



УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **94545**

(13) **U**

(51) МПК

H01M 8/02 (2006.01)

H01M 8/12 (2006.01)

H01M 4/24 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2014 02623**

(22) Дата подання заявки: **17.03.2014**

(24) Дата, з якої є чинними
права на корисну
модель: **25.11.2014**

(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: **25.11.2014, Бюл.№ 22**

(72) Винахідник(и):

**Осташ Орест Петрович (UA),
Пріхна Тетяна Олексіївна (UA),
Івасишин Андрій Дмитрович (UA),
Подгурська Вікторія Ярославівна (UA),
Басюк Тетяна Володимирівна (UA),
Васильєв Олександр Дмитрович (UA),
Бродніковський Єгор Миколайович (UA)**

(73) Власник(и):

**ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. Г.В.
КАРПЕНКА НАН УКРАЇНИ,
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060 (UA)**

(54) ЖАРОСТІЙКИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ ПАЛИВНИХ КОМІРОК

(57) Реферат:

Матеріал для виготовлення інтерконектів твердооксидних паливних комірок (ПК) має жаростійку металічну основу та отриманий спіканням суміші порошоків TiC, TiH₂ і Al.

UA 94545 U

Корисна модель належить до матеріалів для виготовлення конструктивних елементів (інтерконектів), які з'єднують елементарні твердооксидні паливні комірки (анод - твердий електроліт - катод) у блоки. Інтерконекти використовують для подачі високотемпературного газового середовища до анода (відновлювального) і катода (окиснювального), а також здійснення струмовідводу.

Твердооксидні паливні комірки (ПК) - це ефективні (коефіцієнт корисної дії понад 40 %), екологічно чисті джерела електричної енергії, робота яких базується на прямому перетворенні енергії хімічної реакції у електричну. Цей процес протікає при температурах 600...1000 °С, що за дії агресивних технологічних середовищ обумовлює спеціальні вимоги до конструкційних матеріалів. Для поліпшення ефективності ПК необхідно знизити температуру їхньої експлуатації до 550...600 °С.

Виходячи із функціональних особливостей інтерконектів матеріали для їх виготовлення повинні мати [1]:

стійкість до впливу високотемпературного відновлювального (водень, аміак, вуглекислий газ тощо) і окиснювального (повітря) середовищ;

високу електро- і теплопровідність;

високу міцність;

стійкість до повзучості;

коефіцієнт термічного розширення, співмірний з керамічними матеріалами аноду, електроліту і катода;

хорошу оброблюваність;

низьку густину;

низьку вартість.

Для інтерконектів відомими є сплави на основі нікелю, до яких відносяться Haynes 230, Haynes 242, Hastelloy S та ін. [2, 3]. Жаростійкість і електропровідність цих матеріалів є достатньо високими, щоб забезпечити надійну роботу інтерконекта.

Недоліком цих матеріалів є підвищений коефіцієнт термічного розширення, який знаходиться у діапазоні $\alpha = (14...19) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, і дуже висока густина, що зумовлює велику вагу блоків ПК.

Відомими для виготовлення інтерконектів ПК є матеріали на основі лантану типу LaCrO_3 [4-6]. Ці матеріали найбільш використовувані в сучасних ПК з робочою температурою від 800 °С до 1000 °С [5]. Їм властиві висока жаростійкість і фазова стабільність. За коефіцієнтом термічного розширення ($\alpha = 10,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ці матеріали є близькими до керамік. Електрична провідність цих матеріалів забезпечується плівкою Cr_2O_3 , яка утворюється внаслідок окиснення.

Недоліком цих матеріалів є висока вартість і складний процес спікання [5]. Під час експлуатації інтерконектів, виготовлених з цих матеріалів, може відбуватись їх короблення, що призводить до погіршення контакту зі суміжними деталями або їх руйнування [1]. Ці матеріали мають низьку міцність і високу жорсткість, внаслідок чого вони можуть зруйнуватись у процесі виготовлення паливної комірки.

Найбільш близькими за технічною суттю до запропонованого матеріалу для інтерконектів ПК, які працюють в діапазоні температур 550 °С-650 °С, є жаростійкі металічні сплави системи Fe - (18...26 мас. %) Cr типу Crofer 22, AISI430, AISI441, IT-11, IT-14, E-brite і ZMG232 та ін. [2, 3]. Коефіцієнт термічного розширення цих матеріалів знаходиться у діапазоні $\alpha = (11,5...14,0) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, що співмірне з необхідними значеннями α для інтерконектів. У високотемпературному окиснювальному середовищі на їх поверхні утворюється двошарова оксидна плівка, яка складається з внутрішнього шару Cr_2O_3 і зовнішнього $(\text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$, які сповільнюють подальше окиснення матеріалів і забезпечують задовільну поверхневу електричну провідність.

Недоліками цих матеріалів є низька міцність за високої температури і схильність до повзучості, а також висока густина ($\rho \approx 8 \text{ г/см}^3$).

Основним недоліком, який притаманний всім вище перерахованим матеріалам, є схильність до виділення хрому за високих температур, який, дифундуючи у електроди (анод і катод), призводить до їх забруднення, що знижує продуктивність паливної комірки [6].

Таким чином відомі матеріали не можуть забезпечити у повній мірі економічні показники та надійну і довготривалу роботу твердооксидних паливних комірок без зниження їх працездатності.

В основу корисної моделі поставлено задачу створити матеріал для виготовлення інтерконектів твердооксидних паливних комірок, який забезпечить їх надійну і довготривалу роботу в умовах високотемпературних окиснювального і відновлювального середовищ, не спричинятиме негативного впливу на електроди паливної комірки, що призводить до втрати її продуктивності, а також дозволить знизити вагу блоків паливних комірок.

Поставлена задача вирішується тим, що для виготовлення інтерконектів пропонується використовувати жаростійкий металічний матеріал на основі MAX-фази Ti_3AlC_2 , який отримано спіканням суміші порошків TiC, TiH_2 і Al та який має фазовий склад Ti_3AlC_2 (88...90 мас. %), TiC (5...7 мас. %), Al_2O_3 (4...6 мас. %); поруватість менше 1 % і густину $\rho=4,2...4,3 \text{ г/см}^3$. На відміну від відомих матеріалів для інтерконектів, запропонований матеріал не містить хрому, який призводить до забруднення електродів і, таким чином, до зниження продуктивності ПК.

На фіг. 1 наведено залежності зміни маси, приведеної до площі поверхні зразка, визначені на кожному етапі вимірювання від часу експозиції при температурі 600 °C на повітрі для запропонованого матеріалу Ti_3AlC_2 (крива 1) і відомої сталі Crofer модифікацій GPU (крива 2) і JDA (крива 3).

На фіг. 2 представлено зображення поверхні зразка до окиснення (фіг. 2а) і після окиснення при 600 °C протягом 1000 год. (фіг. 2б).

На фіг. 3 наведено залежності зміни напружень під триточковим згином від величини переміщення навантажувального штока, отримані для запропонованого матеріалу Ti_3AlC_2 на повітрі при 20 °C (крива 1), на повітрі при 600 °C (крива 2) і у водні при 600 °C (крива 3).

На фіг. 4 представлено порівняння діаграм міцності під згином запропонованого матеріалу Ti_3AlC_2 (крива 1) і відомих сталей Crofer GPU (крива 2) і Crofer JDA (крива 3), отримані на повітрі при 20 °C (а), на повітрі при 600 °C (б) і у водні при 600 °C (в).

Для ілюстрації запропонованої корисної моделі наведено наступні приклади, які стосуються дослідження властивостей матеріалу на основі Ti_3AlC_2 , отриманого спіканням суміші порошків TiC, TiH_2 і Al. У результаті фазовий склад матеріалу становив: Ti_3AlC_2 -89 мас. %, TiC - 6 мас. %, Al_2O_3 -5 мас. %.

Приклад 1 базується на результатах випробувань на жаростійкість матеріалів. Випробування, які складались з чотирьох етапів, проводили на зразках з розмірами 5×5×8 мм, які попередньо зважували на аналітичній вазі ВЛА-200г-М і заміряли лінійні розміри за допомогою мікрометра МК-25. На кожному етапі зразки поміщали у піч електроопору, у якій забезпечується вільний доступ повітря у зону нагріву і нагрівали до 600 °C. Після витримування впродовж 250 год. зразки охолоджували до кімнатної температури разом з піччю, повторно зважували і заміряли. Потім зразки знову поміщали у піч для проведення наступного етапу випробувань. Загальна тривалість випробування становила 1000 год. Жаростійкість досліджуваних сплавів оцінювали по приросту маси на одиницю площі поверхні зразка $\Delta m_i/S_i$, на кожному етапі випробування (i - номер етапу випробування, Δm_i - приріст маси на z-му етапі випробування, S_i - площа поверхні зразка на z-му етапі випробування). Приріст маси Δm , визначали за формулою:

$$\Delta m_i = m_i - m_{i-1},$$

де m_i - маса зразка на i етапі випробування; m_{i-1} - маса зразка на попередньому (i-1) етапі випробування.

На підставі отриманих результатів будували залежність, представлену на фіг. 1. Аналіз залежності, отриманої для запропонованого матеріалу Ti_3AlC_2 , показав, що на початковому етапі відбувається інтенсивний приріст маси, який досягає пікового значення через 250 год. У подальшому цей приріст зменшується, і після 600 год. практично припиняється. Пік на отриманій залежності спричинений не стільки інтенсивним окисненням матеріалу, скільки з похибкою визначення дійсної площі поверхні зразка у поруватому матеріалі. На початковому етапі із середовищем взаємодіє як поверхня зразка з площею S_i , так і поверхня пор, площа якої не визначалась. Внаслідок цього величина $\Delta m_i/S_i$ стрімко зростає і досягає максимуму при 250 год. Далі пори поступово закриваються оксидною плівкою (фіг. 2), що є характерним для даного матеріалу [7]. Після повного закриття пор величина $\Delta m_i/S_i$ стабілізується.

Для порівняння на фіг. 1 представлено аналогічну залежність для відомої монолітної сталі Crofer модифікацій GPU і JDA. Подібно до запропонованого матеріалу тут спостерігається приріст величини $\Delta m_i/S_i$ на початковому етапі окиснення. Проте у монолітних сталях Crofer GPU і Crofer JDA пікове значення $\Delta m_i/S_i$ є значно меншим, ніж у поруватому Ti_3AlC_2 . При подальшій витримці ця величина знижується і досягає мінімуму через 500 год. після початку випробувань. Далі вона монотонно зростає. Після витримки 1000 год. величина $\Delta m_i/S_i$ у сплаві Ti_3AlC_2 є нижчою, ніж у сплавах типу Crofer, що свідчить про вищу жаростійкість запропонованого матеріалу для інтерконектів ПК порівняно з відомим.

Приклад 2 базується на результатах випробувань на міцність під згином. Випробування проводили під статичним навантаженням за триточною схемою у різних модельних середовищах: на повітрі при 20 °C, на повітрі при 600 °C і у водні при 600 °C.

Аналіз отриманих результатів показав, що у запропонованому матеріалі на повітрі при 20 °C максимальні напруження σ_{gr} , які не призводять до руйнування матеріалу, становлять 500 МПа

(фіг. 3 крива 1). За температури 600 °С значення σ_{3r} підвищується до 530 МПа (фіг. 3 крива 2). У водні при 600 °С міцність сплаву Ti_3AlC_2 навпаки знижується і становить 420 МПа (фіг. 3 крива 3).

Порівняння міцності запропонованого сплаву Ti_3AlC_2 і відомої сталі Crofer модифікацій GPU і

- 5 JDA проводили за величиною $\sigma_{пц}^{3r}$, яке відповідає кінцю лінійної ділянки діаграми. На повітрі за температури 20 °С для сплаву Ti_3AlC_2 ця величина становить 500 МПа, а для сталей Crofer GPU і Crofer JDA 440 МПа і 400 МПа відповідно (фіг. 4а). З підвищенням температури випробувань до 600 °С міцність сталей Crofer істотно знижується, тоді як у запропонованому сплаві Ti_3AlC_2 навпаки зростає (фіг. 4б). Водень при 600 °С мало впливає на міцність сталей Crofer і дещо
10 знижує міцність сплаву Ti_3AlC_2 (фіг. 4в). Однак навіть за цих умов міцність сплаву Ti_3AlC_2 є вищою, ніж сталей Crofer.

- Таким чином, порівняно з відомою сталлю типу Crofer, сплав Ti_3AlC_2 має достатньо високу міцність при температурах 20...600 °С, практично не чутливий до дії водню і стійкий до окиснення при 600 °С. Тому за низького коефіцієнта термічного розширення ($\alpha=9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$),
15 високої електропровідності ($\sigma=2,2 \cdot 10^6$ См/м) і низької питомої маси ($\rho=4,2$ г/см³ проти $\rho \approx 8,0$ г/см³ для сталі типу Crofer) він може бути використаний як заміник сталі типу Crofer для виготовлення інтерконектів твердооксидних паливних комірок, що дозволить знизити вагу блоків ПК майже вдвічі.

- Використання запропонованого матеріалу Ti_3AlC_2 дозволить підвищити надійність паливної
20 комірки, оскільки відсутність хрому у складі запропонованого матеріалу сприятиме забезпеченню стабільної роботи паливної комірки під час довготривалої експлуатації.

Джерела інформації:

- 25 1. Wincewicz K.C., Cooper J.S. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives // J. of Power Sources. - 2005. - 140. - P. 280-296.
2. Selection and evaluation of heat-resistant alloys for SOFC interconnect application / Z. Yang, K. S. Weil, D. M. Paxton and J. W. Stevenson // J. of The Electrochemical Society. - 2003. - 150 (9). - P. 1188-1201.
3. Bastidas D.M. High temperature corrosion of metallic interconnects in solid oxide fuel cells // 30 Revista de metalurgia. - 2006. - 42 (6). - P. 425-443.
4. US Patent. Consinterable ceramic interconnect for solid oxide fuel cells / Y.-H., S.V. Chiao. - № 6228520 B1, May 8, 2001.
5. US Patent. Lanthanide ceramic material / N. Christiansen, J.G. Larsen. - №6228520 B1, May 8, 2001.
35 6. High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications / edited by S.C. Singhal and K. Kendall // Elsevier Advanced Technology, The Boulevard, Langford Lane, Kidlington Oxford OX5 1GB, UK, 2003. - 406 p.
7. Oxidation-induced crack healing in Ti_3AlC_2 ceramics / G.M. Song, Y.T. Pei, W.G. Sloof et al. // Scripta Mater. - 2008. - 58. - P. 13-16.

40

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- Матеріал для виготовлення інтерконектів твердооксидних паливних комірок (ПК), що має жаростійку металічну основу, який **відрізняється** тим, що він отриманий спіканням суміші
45 порошоків TiC, TiH_2 і Al і має фазовий склад Ti_3AlC_2 (88...90 мас. %), TiC (5...7 мас. %), Al_2O_3 (4...6 мас. %).

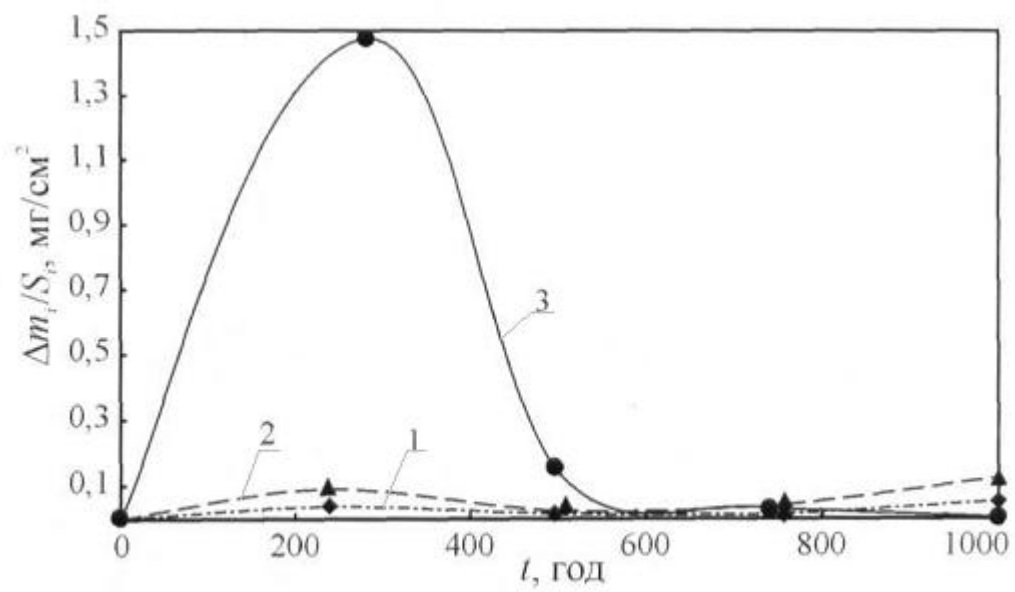


Fig. 1

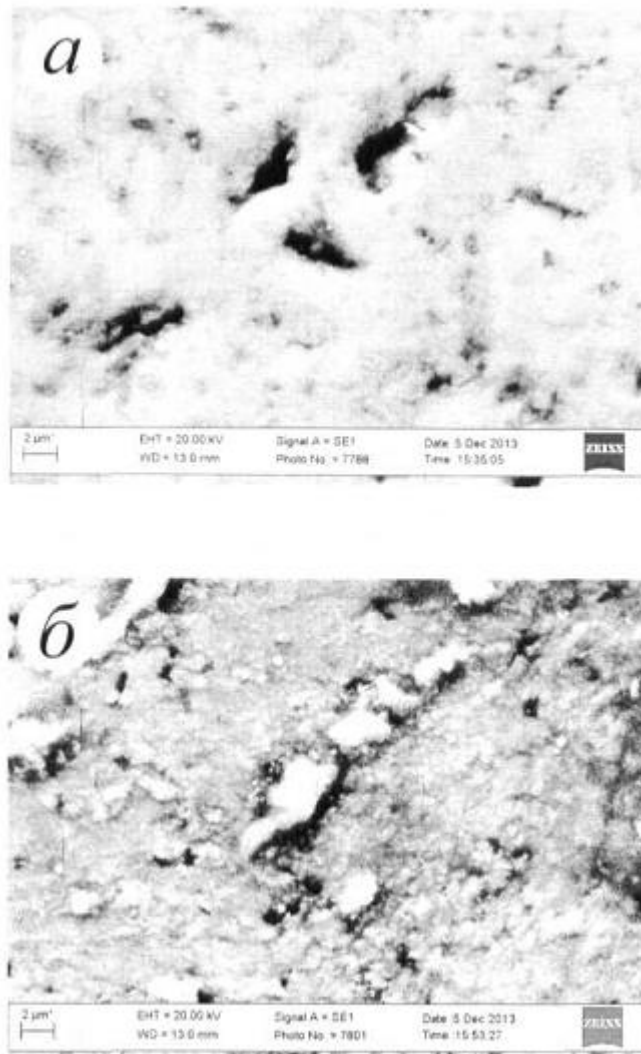
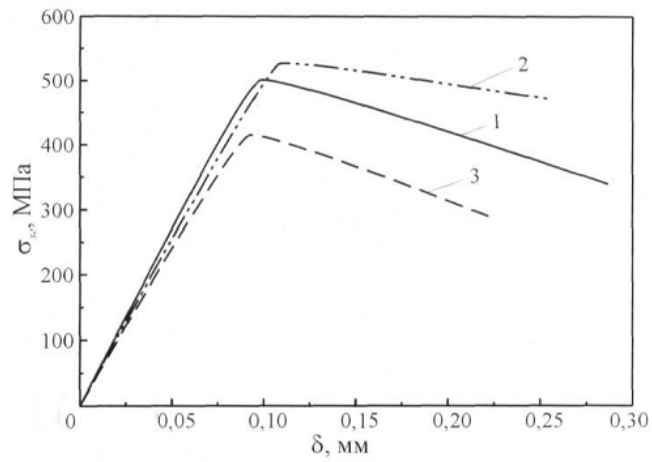
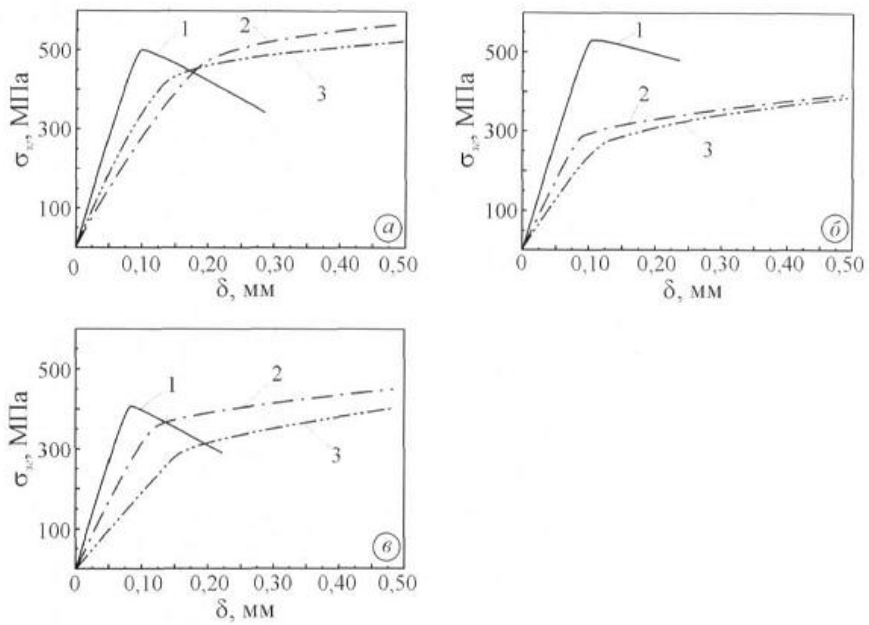


Fig. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

Комп'ютерна верстка І. Скворцова

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601