

**«Техническая керамика. Актуальные вопросы изготовления»
г. Обнинск, 10 сентября 2020 г.**



топаз

**Институт проблем химической физики РАН
НИЦ «ТОПАЗ» (Группа компаний Инэнерджи)**

**Плазмохимический синтез
наноразмерных порошков функциональных
неорганических материалов и
разработка метода аэрозольного нанесения
покрытий на их основе**

Лысков Николай Викторович

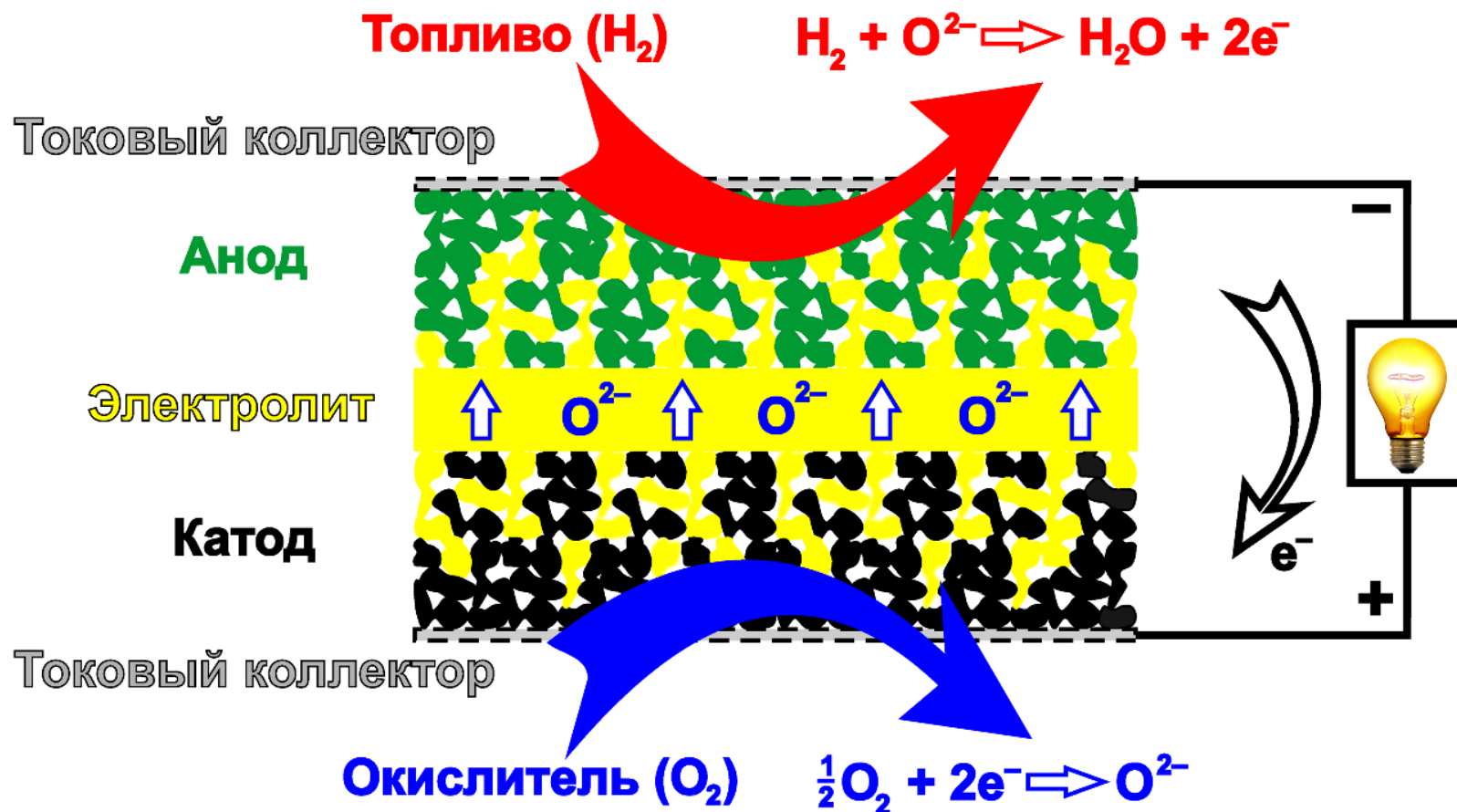
**К.х.н., зав. лабораторией инженерии
материалов для твердотельных устройств
Отдела функциональных материалов
для химических источников энергии ИПХФ РАН,
ведущий специалист НИЦ «ТОПАЗ»**

Обнинск - 2020

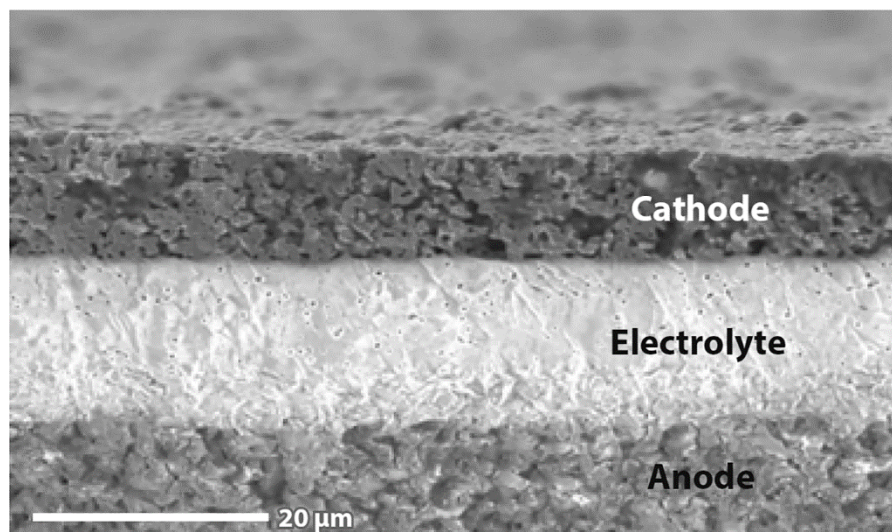
Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – перспективные источники электрической энергии



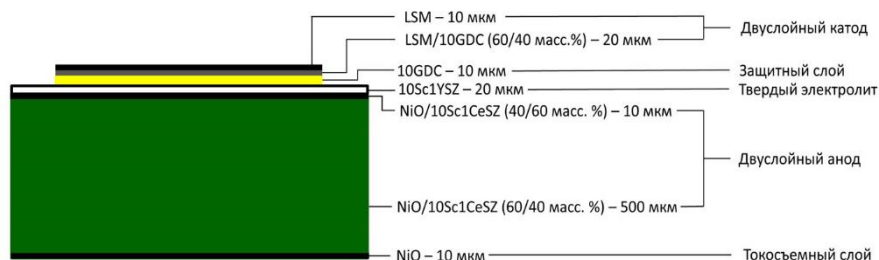
Принцип работы ТОТЭ



Микроструктура поперечного сечения планарной ячейки ТОТЭ анод-несущей конструкции



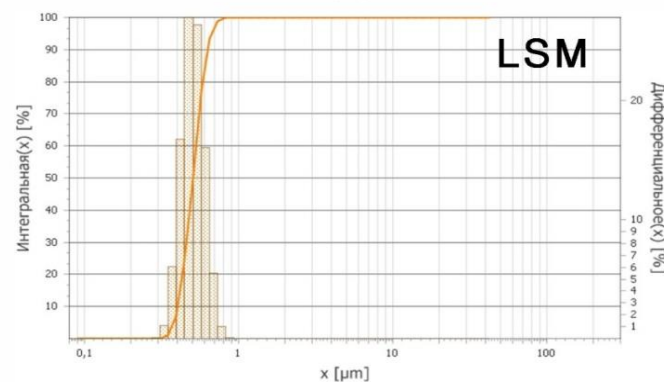
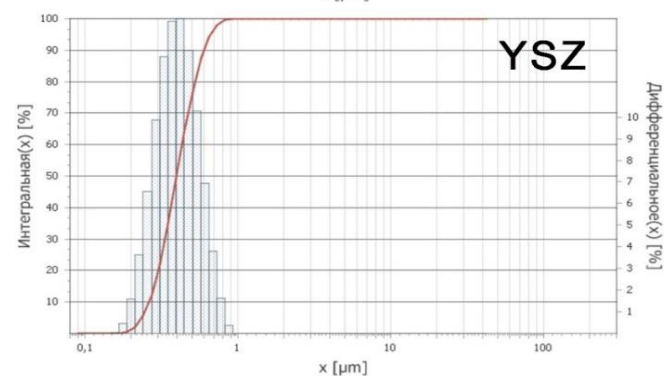
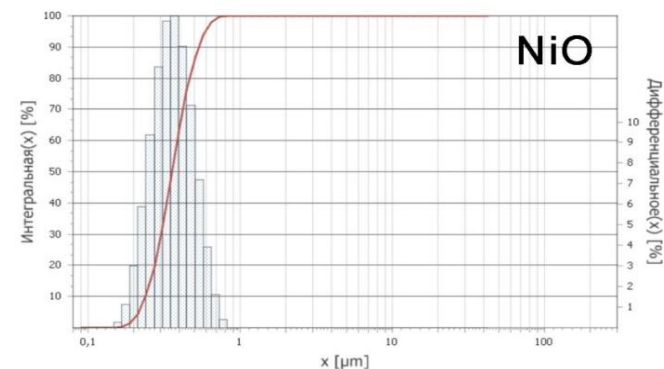
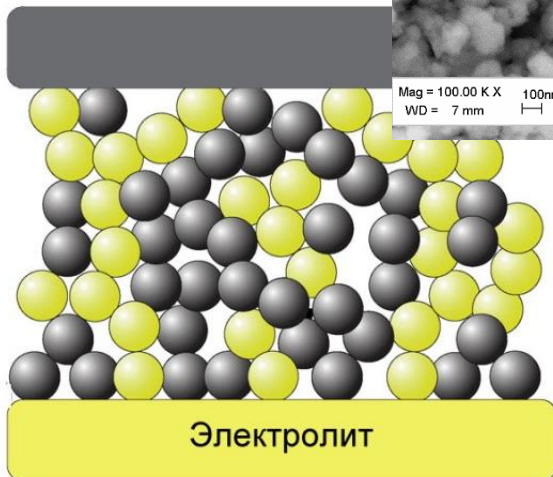
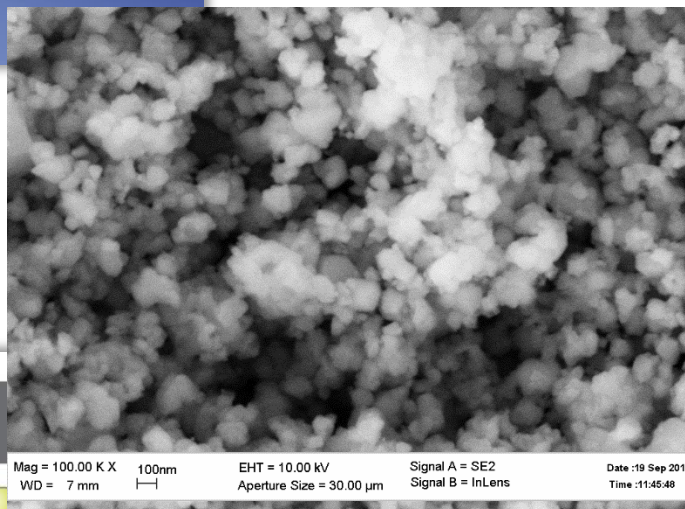
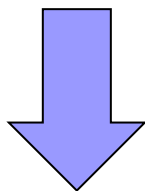
Схематическое изображение структуры твёрдооксидной топливной ячейки анод-несущей конструкции



Перечень основных функциональных материалов ТОТЭ

Назначение	Химический состав
Твердые электролиты	92% $\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$ (8YSZ)
	89 mol. % ZrO_2 – 10 mol. % Sc_2O_3 – 1 mol. % Y_2O_3 (10Sc1YSZ)
	89 mol. % ZrO_2 – 10 mol. % Sc_2O_3 – 1 mol. % CeO_2 (10Sc1CeSZ)
	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$
Буферные слои между электролитом и катодом	$\text{Ce}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{1.95}$ (GDC10)
	$\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{1.95}$ (SDC20)
	$\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$
	$(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{MnO}_{3-\delta}$
Катодные материалы	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$
	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$
	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$
	$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$
	$\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$
	$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$
	$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$
	NiO/8YSZ
Анодные материалы	NiO/10Sc1CeSZ
	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$
	$\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$
	$\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$

Морфологические характеристики порошков ТОТЭ





Плазмохимическая технология получения наноструктурированных порошков

Плазмохимическая технология получения наноструктурированных порошков

Внешний вид микроволновой плазмохимической установки



Назначение:

- **Получение нанокристаллических (размер частиц менее 100 нм) порошков оксидов, нитридов, карбонитридов, некоторых металлов, а также порошковых композиций конденсацией малых частиц из высокотемпературного химически реагирующего газового потока.**
- **Наработка опытных партий нанокристаллических порошков.**

Основные технические характеристики:

Максимальная выходная мощность - 6 кВт.

Потребляемая мощность - 10 кВт.

Производительность – от 20 до 100 г/ч.

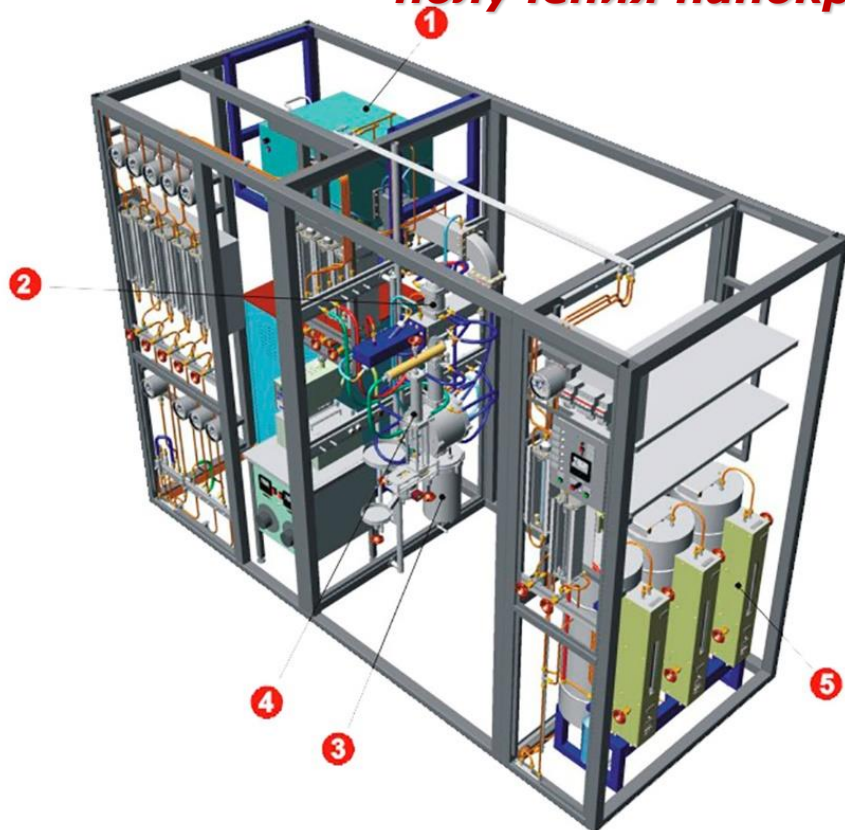
Плазмообразующий газ - азот, воздух.

Расход плазмообразующего газа – 1,5-4,0 м³/ч.

Расход охлаждающей воды – 400 л/ч.

Габариты (ДхШхВ), мм - 2900х1200х2100.

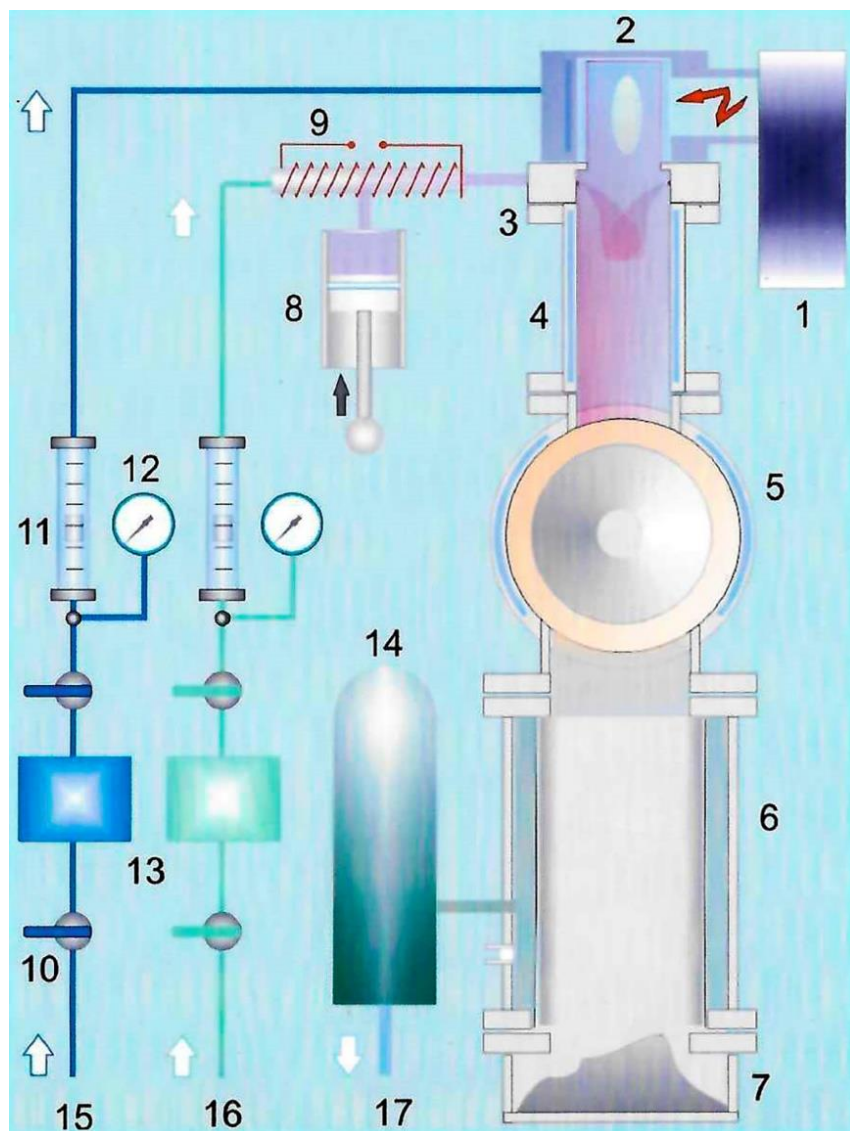
Микроволновая плазмохимическая установка получения нанокристаллических порошков



Особенности конструкции:

- ☐ Конструктивно, все элементы микроволновой плазмохимической установки объединены в едином каркасе, выполненном из нержавеющей стали.
- ☐ Одновременно к установке может быть подключено до четырёх линий различных технологических газов.
- ☐ Технологический отсек, включающий СВЧ-плазматрон и технологическое оборудование, имеет подключение к вытяжной вентиляции.
- ☐ Опционально установка может быть дооснащена нейтрализатором отходящих газов.

Схема технологического процесса микроволновой плазмохимической технологии получения нанокристаллических порошков



1. Микроволновой генератор;
2. Плазмотрон;
3. Устройство ввода реагентов;
4. Реактор;
5. Теплообменник;
6. Фильтр;
7. Камера сбора порошка;
8. Дозатор реагентов;
9. Испаритель;
10. Впускные вентили;
11. Ротаметры;
12. Манометры;
13. Система очистки газа;
14. Очиститель;
15. Ввод плазмообразующего газа;
16. Ввод газа-носителя;
17. Выходной газовый коллектор.

Возможности плазмохимического синтеза

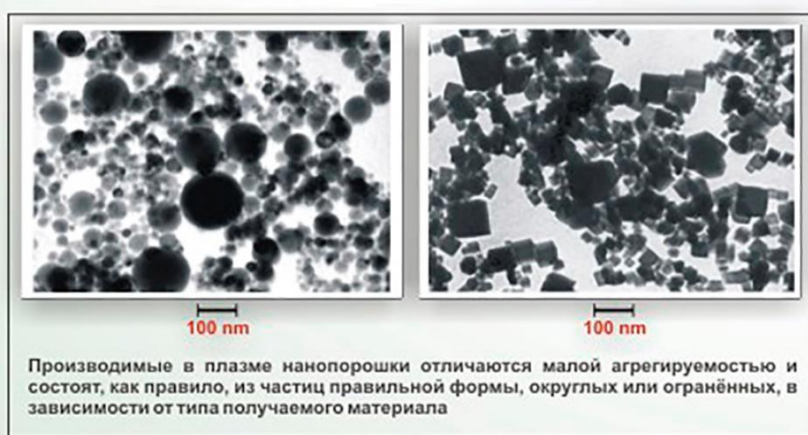
Химические реакции	Производимые нанопорошки
$\text{MeCl}_n + \text{O}_2 \rightarrow \text{MeO}_2 + \text{Cl}_2$	SiO_2 TiO_2 ZrO_2 SnO_2 GeO_2
$\text{MeCl}_n + \text{O}_2 \rightarrow \text{MeO}_2 + \text{Cl}_2$	Al_2O_3
$\text{MeCl}_n + \text{N}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Me-N} + \text{HCl}$	TiN ZrN HfN VN NbN AlN BN
$\text{MeCl}_n + \text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{C}_x\text{H}_y \rightarrow \text{Me-N-C} + \text{HCl}$	Nb-N-C Ti-N-C Zr-N-C Hf-N-C V-N-C
$\text{Me}(\text{CO})_6 \rightarrow \text{Me} + \text{CO}$	W Mo
Комбинация нескольких реакций	Nb-Ti-N-C Ti-V-N TiN-Mo TiN+W

Основные параметры, влияющие на дисперсность, химический и фазовый состав производимых порошков:

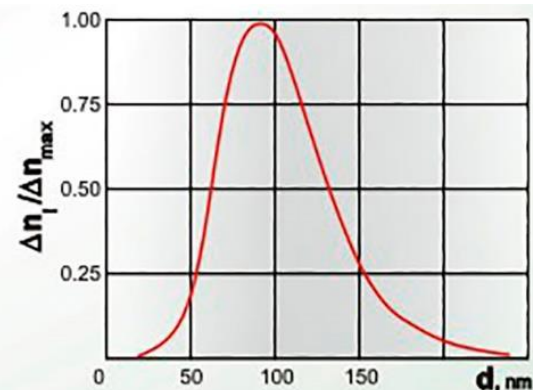
- *длина секций реактора;*
- *способ и место ввода реагентов;*
- *температура потока;*
- *расходы реагентов, плазмообразующего газа и газа-носителя;*
- *использование дополнительного закалочного газа.*

Свойства плазмохимических нанопорошков

Свойства плазмохимического диоксида титана



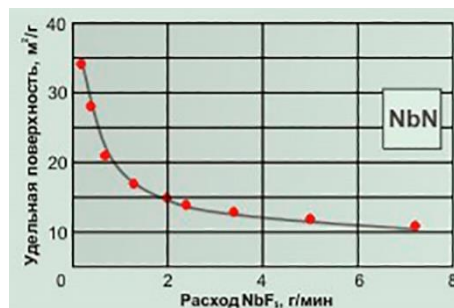
Функция распределения частиц TiO_2 по размеру - логарифмически нормального вида



Тип порошка		Плазменный	Сернокислотный
Модификация		Анализ + рутил	Анализ
Параметры решётки	a	0,3784 нм	0,3784 нм
	c	0,4584 нм	0,9513 нм
Удельная поверхность	$F_{уд}$	15,5 м ² /г	9,0 м ² /г
Средний размер	$D_{ср}$	91 нм	154 нм
Температура начала спекания	$T_{нс}$	600 °C	760 °C
Температура начала фазового перехода	$T_{нфп}$	650 °C	900 °C
Энергия активации	$E_{акт}$	0,2 МДж/моль	1,0 МДж/моль

Меньшие значения $E_{акт}$, $T_{нс}$, $T_{нфп}$ для плазмохимического диоксида титана по сравнению с полученным по традиционным сернокислотным технологиям могут быть связаны с возбуждённым состоянием приповерхностных атомов и значительными структурными напряжениями в его частицах

Примеры управления дисперсностью





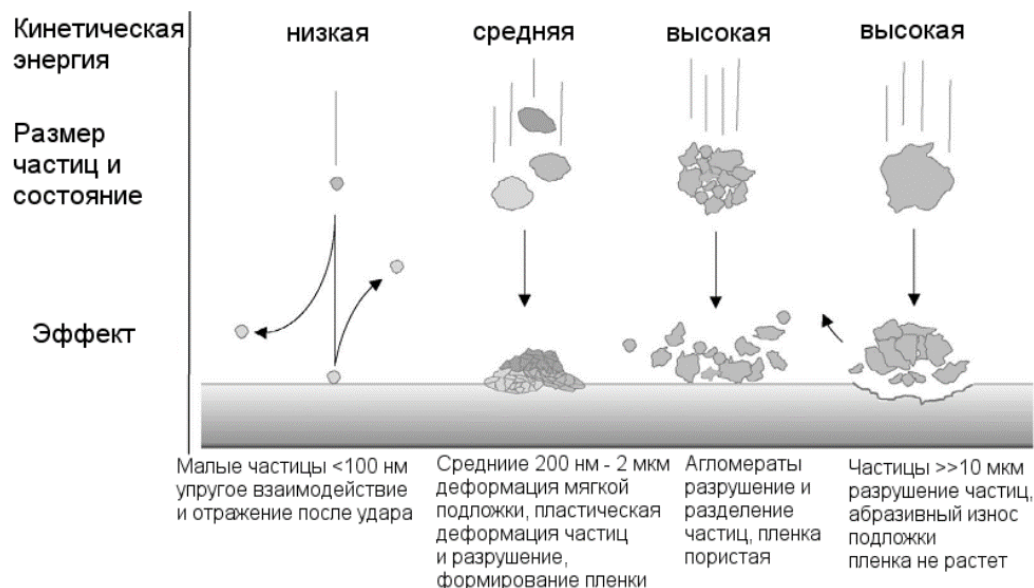


Метод аэрозольного осаждения для получения тонкопленочных функциональных покрытий

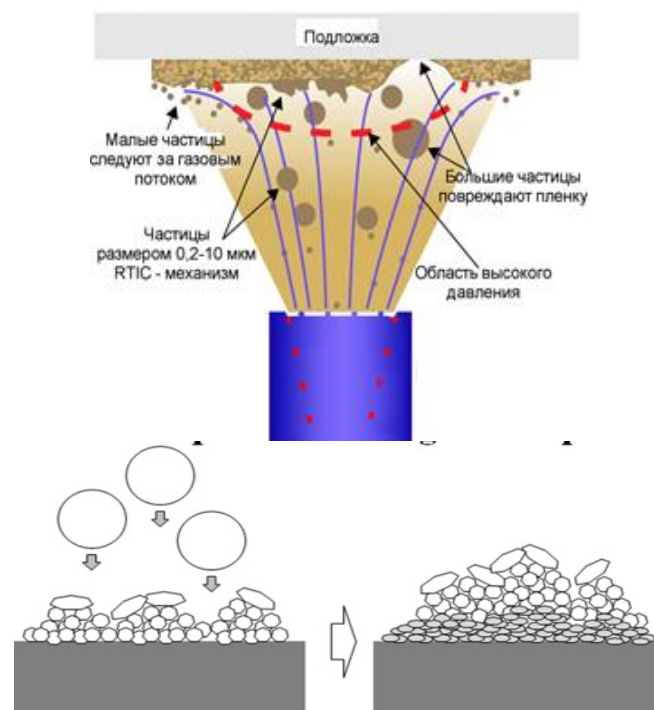
Аэрозольное осаждение в вакууме (АОВ)*

В основе метода лежит процесс «ударной консолидации при комнатной температуре» (room temperature impact consolidation - RTIC).

Столкновение ускоренных частиц порошка с поверхностью



Механизм аэрозольного напыления



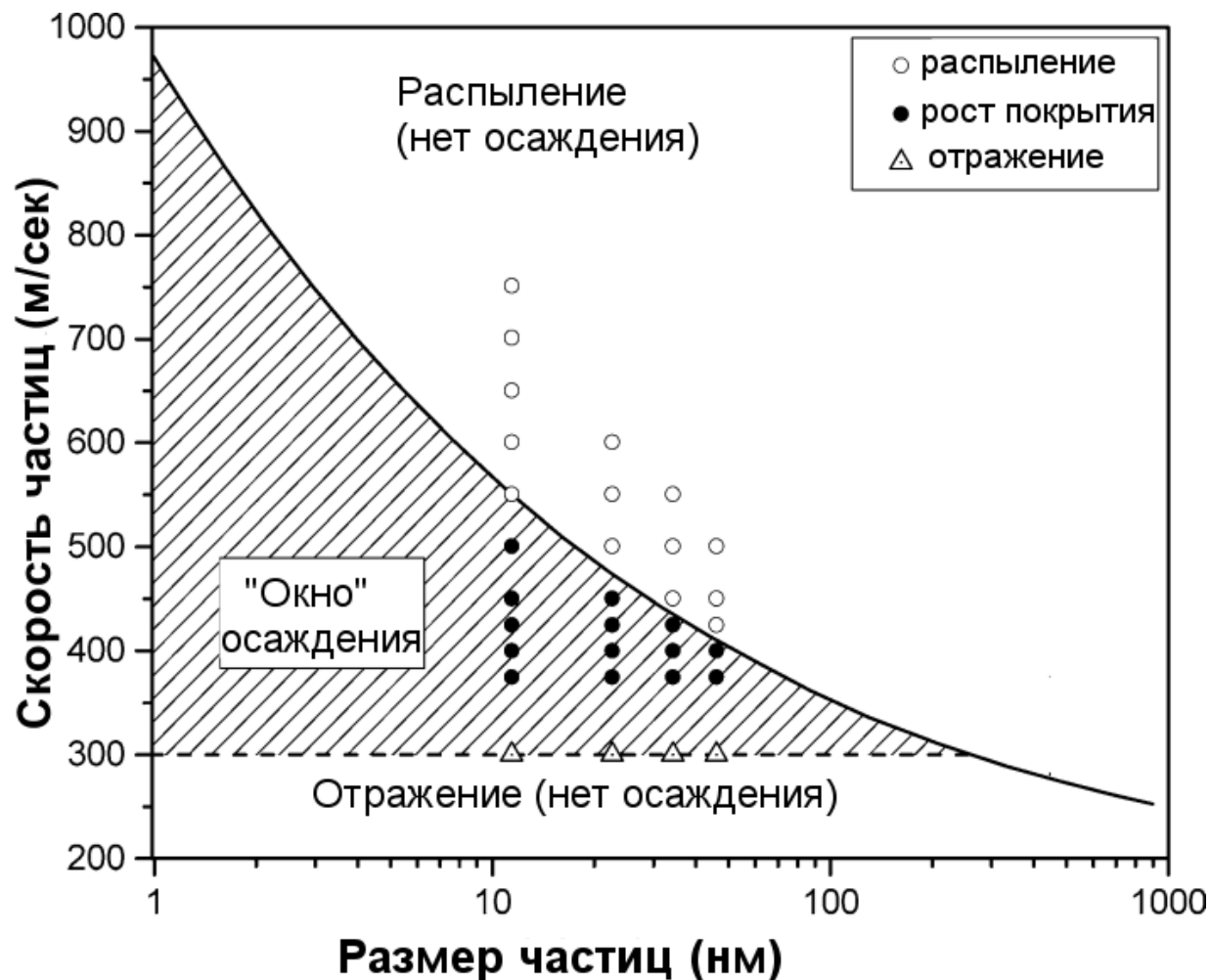
Модель, связанная с фрагментацией и образованием новых поверхностей**

*Akedo J., Lebedev M. // Japanese journal of applied physics, 1999, T. 38, №. 9S, C. 5397.

**D.-M. Chun, S.-H. Ahn / Acta Materialia 59 (2011) 2693–2703

Область осаждения покрытий

Хрупкие материалы



Этапы формирования пленки методом аэрозольного осаждения

Этапы формирования
пленки аэрозольным
методом

Этап 1



- 1) Образуется начальный слой (граница раздела);
- 2) Деформируется гладкая подложка;
- 3) Образуется особый слой пленки с высокой адгезией и плотностью, имеющий нанокристалльную структуру

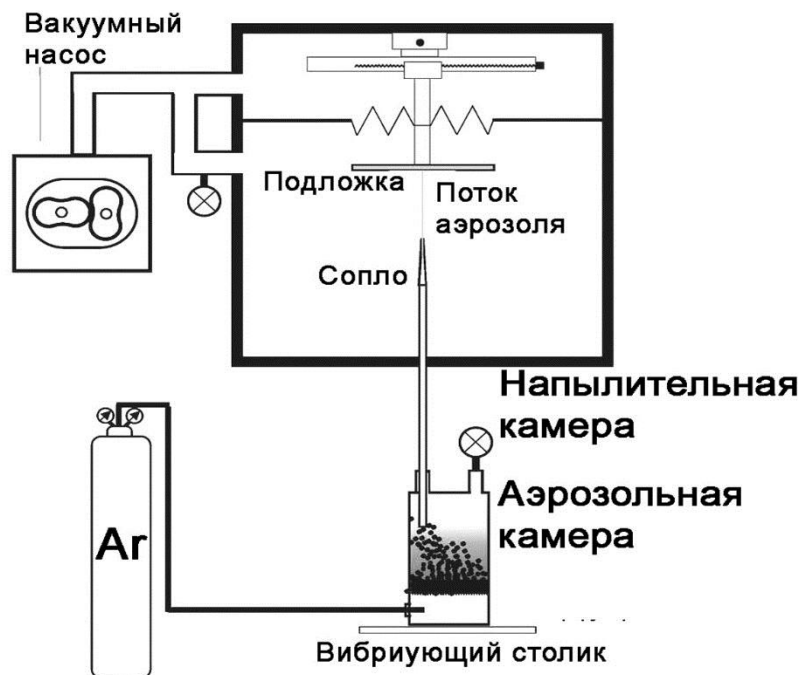
Этап 2



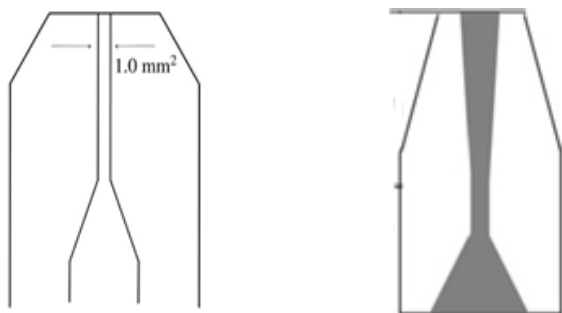
- 1) Пленка формируется и растет вследствие RTIC-процесса;
- 2) Происходит консолидация последующих частиц после их удара о пленку.

Реализация метода аэрозольного осаждения

Схема установки



Сопла



Типичные параметры при аэрозольном осаждении

Параметры	Величины
Давление в камере осаждения	0,2 — 20 мбар
Давление в аэрозольной камере	60 — 1066 мбар
Геометрия сопла	Щель 2,5x0,2 мм до 25x0,8 мм
Газ — носитель	Воздух, N ₂ , O ₂ , Ar, He
Газовый поток	1 л/мин — 30 л/мин
Скорость перемещения сопла	0,05 — 10 мм/сек
Дистанция сопло-подложка	0,5 — 50 мм

Скорость осаждения до 50 мкм/мин для области 10 × 10 мм²

Возможности метода

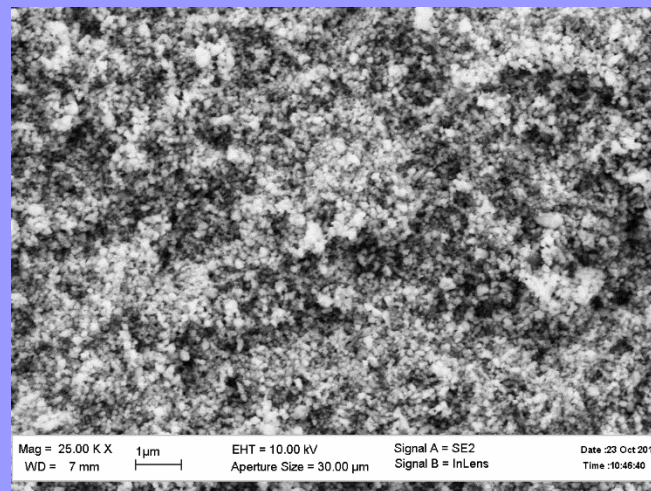
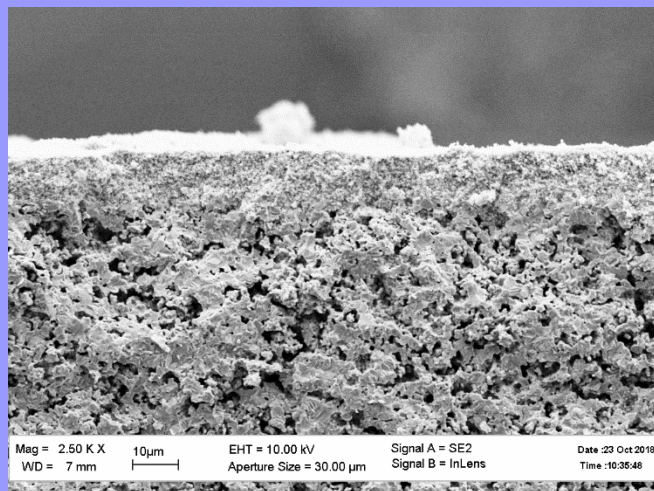
- ❑ Формирование плотного слоя без трещин при комнатной температуре.
- ❑ Высокоскоростное осаждение (десятки мкм / мин).
- ❑ Широкий диапазон толщин (от мкм до сотен мкм).
- ❑ Простое управление составом и стехиометрией покрытия.
- ❑ Изготовление плотных керамических покрытий с кристаллической структурой (размер зерен в десятки нанометров).
- ❑ Осаждение многокомпонентных (композитных) покрытий.
- ❑ Формирование 3D структур.
- ❑ Формирование пористых пленочных структур путем введения порообразователей.
- ❑ Широкий выбор подложек для осаждения - металлы, керамика и твердые полимеры.

Достоинства метода

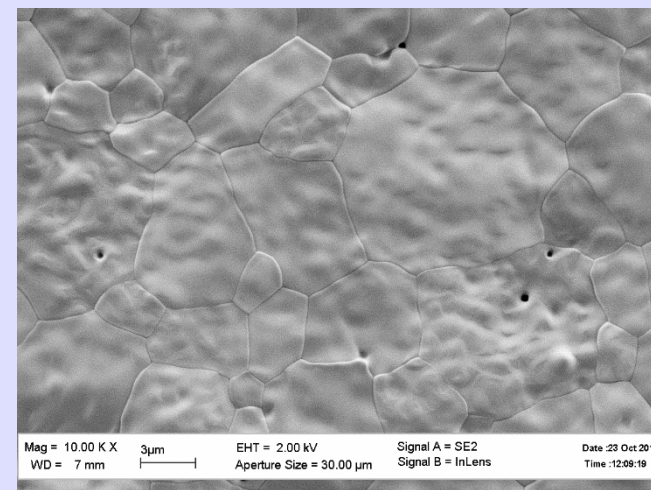
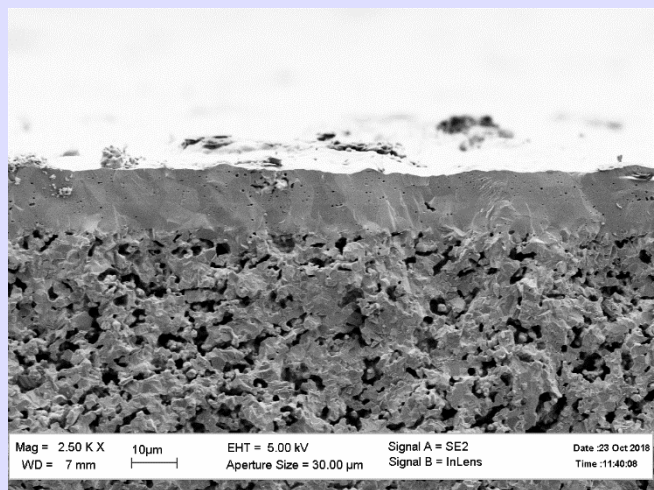
- ☐ «Холодное» нанесение пленок тугоплавких материалов с кристаллической структурой.
- ☐ Высокая производительность (скорость осаждения свыше 10 мм³/мин).
- ☐ Возможность получения наноструктурных покрытий (дробление структуры исходного порошка в покрытии более чем на порядок).
- ☐ Консолидация порошка при комнатной температуре с высокой плотностью.
- ☐ Высокая адгезия покрытий при нанесении при комнатной температуре (например, для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ слоя - более 64 МПа на подложке из синтетического сапфира, для менее твердых подложек (типа Cu, Ni, Ti) величина адгезии может быть выше).
- ☐ Модификация поверхностных слоев подложки ударными волнами.
- ☐ В зависимости от режима работы, кроме нанесения покрытия, возможна чистка и распыление поверхности подложки.

Формирование тонкопленочных газоплотных покрытий на основе твердого электролита YSZ на несущих подложках

Исходный



**Термическая
обработка
при 1400°C
в течение 4
часов**



Снижение омических потерь на твердом электролите

Перспективные направления использования метода аэрозольного осаждения

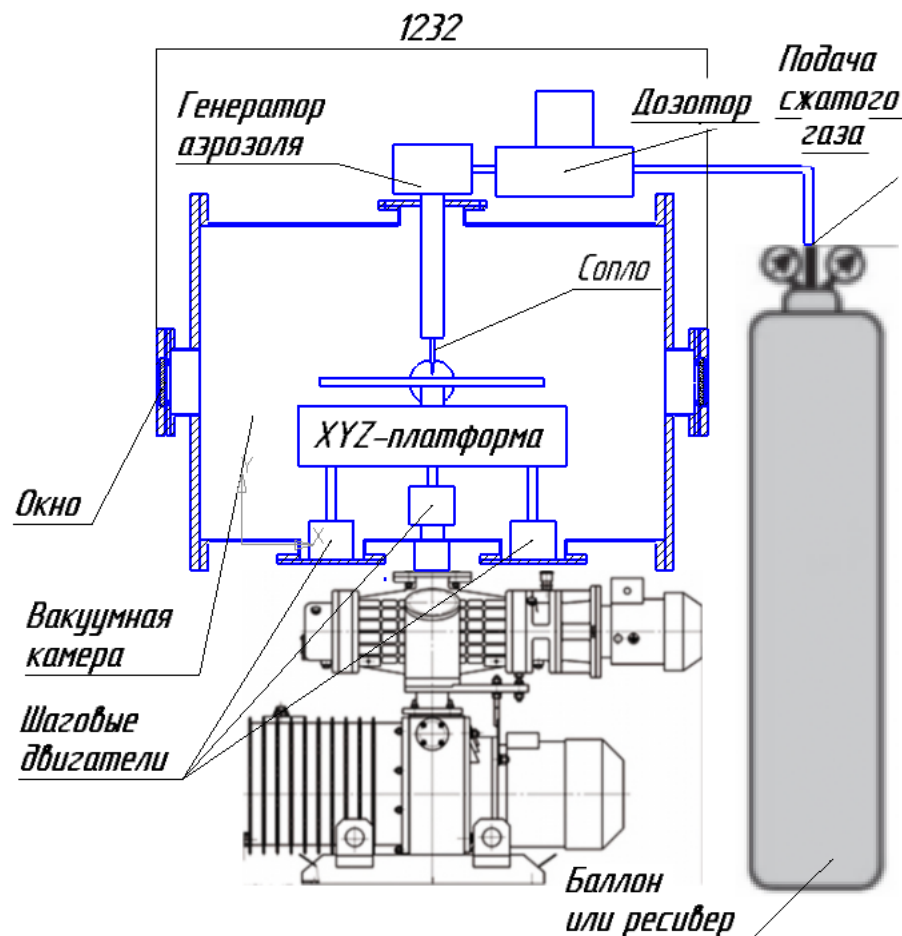
- ☐ **Аддитивные технологии;**
- ☐ **Нанесение тугоплавких и жаростойких соединений, включая сложные оксиды на основе переходных металлов и кремния;**
- ☐ **Формирование тонких и толстых (доли миллиметра) пленок и покрытий для радиолокационной «невидимости» (оксидные слои с высокой диэлектрической и магнитной проницаемостью);**
- ☐ **Медицинское применение (композиты с гидроксиапатитом, коррозионностойкие керамические покрытия для искусственных суставов).**

Аддитивные технологии на основе метода АОВ

Принципиальная схема установки для 2D-3D печати

Преимущества:

- ❑ Получение плотных керамических конструкций макро- и микро-размеров при комнатной температуре без дополнительных отжигов.
- ❑ Возможность получения конструкций из керамических композитов, композитов металл-керамика и последовательных слоев керамика-керамика и керамика-металл в одном цикле.



Заключение

- ❑ **Опытные установки плазмохимического синтеза наноструктурированных порошков, разработанные в ИПХФ РАН, позволяют получать широкий спектр функциональных керамических материалов различного назначения. Возможности технологии могут быть адаптированы под требования заказчика.**
- ❑ **В ИПХФ РАН впервые в России создана лабораторная установка холодного аэрозольного осаждения, на которой исследуются закономерности формирования композитных покрытий и модификация поверхностных слоев сверхзвуковыми струями порошков в вакууме. Формируемый из сверхзвуковой струи слой остается интегрально холодным, что позволяет консолидировать разнородные порошковые материалы (тугоплавкие, легкоплавкие, растворимые, биологически активные и другие), в том числе имеющие различный гранулометрический состав.**
- ❑ **Метод АОВ позволяет создавать покрытия (изделия) сложной планарной и объемной конфигурации, в том числе пористые 2D и 3D структуры.**

Благодарности

Берестенко Виктор Иванович
С.Н.С., К.Х.Н.
Разработчик и инженер-конструктор
установок плазмохимического синтеза
e-mail: vib@icp.ac.ru



Пуха Владимир Егорович
В.Н.С., Д.Ф.-М.Н.
Идеолог и разработчик установок
аэрозольного напыления
e-mail: pve@icp.ac.ru





топаз

Спасибо за внимание!

Лысков Николай Викторович
В.Н.С., К.Х.Н.

**Заведующий лабораторией инженерии
материалов для твердотельных устройств
Отдела функциональных материалов
для химических источников энергии**

Институт проблем химической физики РАН
142432, Московская область, г. Черноголовка,
пр-т Академика Семенова, д. 1
e-mail: lyskov@icp.ac.ru
nik.lyskov@gmail.com
Тел.: +7-(929)-959-87-34

**Ведущий специалист
отдела исследований и разработок**

НИЦ «ТОПАЗ» (Группа компаний Инэнерджи)
115201, Москва, 2-ой Котляковский пер., д.18
n.lyskov@inenergy.ru