + 620.1

О. Д. Васильєв¹, В. Ю. Баклан², Ф. В. Мако́рдей²¹Інститут проблем матеріалознавства імені І. М. Францевича НАН України, вул. Крижанівського, 3, Київ 03680, e-mail:vasilev@ipms.kiev.ua²Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова, проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, e-mail:v_baklan@ukr.net**КЕРАМІЧНІ ПАЛИВНІ КОМІРКИ: УКРАЇНСЬКИЙ ДОСВІД**

Дається історичний опис відносно розвитку паливних комірок на Україні. Враховуючи природні переваги України по родовищу цирконію, роботи по керамічним паливним коміркам є актуальними. Приводиться докладна технологія одержання електроліту та аноду і дослідження їх на сучасному рівні. Виготовлена та випробувана серія паливних комірок та їх батарей.

Ключові слова: керамічна паливна комірка, цирконієвий електроліт, анод, катод.

Вступ

Паливні комірки (ПК) є пристроями, які безпосередньо перетворюють хімічну енергію речовини в електрику і тепло. Вони здатні забезпечити людство електричною і тепловою енергією з найвищою ефективністю і екологічною безпекою. Цирконієво-керамічні паливні комірки (ЦКПК) серед них є найцікавішими через свою невибагливість до палива, оскільки вони з однаковим успіхом споживають як неочищений водень, так і вуглеводні, сірководень, аміак тощо. Притаманна їм порівняно висока робоча температура (500–800 °С) надає можливість забезпечити найвищу ефективність перетворення хімічної енергії в електричну через можливість використання супутнього тепла.

Досягнення початку другої половини минулого століття в Україні, і у значній мірі в світі, пов'язуються з ім'ям видатного вченого О. К. Давтяна, який започаткував роботи зі створення ПК у Одеському національному університеті ім. І. І. Мечникова, де постановою Ради Міністрів УРСР у 1962 році була створена спеціальна (проблемна) науково-дослідна лабораторія (у подальшому Лабораторія), яка фактично була повноцінним самодостатнім інститутом зі створення, виготовлення і дослідження паливних комірок, виробництва та використання водню.

О. К. Давтян відноситься до когорти найперших дослідників і розробників ПК. Йому належить перша у світі монографія з ПК, власне з прямого перетворення хімічної енергії в електричну, в якій він теоретично обґрунтував електрохімічні процеси, які відбуваються в ПК [1]. Він вперше у світі розробив середньо-температурну ПК — базову складову сучасних електрохімічних генераторів струму (ЕХГ).

За порівняно короткий час під керівництвом проф. Давтяна О. К., а у подальшому, з 1969 р., і проф. В. О. Преснова, Лабораторія виконала ряд принципово важливих досліджень каталізаторів електрохімічних процесів, створила різні типи електродів, розробила конструкції ПК, виготовила і впровадила різноманітні ЕХГ для забезпечення нею супутників та кораблів радянської космічної програми та підводних човнів. Була доведена можливість використання в електродних матеріалах вуглецево-графітових та метало-окисних систем замість дорогоцінних металів. Це дало змогу вже у 1964 р. створити порівняно дешеві генератори потужністю 1 кВт (рис. 1), які могли працювати протягом більше 5 тисяч годин. Вже тоді настав час створення на їхній основі транспортних засобів, та й взагалі, енергетики нового покоління у всіх її проявах.

В Лабораторії були розроблені і досліджені макети комірок і метало-повітряних батарей з цинковими анодами в лужних електролітах і з магнієвими анодами в нейтральних електролітах. За результатами досліджень комірок і батарей проведені техніко-економічні розрахунки батарей для електромобілів — повітряно-цинкової батареї потужністю 12 кВт з питомою енергією 150 Вт·год/кГ і ємністю 60 кВт·год та повітряно-магнієвої батареї потужністю 11 кВт з питомою енергією 150 Вт·год/кГ і ємністю 60 кВт·год. Обидва типи батарей допускали механічну зміну анодів. Розрахунковий пробіг електромобіля становив 30 тисяч км.

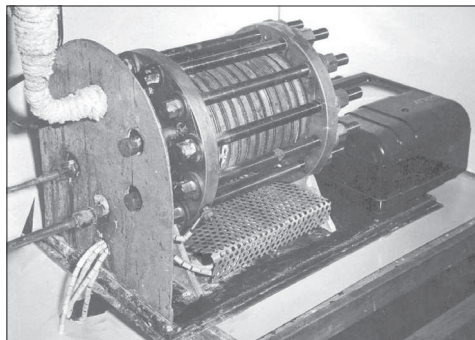


Рис. 1. Однокільватна воднево-киснева батарея паливних елементів.
Експонат музею паливних комірок при ОНУ ім. І. І. Мечникова

Повітряно-цинкові батареї пройшли випробування на Львівському моторолерному заводі, де вони були використані в електричному моторолері. Подібні випробування відбулися також на заводі „Ротор” у Черкасах (алюміній-повітряна батарея для електромобіля) та Інституті атомного машинобудування у Москві (воднево-кисневий ЕХГ для зняття пікових навантажень атомних електростанцій).*

ЦКПК стали логічним продовженням наукових розробок О. К. Давтяна. Роботи за паливно-комірчаною тематикою розпочалися в Лабораторії

* Деякі ЕХГ, розроблені за участі О. К. Давтяна та В. О. Преснова, можна побачити в музеї ПК, створеному при Лабораторії.

в співпраці з Інститутом проблем матеріалознавства (ІПМ) ім. І. М. Францевича НАН України, м. Київ, та Українським державним хіміко-технологічним університетом (УДХТУ), м. Дніпропетровськ.

ЦКПК є чи не найперспективнішими енергетичними пристроями, перш за все, через їхню невибагливість до палива, використання окису вуглецю і, через це, найвищу енергетичну ефективність, та можливість бути виготовленими з поширених і порівняно дешевих матеріалів. Особливо привабливим для України є цирконієво-керамічний їхній тип, оскільки наша країна володіє найбільшим у північній півкулі Землі родовищем піску-циркону, яке є до того ж третім за розмірами у світі. Україна має і непересічний досвід у виробництві порошків двоокису цирконію, який є визначальною речовиною ПК.

В роботі наводяться дані щодо дослідження матеріалів для ЦКПЕ, де прослідкується шлях перетворення первинних речовин у шаруватий макрокомполімер, який реалізує процес перетворення хімічної енергії речовини, у даному випадку паливного газу — водню чи то вуглеводню, метану чи пропану, та окислювача — кисню з повітря, у електричну енергію та тепло. Демонструється портативна батарея ПК, яка забезпечує біля 4 Вт потужності електричного струму при роботі з пропан-бутаном при температурі 600 °С.

Результати досліджень та їх обговорення

На рис. 2 приведена принципова схема роботи ЦКПК. Матеріали для виготовлення ПК є оксидами. Основним утворюючим елементом є електроліт, на обидві боки якого, у плоскому його варіанті, накладаються електроди: катод та анод.

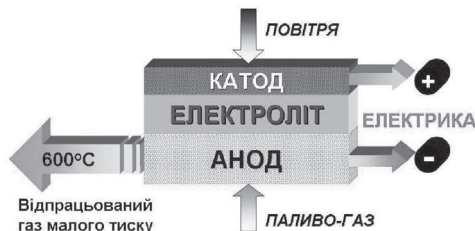


Рис. 2. Принципова схема ПК та її роботи

Класичним матеріалами для складових ПК є: електроліт — діоксид цирконію кубічної будови (стабілізований оксидом ітрію або оксидами скандію, церію, тощо); анод — кермет Ni-ZrO₂; катод — перовскіт із суміші оксидів лантану, стронцію, марганцю тощо. Усі складові керамічної комірки принципово можуть бути тонкоплівковими. Тому для комірки потрібен носій, чим може бути або один з електродів, або сам електроліт, які для забезпечення несучої здатності мають бути порівняно товстими. Останнім часом найбільш поширеним варіантом побудови керамічної комірки є така, в якій носієм є анод. Така комірка і розробляється нами.

Найважливий світовий досвід показує, що мікроструктура матеріалів, з яких складається керамічний перетворювач, істотним чином впливає на властивості ПК. А порошок електроліту, будучи нанорозмірним, має найвищу іонну провідність.

Диоксид цирконію, стабілізований оксидами скандію та церію $(\text{ZrO}_2)_{0,9}-(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}-(\text{CeO}_2)_{0,01}$ — $(10\text{Sc}1\text{CeSZ})$, має не тільки високу провідність, а й довготривалу стабільність [2]. Він є перспективною альтернативою до застосування в якості електроліту в ЦКПК замість диоксиду цирконію, стабілізованого оксидом ітрію, який, як правило, застосовується через свою дешевизну, пристойні властивості та є відомим з кінця 19 століття. Максимальну провідність показує цирконієвий електроліт з додаванням 10-мол. % Sc_2O_3 [3, 4]. Проте, помічено деяке зменшення електричної провідності при старінні системи $(\text{ZrO}_2)_{0,9}-(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}$ — (ScSZ) з вмістом Sc_2O_3 менш, ніж 10- мол. %, через фазові перетворення з кубічної в тетрагональну фазу зі зміною об'єму в 0,15 %. Щоб запобігти цьому, зазвичай, додають невелику кількість (1-мол.%) окису церію або оксиду алюмінію [4].

Керамічні матеріали виготовляються з порошоків, які переводяться у кінцевий виріб за допомогою різноманітних керамічних технологій, які базуються на спіканні порошоків або на пропусканні їх через парову фазу за допомогою, наприклад, електронно-променевого розпорощення та осадження. Порошок диоксиду цирконію виготовляли за технологією спільного осадження порошку з водного розчину, яка була розроблена ІІМ і УДХТУ. Сам порошок $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$ для дослідів був виготовлений на Вільногірському гірничо-металургійному комбінаті (ВГМК) і був помаркований як UKR.

Для виготовлення кераміки була використана лабораторна піч (VMK 1600, Linn High Therm, Німеччина). Керамічні балочки розміром $4 \times 4 \times 40$ мм² були скомпактовані при різних тисках (20–80 МПа) методом холодного ізостатичного пресування (ХІП) та спечені при температурі 1550 °С протягом 1,5 години. Діскоподібні зразки (діаметр — 15 мм, товщина — 2 мм) були скомпактовані методом одновісного пресування (ОП, 30 МПа) та спечені при різних температурах (1250–1500 °С), при швидкості нагріву в 200 град/година та ізотермічній витримці 1,5 години. Щільність (поруваність) зразків була визначена методом гідростатичного зважування.

Зразки, спресовані ізостатично, були відполіровані алмазним абразивом для подальшого випробування на триточковий згин. Після цього, зразки були надрізані алмазним лезом товщиною 150 мкм для дослідження на тріщиностійкість. Двовісний згин для неполірованих діскоподібних зразків був застосований як простий та швидкий метод для визначення оптимальної температури спікання. Структура та механізм руйнування зразків були досліджені за допомогою скануючого електронного мікроскопу (Superprobe 733, JEOL).

Провідність керамічних зразків (імпеданс) на повітрі була виміряна за допомогою приладу Solatron 1260 на частотах 6 МГц — 0,1 Гц в інтервалі температур 250–850 °С. Для створення контактів на кожному електроді використовували платинову пасту, яку відпалювали при температурі

900 °С протягом 1 години. Паливні комірки випробували за допомогою стенду Medusa, Scribner, США.

Для виготовлення електроліту-носія комірки використовували нові порошки 10Sc1CeSZ методами гідротермальним та співосадженням. Міцність зразків цього електроліту при оптимальному його спіканні може сягати 400 ± 50 МПа. Руйнується цей електроліт виключно відколом (рис. 3–4). Методами вторинної мас-спектроскопії іонів (ВМСІ) було вивчено розподіл домішок за об'ємом частинок порошоків та по їхніх поверхнях. Встановлено, що майже всі домішки хоча й розміщуються на поверхні, та в об'ємі частинок, проте існує чітка тенденція до їхньої сегрегації на поверхні. Однак кількість Sc є однаковою як на поверхні, так і в об'ємі.

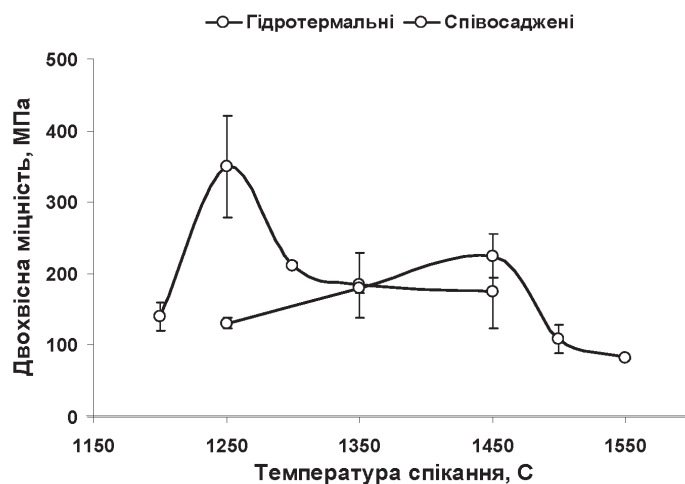


Рис. 3. Міцність зразків електроліту з нових порошоків 10Sc1CeSZ UKR, виготовлених методами гідротермальним та співосадженням в залежності від температури спікання

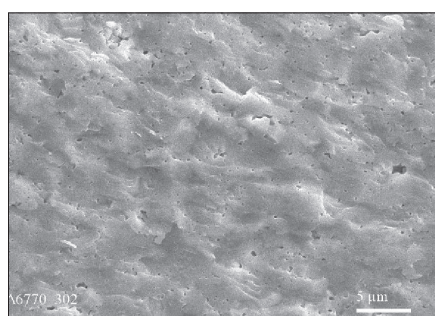


Рис. 4. Вигляд зламу зразка, спекеного при 1350 °C з гідротермального порошку, у скануючому електронному мікроскопі

Для кераміки UKR тиск методом холодного ізостатичного пресуванням (ХІП) в інтервалі 20–100 МПа фактично не впливає на міцність при згині,

величина якої складає 200–220 МПа. Щільність кераміки з підвищенням тиску дещо зростає, проте структурні зміни, окрім, можливо, зменшення поруватості, чітко не спостерігаються.

Механізм руйнування кераміки UKR є внутрішньозеренний відкол, при цьому границі зерен, які є перешкодами на шляху тріщин, практично непомітні. В багатьох випадках, пори схожі на погнуті труби діаметром 0,1–3 мкм та довжиною декілька десятків мкм (рис. 5).

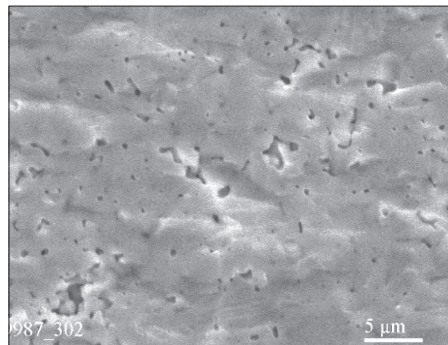


Рис. 5. Вигляд поверхонь руйнування зразка кераміки UKR, скомпактованого при 80 МПа (ХІІІ) і спеченого при 1550 °С, у скануючому електронному мікроскопі

Нами було відпрацьовано режими осадження щільних плівок електроліту на поруваті Ni-ZrO₂ аноди паливних комірок за допомогою електронних променів (ЕВ-PVD) [5]. Це стало наступним кроком у покращанні властивостей комірок. Ідея полягає у максимальному скороченні шляхів руху йонів кисню по внутрішній структурі іонного провідника (рис. 7), а також було порівняно провідність плівок на аноді, виготовлених за допомогою електронного променя та широко застосовуваним трафаретним друком (screen printing) [6–7]. Виявилось, що провідність ЕВ-PVD плівки більше у 5 разів, ніж у традиційної (рис. 6 а, б).

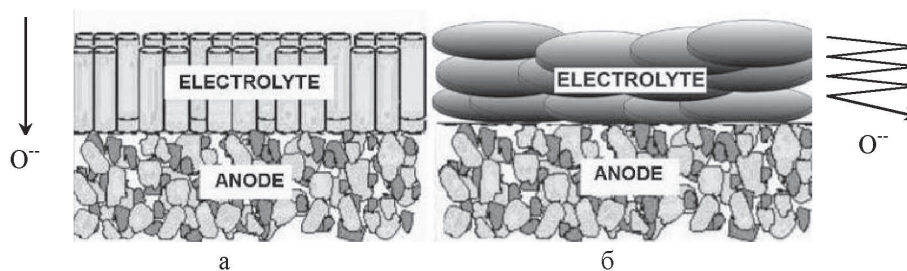


Рис. 6. Схематичне зображення плівки електроліту, осадженої на поруватий анод методом ЕВ-PVD (а) та плазмовим наповненням (б). Стрілки показують шлях йонів по обох структурах

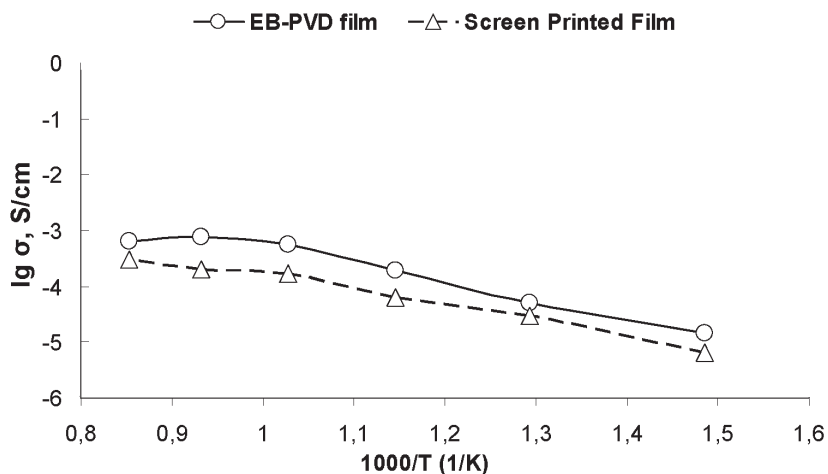


Рис. 7. Порівняння загальної провідності нанорозмірної плівки 10Sc1CeSZ електроліту, нанесеної методом EB-PVD та трафаретним друком (screen printing) на відновлений анод $\text{Ni}-(\text{ZrO}_2)_{0,92}-(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$ — (Ni-8YSZ)

На рис. 8 наведені для порівняння структури помірних плівок, які виявляються при руйнуванні згином. Видно, що плівки мають приблизно однаковий нанорозмірний масштаб будови, але EB-PVD плівка є набагато щільнішою, ніж традиційна, виготовлена трафаретним друком (screen printing).

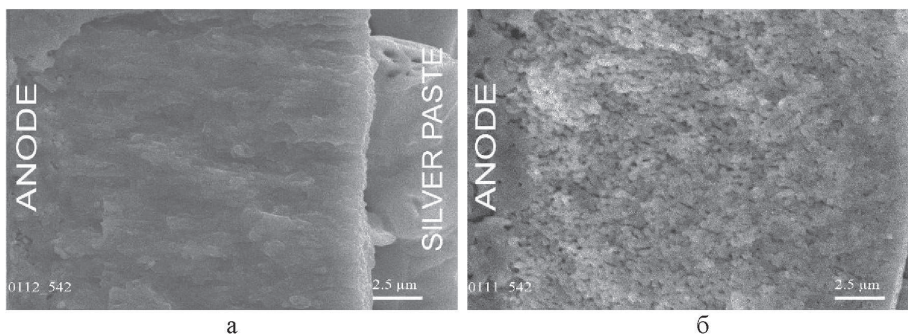


Рис. 8. Вигляд зламів плівок у скануючому електронному мікроскопі, виготовлених із застосуванням електронного променя EB-PVD (а) та трафаретним друком — screen printing (б)

І нарешті, була виготовлена серія паливних комірок діаметром 40 мм, з яких була змонтована 5-елементна переносна батарея, яка виробляє електрику з побутового газу пропан та кисню з повітря, яке подається самоплином через конвекцію. Батарея виробляє ~4 Вт потужності при напрузі ~ 3,5 В. Робоча температура становить біля 600 °С [8–9].

Висновки

Встановлено, що природа порошоків двоокису цирконію визначає властивості електроліту, його електричну провідність та механічну поведінку. Порошок $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$, розроблений в Україні і виготовлений на ВГМК, має високу йонну провідність, механічну поведінку його електроліту, а також неохочість до швидкої рекристалізації, наслідком якої є деградація властивостей порошку. Показано, що порошок є найпридатнішим для формування міцних анодів. Використовуючи його можна створити рівномірну порувату структуру аноду з міцністю в 100–150 МПа. Використання електронно-променевого напилення дозволяє наносити щільні плівки цирконієво-керамічного електроліту на поруваті NiO-ZrO_2 аноди. Провідність електронно-променивих плівок більше ніж у 5 разів вища, ніж у традиційних, які виготовляються за допомогою трафаретного друку. Будова паливних комірок потребує структурної оптимізації.

Подяка

Автори вдячні НАН України за підтримку роботи в рамках теми “Розробка на оптимізація матеріалів для цирконієво-керамічних паливних комірок” та міжнародним організаціям: NATO “Science for Piece” Program, the project N980878 “Solid oxide fuel cells for energy security” та Європейській рамковій програмі FP6, проєкт SOFC600.

Література

1. Давтян О. К. Проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую. — М.-Л., 1947. — 145 с.
2. Lee D.-S., Kim W. S., Choi S. H. Characterization of ZrO_2 co-doped with Sc_2O_3 and CeO_2 electrolyte for the application of intermediate temperature SOFCs. // Solid State Ionics.-2005.-№ 176.-P. 33–39.
3. Haering C., Roosen A., Schichl H. Degradation of the electrical conductivity in stabilized zirconia system. Part II: Scandia-stabilized zirconia. // Solid State Ionics.-2005.-№176.-P. 261–268.
4. Kosacki I. and Anderson H. Encyclopedia of Materials: Science and Technology // Elsevier Science Ltd.-New York-2001.Vol. 4.-P. 3609–3617.
5. Vasylyev O., Koval O., Brychevskiy M. et al. Zirconia powders stabilized with scandia and their ceramics: Part 1. Mechanical behavior. In Proc. Conf. “Fuel Cells and Energy Storage Systems: Materials, Processing, Manufacturing and Power Management Technologies”, Materials Science & Technology 2006 Conference and Exhibition (MS&T’06), October 15–19, 2006, Cincinnati, USA, Ed. P. Singh et al. Vol. 1, p. 315–326.
6. Vasylyev O., Brychevskiy M., Brodnykovskiy I., Dubykivskiy L., 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. Ed. A. Moreno et al. 2007, p. 1–2.
7. Vasylyev O., Smirnova A., Brychevskiy M. et al. Zirconia EB-PVD electrolyte films: structure, mechanical properties and conductivity. To be published in Proc. of Vienna conf. ECS, 2009.
8. Баклан В. Ю., Макордей Ф. В., Васильев А. Д. Разработка высокотемпературных топливных элементов на Украине // Тез. докл. V Рос. конф. «Физические проблемы водородной энергетики». — Санкт-Петербург, 2009. — С. 122–123.
9. Макордей Ф. В., Михайленко В. Г., Васильев О. Д., Баклан В. Ю., Колесникова І. П., Щадних Н. М. Спосіб виготовлення електроліту для високотемпературного цирконієво-керамічного паливного елемента. Пат. України UA № 46865 від 11.01.2010. Заявл. 30.06.09. Одержане позитивне рішення № U 200907038 від 06.07.09.

А. Д. Васильев¹, В. Ю. Баклан², Ф. В. Макордей²

¹Институт проблем материаловедения имени И. М. Францевича НАН Украины,

ул. Крижановского, 3, Киев 03680, Украина, e-mail:vasilev@ipms.kiev.ua

²Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, проблемная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, e-mail:v_baklan@ukr.net

КЕРАМИЧЕСКИЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ: УКРАИНСКИЙ ОПЫТ

Резюме

Дается историческое описание исследований по развитию топливных элементов на Украине. Учитывая природные преимущества Украины по месторождению циркония, работы по керамическим топливным элементам являются актуальными. Приводится подробная технология получения электролита и анода и исследование их на современном уровне. Изготовлена и исследована серия топливных элементов и их батарей.

Ключевые слова: керамический топливный элемент, циркониевый электролит, анод, катод.

A. D. Vasylyev¹, V. Y. Baklan², F. V. Makordey²

¹I. Frantcevych Institute for Problems of Materials Science NAN of Ukraine, 3 Krzhynhanivskoho Str., Kyiv 03680 Ukraine, e-mail: vasilev@ipms.kiev.ua

²I. I. Mechnikov National University of Odessa, Problematic Research Laboratory of Fuel Cells, 2 Dvorynskaya Str., Odessa, 65082, e-mail: v_baklan@ukr.net

CERAMIC FUEL CELLS: UKRAINE EXPERIMENTAL

Summary

The historical essay on development of fuel cells in Ukraine is given. Taking into account advantages of Ukraine on a deposit of zirconium, work on ceramic fuel cells are actual. The detailed technology of reception of electrolyte and anode and their researches at a modern level is resultated. A series of fuel cells and their batteries are made tested.

Key words: a ceramic fuel cell, zirconium electrolyte, the anode and chatode.