

Умирзаков А.Г., Мереке А.А.,
Бейсенов Р.Е., Муратов Д.А.,
Рақыметов Б.А.

**Импульсное лазерное
напыление электролитического
слоя YSZ полученного горячим
прессованием мишени**

Umirzakov A.G., Mereke A.L.,
Beisenov R.E., Muratov D.A.,
Rakymetov B.A.

**Pulsed laser deposition of YSZ
electrolyte layer obtained by hot
pressing of the target**

Умирзаков А.Г., Мереке А.А.,
Бейсенов Р.Е., Муратов Д.А.,
Рақыметов Б.А.

**Ыстық престау арқылы
алынған YSZ-ді импульсті-
лазерлі қондырғы көмегімен
электролиттік қабатты тұндыру**

В статье приводятся описание методики горячего прессования мишеней циркония, стабилизированного иттрием для использования в импульсном лазерном напылении электролитического слоя твердооксидных топливных элементов. Горячим прессованием изготавливается мишень циркония, стабилизированного иттрием с процентным соотношением компонентов ZrO_2 и Y_2O_3 92:8%. Приводятся аналитические исследования и результаты параметров полученной мишени, и осажденного на подложку кремния электролитического слоя (СЭМ, АСМ, EDX). Научная работа направлена на решение актуальнейшей проблемы по снижению рабочих температур твердооксидных топливных элементов с 850 – 1000 °С до 400 – 550 °С, что достижимо, как показывают результаты исследований, при уменьшении толщины пленки электролита нанесенного тонкопленочной технологией и ультратонком электролите, осажденный с целью уменьшения рабочей температуры, размера и веса топливного элемента. Исследование морфологии показало образование шероховатой поверхности. Элементный анализ осажденного слоя электролита YSZ выявил 8% содержание иттрия в структуре, а циркония в два раза меньше.

Ключевые слова: водородная энергетика, тонкопленочный твердооксидный топливный элемент, электролит, горячее прессование.

The article describes a technique of the hot pressing yttrium stabilized zirconium target for use in a pulsed laser deposition of the electrolyte layer for solid oxide fuel cells. Hot pressed target made of zirconium stabilized with yttrium percentage of ZrO_2 and Y_2O_3 components are 92:8%. It is shown analytical studies and the results of the parameters of obtained target and deposited electrolytic layer on the silicon substrate (SEM, AFM, EDX). Scientific work aimed at solving urgent problems to reduce the operating temperature of solid oxide fuel cells from 850 – 1000 °C to 400 – 550 °C, which is achievable, as the results of research, with a decrease of the electrolyte thickness layer deposited thin-film technology and ultra-thin electrolyte deposited for the purpose of reducing the operating temperature, the size and weight of the fuel cell. Morphology studies showed the formation of a rough surface. Elemental analysis of the deposited YSZ electrolyte layer revealed an 8% of yttrium content in the structure, and zirconium was half as much.

Key words: hydrogen energy, thin-film solid oxide fuel cell, electrolyte, hot pressing.

Мақалада қаттыоксидті отындық элементтің электролиттік қабатын өсіретін импульсті-лазерлі қондырғыға арналған иттриймен тұрақтандырылған цирконий нысанын ыстық престау әдістемелігі келтірілген. Ыстық престауде (компоненттер қатынасы: ZrO_2 және Y_2O_3 ; 92:8%) иттриймен тұрақтандырылған цирконий нысаны алынады. Алынған нысанның және кремний төсенішіне отырғызылған электролиттік қабатының сараптамалық зерттеулері мен нәтижелері келтірілген (СЭМ, АСМ, EDX). Ғылыми жұмыс қатты оксидті отындық элементтің жұмыс істеу температурасын 850 – 1000 °С-дан 400 – 550 °С-ге дейін төмендетудегі өзекті деген мәселені шешуге бағытталған. Бұл мәселені зерттеу нәтижелері көрсеткендей электролиттік қалыңдығын жұқа қабаттарға арналған технология бойынша және ультра жұқа қабат ретінде төмендету арқылы шешуге болады. Бұл өз кезегінде отындық элементтің жалпы жұмыс температурасын, көлемін және салмағын төмендетуге септігін тигізеді.

Морфологияны зерттеу беттің кедір-бұдырлығын көрсетті. YSZ электролитінің тұндырылған қабатын қарапайым талдау, құрлымында итридің үлесі 8% екенін ал циркони екі есе аз екенін көрсетті.

Түйін сөздер: сутекті энергетика, жұқа қабықшалы қатты оксидті отындық элемент электролит, ыстық престау.

**ИМПУЛЬСНОЕ
ЛАЗЕРНОЕ НАПЫЛЕНИЕ
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО
СЛОЯ YSZ
ПОЛУЧЕННОГО
ГОРЯЧИМ
ПРЕССОВАНИЕМ
МИШЕНИ****Введение**

В мире возрос интерес к твердооксидным топливным элементам (ТОТЭ). Это обусловлено рядом преимуществ этих генераторов электроэнергии перед другими типами топливных элементов, возможность электрохимического генерирования с КПД более 60%, как на водороде любого качества, так и на любом углеводородном топливе (природный газ, легкие и тяжелые углеводороды, спирты, биогаз и т.д.); высокое КПД, экологичность, бесшумность [1]. Создаваемый электролитический слой определяет тип топливного элемента. ТОТЭ обычно состоит из твердооксидного слоя электролита с окислительным электродом (катод) на одной стороне электролита и топливного электрода (анода) с другой стороны [2].

Выбор метода эпитаксиального тонкопленочного формирования пленки YSZ электролита обусловлен тем, что традиционные порошковые технологии (прессование с последующим высокотемпературным спеканием) позволяют формировать слои толщиной от 10 мкм и выше и поэтому не могут использоваться в разработках, направленных на минимизацию толщины функциональных слоев ТЭ [3]. Метод импульсного лазерного напыления (ИЛН) является одним из наиболее подходящих методов напыления тонких пленок с точки зрения стабильности процесса, возможности независимого регулирования основных параметров процесса напыления, и как результат, получение однородных покрытий с необходимыми структурными и эксплуатационными характеристиками, а также возможности обработки поверхностей с большей площадью. Важную роль в формировании электролитического слоя при напылении играет правильно изготовленная мишень с учетом всех технологических циклов и необходимых параметров.

Обработка керамических материалов методом горячего прессования каждый год находит все большее применение в лабораторных исследованиях и производстве, в первую очередь, это связано с тем, что оборудование и оснастка становится доступнее и дешевле. Кроме того, метод горячего прессования получил распространение в связи с развитием нанотехнологий и микроиндустрии. Одновременное воздействие давления и тем-

пературы на нанопорошки позволяет получать образцы с плотностью, близкой к максимальной. Прессы горячего прессования, разработанные для термомеханической обработки материалов, совмещают в себе простоту исполнения и долгий срок службы, обладая при этом невысокой стоимостью. Статья представляет собой методику формирования мишеней для ИЛН и затрагивает технологические аспекты горячего прессования на примере электролитических мишеней из керамических материалов.

Технология получения мишеней YSZ горячим прессованием

Технология горячего прессования включает следующие стадии:

- измельчение;
- кальцинирование;
- спекание.

Изготовление мишеней для нанесения электролитов топливных элементов методом импульсной лазерной абляции производится из смесей ОСЧ порошков оксидов иттрия и циркония. В работе использовались порошки Y_2O_3 и ZrO_2 компании Aldrich Chemistry чистотой 99.99%. Учитывая параметры пресс-формы горячего пресса, а также держателя мишени камеры ИЛН, для изготовления 1 таблетки мишени с процентным соотношением компонентов ZrO_2 и Y_2O_3 92:8% взвешивались навески общим весом 30 грамм. Взвешивание проводилось на аналитических весах с **высокой точностью**. Полученные навески предварительно смешивались, и промалывались в агатовой ступке.

Получение как можно более мелкого порошка с однородной дисперсностью, достигается при помощи процесса измельчения. Измельчение выполнялось до и после каждой кальцинации, в общей сложности по три раза для каждого образца.

В настоящее время мы используем SPEX SamplePre 8000M для получения мелкого порошка (рисунок 1). The Spex Mill – высокоэнергетическая шаровая мельница с карбид вольфрамовым цилиндром с диаметром шаров 5мм. Образцы помещаются в цилиндр и подвергаются измельчению (дисперсность меньше 1 микрона).

Кальцинирование

Процесс кальцинирования вещества ниже его температуры плавления производится для достижения специфических реакций, таких как изменение физических и химических характеристик. Каждый образец проходит кальцинирование по три раза в течение 17-20 часов, при температуре 1100 °С в атмосфере кислорода (рисунок 2).



Рисунок 1 – Высокоэнергетическая шаровая мельница SPEX SamplePre 8000M



Рисунок 2 – Печь для кальцинирования порошка

Спекание

Горячее прессование – одновременное применение высокой температуры и сжимающего напряжения, чтобы объединить мелкозернистые порошки в частично или полностью спеченные структуры [4]. Технология, представленная на рисунке 3, была разработана для порошковой металлургии в промышленности и успешно применяется в керамическом производстве в течение

последних нескольких десятилетий. Давление увеличивает движущую силу для уплотнения, уменьшая температуру обработки, требуемую для процесса спекания. Кроме того, процесс го-

рячего прессования приводит к меньшим общим размерам зерна, более точному контролю, за микроструктурой и гибкостью функциональной классификации керамического слоя.

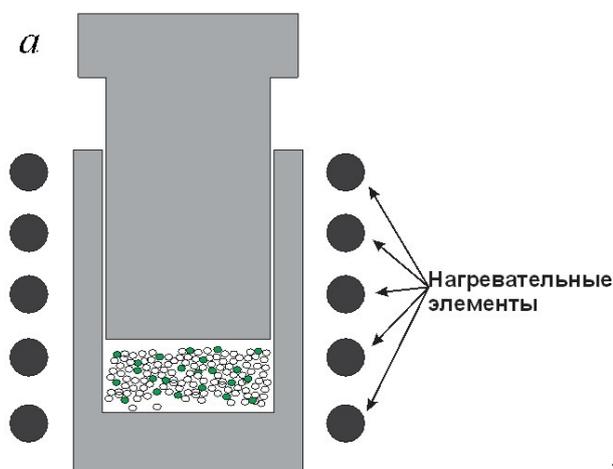


Рисунок 3 – Схематическое изображение системы горячего прессования (а) и установка горячего прессования (б)

Измельченная смесь порошков Y_2O_3 и ZrO_2 помещается в пресс-форму, затем в камеру для горячего прессования, где происходит откачивание камеры до вакуума 10^{-6} Торр. Нагрев осуществлялся в 3 этапа:

- 1 – нагрев до $1200\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью 25 градусов в минуту (всего 40 минут);
- 2 – удержание температуры $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (в течение 60 минут);
- 3 – охлаждение $5\text{ }^\circ\text{C}$ в секунду (до комнатной температуры).

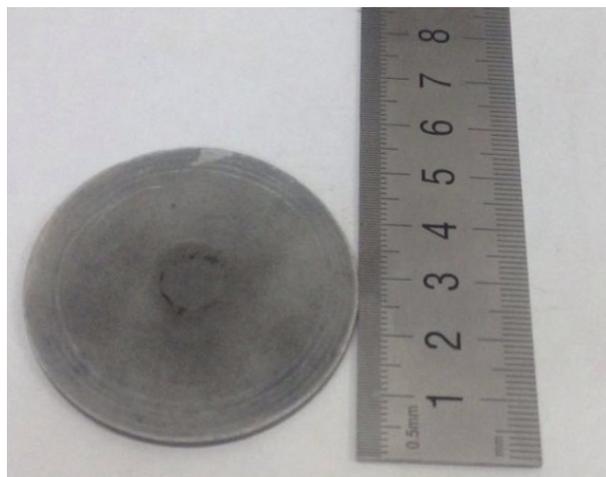


Рисунок 4 – Твердооксидная мишень для ИЛН

Как только образец претерпел кальцинирование и измельчение три раза, образец подвергается спеканию. Это процесс сжатия порошка в конкретную форму, с последующим нагреванием при $1200\text{-}1400\text{ }^\circ\text{C}$. Продуктом является твердооксидная мишень (рисунк 4). Мишень иттрия, стабилизированного цирконием (YSZ) спекалась под давлением пресса 20 тонн, при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$, время спекания 60 минут.

Свойства мишеней YSZ полученных горячим прессованием

Кроме хорошей ионной проводимости, мишень YSZ обладает высокой микротвёрдостью, устойчивостью к коррозии, обладает низкой теплопроводностью и химической стабильностью при высоких температурах [5].

На рисунке 5 представлена поверхность слоя YSZ, осажденной из полученной мишени на подложке Si(100) при 35Гц и $600\text{ }^\circ\text{C}$. Высокая частота импульсов лазера приводит к образованию поверхности с неоднородными размерами частиц на поверхности. Анализ EDX (рисунк 6) показывает на правильное соотношение компонентов, которое изначально было задано для мишени. Содержание 8% иттрия по сравнению с другими компонентами в слое YSZ показывает возможность варьирования свойствами электролита за счет изменения концентрации основного компонента.

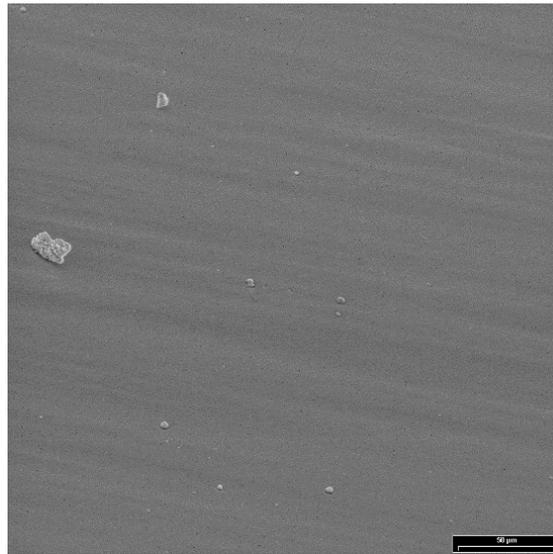


Рисунок 5 – Изображение слоя YSZ осажденного методом ИЛН, полученного на СЭМ

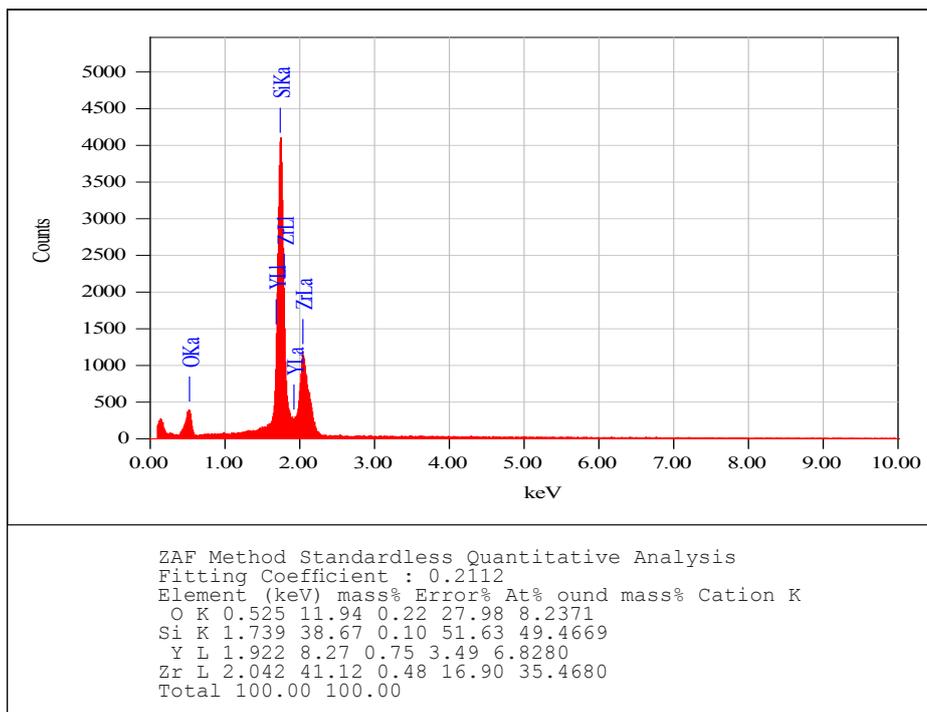


Рисунок 6 – EDX анализ слоя YSZ осажденного методом ИЛН

Поверхность и размеры кристаллитов осажденного слоя YSZ, также были исследованы на атомно-силовом микроскопе Solver PRO M (HT МДТ) (рисунок 7). В связи с большой шерохо-

ватостью, образец был исследован контактным методом. Сканирование поверхности 5x5 мкм показало на образование квазисферических частиц большого диаметра.

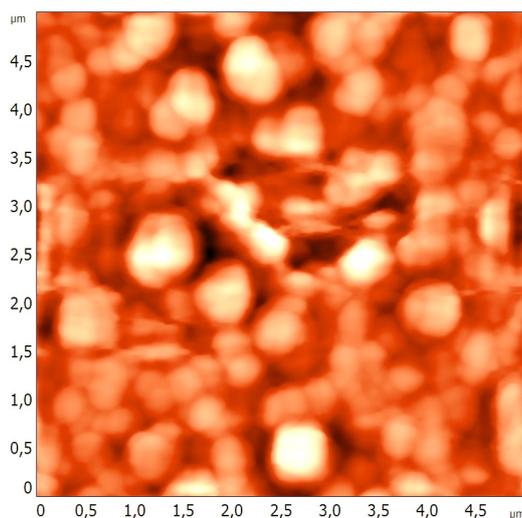


Рисунок 7 – Снимки слоя YSZ, полученные на АСМ

Заключение

Горячим прессованием при температуре 1200 °С и давлении 20 тонн получена мишень YSZ из измельченных на шаровой мельнице порошков Y_2O_3 и ZrO_2 с соотношением 8:92 %. Проведено осаждение слоев тонкопленочного электролита YSZ на подложки кремния при температуре 500 – 700 °С, частоте лазера 35 Гц и энергии 270 – 560 мДж. Исследование морфологии слоя электролита методами СЭМ

и АСМ показало образование шероховатой поверхности с большим количеством субмикронных частиц, формирование которых объясняется высокой частотой импульсов лазерного излучения. Элементный анализ осажденного слоя электролита YSZ выявил 8% содержание иттрия в структуре, а циркония в два раза меньше предполагаемого, что можно объяснить недостаточностью энергии облучения мишени для достижения частиц циркония поверхности образца.

Литература

- 1 Lynd L.R., Cushman J.H., Nichols R.J. Wyman CE: Fuel ethanol from cellulosic biomass // Science. – 1991. – Vol.25. – P.1318–1323.
- 2 Wang M.Q., Huang H.-S. A full fuel-cycle analysis of energy and emissions impacts of transportation fuels produced from natural gas. – Argonne, Illinois: Center for Transportation Research Argonne National Laboratory, 1999.
- 3 Kordesch K.V., Simader G.R: Environmental impact of fuel cell technology // Chem Rev – 1995. – Vol. 95(1). – P.191–207.
- 4 Eon Woo Park, Hwan Moon, Moon-soo Park, Sang Hoon Hyun. Fabrication and characterization of Cu–Ni–YSZ SOFC anodes for direct use of methane via Cu-electroplating // International journal of hydrogen energy. – 2009. – Vol. 34. – P.5537–5545.
- 5 Ignatiev A., Issova A., Eleuov M. Nanostructured Thin-Film Solid Oxide Fuel Cells // Chemical Bulletin of KazNU. – 2011. – №3 (63). – P.5432.

References

- 1 L.R. Lynd, J.H. Cushman, R.J. Nichols, C.E. Wyman, Science, 25, 1318–1323, (1991).
- 2 M.Q. Wang, H.S. Huang, A full fuel-cycle analysis of energy and emissions impacts of transportation fuels produced from natural gas. – Argonne, Illinois: Center for Transportation Research Argonne National Laboratory, 1999.
- 3 K.V. Kordesch, G.R. Simader, Chem Rev., 95(1), 191–207, (1995).
- 4 Eon Woo Park, Hwan Moon, Moon-soo Park, Sang Hoon Hyun, International journal of hydrogen energy, 34, 5537–5545, (2009).
- 5 A. Ignatiev, A. Issova, M. Eleuov, Chemical Bulletin of KazNU, 3(63), 5432, (2011).