

# ZIRCONIA NANOPOWDERS : OPPORTUNITIES OF OBTAINING AND APPLICATION

**Konstantinova T.E<sup>1</sup>, Mukhachev A.P.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>A.A. Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering

72 R. Luxemburg Str., Donetsk 83114 Ukraine

<sup>2</sup> State Scientific Industrial Enterprise "Zirconium"

The problems of power engineering of the future require an instant search of new power sources with higher efficiency and safety comparatively to the existing ones. A special problem is creation of small-size mobile and even diminutive current sources because the transport of the electric power on a large distance is connected with great losses.

Worldwide, the solution of this problem is directed into the creation of fuel cells with ceramic oxide electrolyte (SOFC).

Nowadays, plants have been created in developed countries that work according to the principle of electrical and chemical generator with the capacity from 1 up to 300 kW and network electrical efficiency up to 50% and total efficiency with taking into account the use of heat energy about 70-90%. It should be mentioned that the efficiency of the best modern electric power stations is 1,5-2 times lower.

One of the reasons of high price of SOFC is high price of the materials for their production. The economic estimations made in 200-2001 have shown that the cost of materials used in fuel cells exceed 50% of the price of a device.

Fuel cells are devices based on electrochemical cells with separated gas spaces where the energy of interaction of the fuel and the oxidant delivered to electrodes separated and in continuous way is transformed into electric power. Being an ion conductor, zirconia stabilized by yttria is used as electrolyte. Zirconia is also the base of anode which is a porous composite with nickel particles. Cathodes are prepared from materials based on  $\text{LaMnO}_3$  with  $\text{ZrO}_2$  added too.

The high cost of nanopowders for the fuel cell components on the world market is caused by the fact that production of nanopowder materials of high purity, small deviation of the particle size, small degree of aggregation and agglomeration of the particles requires, as a rule, complex methods with high energy consumption and low productivity. Additional doping with Ce, Sc and other rare-earth elements enhances the intricacy of

the production and the cost of the materials for the SOFC components.

The main problems connected with the progress in the SOFC creation are the increase of operation duration under conditions of many times repeated heat changes, the reduction of the operation temperature, the rise of the efficiency and the achievement of miniature size. These problems can be solved to a large extent by the use of nanopowders as according to recent studies, they provide the increase of ion conductivity, the rise of strength and crack stability, the reduction of the sintering temperature and the possibility of obtaining of thin layers of SOFC components.

On the basis of fundamental studies, a technology was developed in A.A. Galkin Donetsk Institute for Physics and Technology that combines chemical methods with physical effects (ultrasound, MW treatment, impulse magnetic treatment) and allows us to obtain nano-dispersed nanopowders of stabilized zirconia with a prescribed particle size of 5-20 nm, specific surface of 150-30  $\text{m}^2/\text{g}$  and soft decomposing agglomerates. The technology provides a predetermined phase composition? The homogeneity of component distribution, low temperature of the synthesis (400 – 500<sup>o</sup>C), elimination of grinding, high level and stability of the properties of the ceramics, the opportunity of doping of the materials without any process change. The technology does not require essential reconstruction of the production facilities of the existing chemical plants.

The raw material of nanopowders in the form of zirconium oxynitrate and zirconia with 99,8% purity is produced industrially by State Scientific Industrial Enterprise "Zirconium" (Dneprodzerzhinsk, Dnepropetrovsk region). Developed there effective methods of refining of the raw material and resulting product combined with the technology created at DonPhTI are able to provide a high-quality material for SOFC production.

---

<sup>1</sup>[Tatjana@konstant.fti.ac.donetsk.ua](mailto:Tatjana@konstant.fti.ac.donetsk.ua)

# НАНОПОРОШКИ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ. ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ

Константинова Т.Е.<sup>1</sup>, Мухачев А.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина НАН Украины

<sup>2</sup> ГНПП «Цирконий»

Проблемы энергетики завтрашнего дня требуют поиска новых источников энергии, отличающихся по отношению к существующим более высокой эффективностью и достаточной безопасностью. Особой проблемой является создание малогабаритных, передвижных и даже миниатюрных источников тока достаточной мощности, поскольку передача электрической энергии на большие расстояния требует больших затрат.

Решение этой проблемы в мировом масштабе идет по пути создания топливных элементов с керамическим оксидным электролитом (SOFC).

В настоящее время в развитых странах мира уже созданы и работают установки, работающие по принципу электрохимического генератора мощностью от 1 до 300 кВт, которые имеют сетевую электрическую эффективность до 50% и общую эффективность (с учетом использования тепловой энергии) на уровне 70–90%, тогда как КПД лучших современных электростанций в 1,5–2 раза меньше.

Одна из причин высокой стоимости SOFC – высокая стоимость материалов, из которых они. Экономические оценки 2000–2001 года показали, что стоимость материалов, используемых в топливных элементах превышает 50% стоимости самого устройства.

Топливные элементы представляют собой устройства на основе электрохимических ячеек с разделенными газовыми пространствами, в которых энергия взаимодействия топлива и окислителя, непрерывно и раздельно подводимых к электродам, непосредственно превращается в электрическую. В качестве электролита, как ионного проводника используется диоксид циркония стабилизированный оксидом иттрия. Диоксид циркония является основой и для анода, представляющего собой пористый композит с частицами никеля. Катоды изготавливаются из материалов на основе  $\text{LaMnO}_3$ , также с добавлением  $\text{ZrO}_2$ .

Высокая стоимость нанопорошков для компонентов топливных элементов на мировом рынке является следствием того, что получения нанопорошковых материалов, которые характеризуются высокой чистотой, малым разбросом размеров частиц, очень малой степенью агрегации и агломерации частиц, как правило используются сложные энергопоглощающие и

малопродуктивные методы. Дополнительное легирование Ce, Sc и другими редкоземельными элементами еще больше повышает сложность получения и стоимость материалов для компонентов SOFC элементов.

Основные проблемы, с которыми связывается прогресс в области создания SOFC заключаются в повышении длительности работы в условиях многократных теплосмен, снижении рабочей температуры, повышении эффективности, миниатюризации. Эти проблемы в значительной степени могут быть решены за счет использования нанопорошков, поскольку, согласно работам последних лет, их использование обеспечивает повышение ионной проводимости, увеличение прочности и трещиностойкости, снижение температуры спекания, возможность получения тонких слоев компонентов топливного элемента.

В Донецком физико-техническом институте им.А.А.Галкина НАН Украины на основе фундаментальных исследований разработана технология, основанная на сочетании химических методов с физическими воздействиями (ультразвуком, СВЧ-нагревом, импульсной магнитной обработкой), которая позволяет получать монодисперсные нанопорошки стабилизированного диоксида циркония с заданным размером частичек 5 – 20 нм, удельной поверхностью 150 - 30 м<sup>2</sup>/г и мягкими, легко разрушающимися агломератами. Технология обеспечивает заданный фазовый состав, гомогенность распределения компонентов, низкую температуру синтеза (400–500<sup>0</sup>С), исключение операции измельчения, высокий уровень и стабильность свойств керамики, а также возможность легирования материалов без изменения технологического процесса. Технология не требует значительной перестройки производственного цикла существующих химических предприятий.

Сырье для получения нанопорошков, в виде оксинитрата циркония и диоксида циркония с чистотой 99,8% производит в промышленных масштабах. Государственное научно-производственное предприятие «Цирконий» (г.Днепродзержинск, Днепропетровской области). На предприятии разработаны эффективные методы очистки исходного сырья и конечного продукта, которые в сочетании с технологией, разработанной в ДонФТИ могут обеспечить высококачественный продукт для получения SOFC.