

КОМПОЗИТНА КЕРАМІКА СИСТЕМИ ScCeSZ–YSZ ДЛЯ ЕЛЕКТРОЛІТУ ТВЕРДООКСИДНИХ ПАЛИВНИХ КОМІРОК

Є. М. БРОДНІКОВСЬКИЙ¹, І. О. ПОЛІШКО¹, Н. О. ЛИСУНЕНКО¹,
В. Я. ПОДГУРСЬКА², S. ТКАЧЕНКО³, Д. М. БРОДНІКОВСЬКИЙ¹,
Р. В. ГОРДА¹, L. ČELKO³, О. Д. ВАСИЛЬСВ¹

¹ Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ;

² Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

³ Central European Institute of Technology, Brno University of Technology, Czech Republic

Запропоновано використовувати композитну кераміку, отриману спіканням порошків 10Sc1CeSZ і 8YSZ, як матеріал для електроліту твердооксидних паливних комірок. Досліджено закономірності формування структури та механічних властивостей такої кераміки залежно від вихідного складу порошкових сумішей. Встановлено, що зі збільшенням вмісту кераміки 8YSZ у зразках з композита 10Sc1CeSZ–8YSZ (в межах 33...90 mass%) зменшується поруватість і розмір зерен, що супроводжується спочатку зростанням, а за співвідношення вмісту вихідних порошків 50/50 і вище – стабілізацією її міцності.

Ключові слова: керамічна паливна комірка, електроліт, кераміки 10Sc1CeSZ і 8YSZ, структура, мікромеханізм руйнування, міцність.

Composite ceramics obtained by 10Sc1CeSZ and 8YSZ powders sintering are proposed to be used as a material for the electrolyte of solid oxide fuel cells. The regularities of the formation of the structure and mechanical properties of such ceramics depending on the initial composition of the powder mixtures are studied. With an increase in the content of 8YSZ ceramics in the 10Sc1CeSZ–8YSZ composite samples (within 33...90 mass%), the porosity and the grain size decrease, which is accompanied first by an increase of its strength, and at the ratio of the initial powders of 50/50 and above – by its stabilization.

Keywords: solid oxide fuel cell, electrolyte, 10Sc1CeSZ and 8YSZ ceramics, structure, micromechanism of fracture, strength.

Вступ. Керамічна паливна комірка (КПК) є пристроєм, який напряму перетворює хімічну енергію палива (водню або вуглеводнів) та окиснювача (повітря) в електричну та теплову енергію [1–3]. На сьогодні КПК належить до найперспективніших технологій виробництва електричної енергії завдяки високій ефективності, надійності, гнучкості щодо вибору палива, відсутності потреби в коштовних каталізаторах з металів платинової групи, безпечності та екологічності [4–6]. Багато зусиль направлені на вдосконалення складників КПК (електроліту та електродів) задля зниження її робочої температури до 600°C зі збереженням високих показників ефективності [7]. Це дасть змогу не лише подовжити термін її експлуатації внаслідок сповільнення деградаційних процесів, але і розширити вибір матеріалів для компонентів КПК.

На сьогодні кераміка 8YSZ (оксид ZrO_2 , стабілізований 8 mol.% оксиду Y_2O_3) є найвикористовуванішим матеріалом для електроліту КПК завдяки його високій йонній провідності, механічній і хімічній стабільності за дії відновлю-

вального і окиснювального середовищ КПК [8]. Проте цей матеріал обумовлює робочу температуру КПК на рівні 800°C.

Одним з найперспективніших матеріалів для електроліту КПК є диоксид цирконію, стабілізований 10 mol.% оксиду Y_2O_3 та 1 mol.% оксиду CeO_2 (10Sc1CeSZ), який має на порядок вищу йонну провідність порівняно з керамікою 8YSZ [2, 9–14]. Це уможливило зниження робочої температури КПК з 800 до 600°C. Проте кераміка 10Sc1CeSZ досі не набула широкого застосування як електролітний матеріал КПК через високу вартість скандієвої стабілізації та порівняно низьку міцність [15]. Одним із розв'язків цієї проблеми є використання суміші керамік 10Sc1CeSZ і 8YSZ, проте на сьогодні відомості про це в літературі відсутні.

Мета роботи – дослідити вплив складу композита 10Sc1CeSZ–8YSZ на його міцність і мікромеханізми руйнування.

Матеріал і методика. Як вихідні матеріали (табл. 1) використано агломерований порошок кераміки 10Sc1CeSZ, синтезований методом осадження (рис. 1a), та кераміки 8YSZ (рис. 1b), виготовлений компанією Tosoh (Японія).

Таблиця 1. Геометричні параметри вихідних порошків

Порошок	Розмір первинних частинок, nm	Розмір агломератів, μm	Питома поверхня, m^2/g
10Sc1CeSZ	5...15	2,4	48
8YSZ	500...600	60	16

Вивчали властивості композита 10Sc1CeSZ–8YSZ з різним вмістом (33... 90 mass%) кераміки 8YSZ, які порівнювали зі встановленими для однофазних керамік. Кількість кераміки 8YSZ у композиційних зразках обрали з огляду на теорію перколяції для створення безперервної мережі проникнення однієї фази в іншу: за однакового розміру частинок двох фаз в структурі першої буде створено безперервний остов другої, коли її кількість ≥ 33 vol.%.

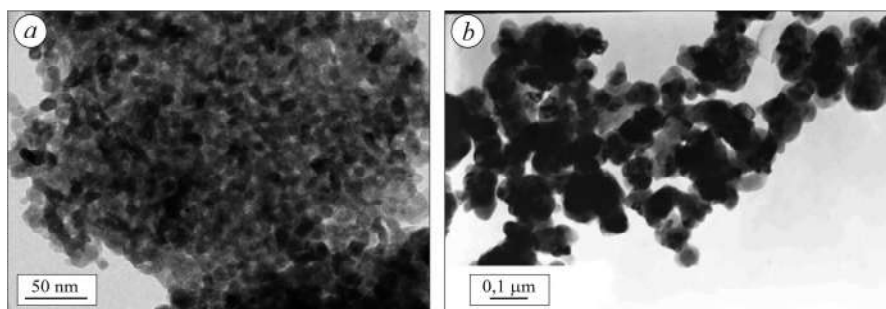


Рис. 1. TEM зображення вихідних порошків керамік 10Sc1CeSZ (a) і 8YSZ (b).

Fig. 1. TEM images of the initial powders of 10Sc1CeSZ (a) and 8YSZ (b) ceramics.

Готували суміші порошків за допомогою кульового млина у середовищі спирту впродовж 24 h. Після змішування суміш сушили та просіювали через сита (500 та 100 μm). Діскові зразки діаметром 16 mm та завтовшки 0,8...1 mm виготовляли однобічним холодним пресуванням за тиску 64 МПа та подальшим спіканням при 1400°C у повітрі.

Поруватість Π та міцність σ_B спечених зразків вимірювали за методиками, описаними раніше [16]. Їх рентгенофазовий аналіз здійснювали з використанням дифрактометра RIGAKU Ultima IV з мідним катодом та зміною кутів 2θ у межах

0...150° з кроком 0,04°. Структуру порошків і мікромеханізми руйнування зразків вивчали за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (ТЕМ) JEM 2100F (Японія) з високою роздільною здатністю і сканувального електронного мікроскопа (СЕМ) Lута 3 Tescan (Чеська Республіка).

Результати досліджень та їх обговорення. Дифрактограми зразків всіх досліджуваних складів фіксують кубічну фазу диоксиду цирконію, тобто під час спікання суміші порошків 10Sc1CeSZ і 8YSZ нові фази не утворюються. Видно (табл. 2), що параметр ґратки зростає зі збільшенням вмісту оксиду Y_2O_3 у композиті. Це пояснюємо тим, що йон Y^{3+} має суттєво більший радіус, ніж Sc^{3+} та Zr^{3+} [17]. Саме він (Y^{3+}) здебільшого обумовлює зростання параметра ґратки композита, оскільки йон Sc^{4+} хоч і має найбільший радіус серед інших, але його вплив лімітовано незначним вмістом оксиду Sc_2O_3 .

Таблиця 2. Параметр кристалічної ґратки керамік та композитів залежно від їх складу

Матеріал	Параметр ґратки, nm
10Sc1CeSZ	5,0734
10Sc1CeSZ–8YSZ (33 mass%)	5,0998
10Sc1CeSZ–8YSZ (40 mass%)	5,1009
10Sc1CeSZ–8YSZ (50 mass%)	5,1066
10Sc1CeSZ–8YSZ (65 mass%)	5,1365
10Sc1CeSZ–8YSZ (75 mass%)	5,1395
10Sc1CeSZ–8YSZ (90 mass%)	5,1405
8YSZ	5,1400

Зразки, виготовлені з порошку 10Sc1CeSZ, демонструють найвищу поруватість (32%), тому доволі великий розмір (5...10 μm) пор та їх об'єднань (рис. 2a) може сприяти утворенню наскрізних каналів, що призведе до прямого окиснення (горіння) палива під час роботи КПК без електрохімічної реакції. Це, фактично, унеможливує використання такого матеріалу для виготовлення тонкого (5...10 μm) шару електроліту. Низька здатність порошку 10Sc1CeSZ до ущільнення зумовлена його структурними особливостями, а саме, його нанорозмірністю та спіканням у відносно великі агрегати (табл. 1). На відміну від нього, порошок 8YSZ, який складається з крупніших вихідних частинок та агрегатів, продемонстрував високу здатність до рівномірного ущільнення (рис. 2b) і зразки, виготовлені за тих же умов, мали практично теоретичну щільність (98%).

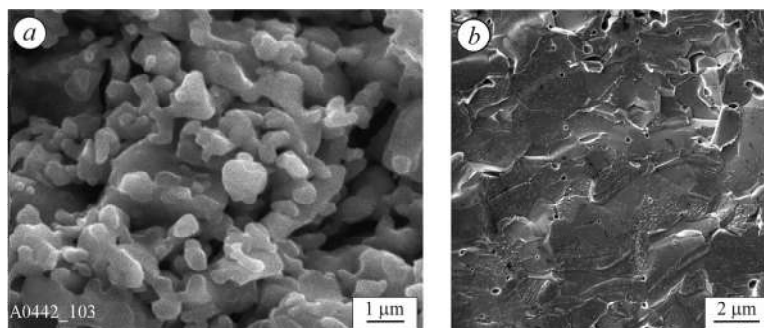


Рис. 2. СЕМ зображення зламів зразків: а – кераміка 10Sc1CeSZ; б – 8YSZ.

Fig. 2. SEM images of sample fractures: a – 10Sc1CeSZ ceramics; b – 8YSZ ceramics.

Міцність зразків керамік 10Sc1CeSZ та 8YSZ становила 78 та 247 МПа, відповідно. Для зразків кераміки 10Sc1CeSZ характерний міжзеренний тип руйнування (рис. 2а), що свідчить про утворення слабких контактів між зернами впродовж спікання. Це пояснює відносно низькі значення міцності цієї кераміки. Вища міцність зразків кераміки 8YSZ зумовлена реалізацією відкольного череззеренного руйнування за незначної поруватості і малого ($\sim 1 \mu\text{m}$) розміру пор (рис. 2b).

Порівняно з керамікою 10Sc1CeSZ поруватість композита 10Sc1CeSZ–8YSZ суттєво менша. Зі зростанням вмісту 8YSZ від 33 до 90 mass% його поруватість зменшується (рис. 3) з 11 до 5%. Слід зазначити, що всі з досліджуваних варіантів композита 10Sc1CeSZ–8YSZ (табл. 2) задовольняють вимоги щодо поруватості електролітів, оскільки за її значення 10...15% наскрізна поруватість не формується [18].

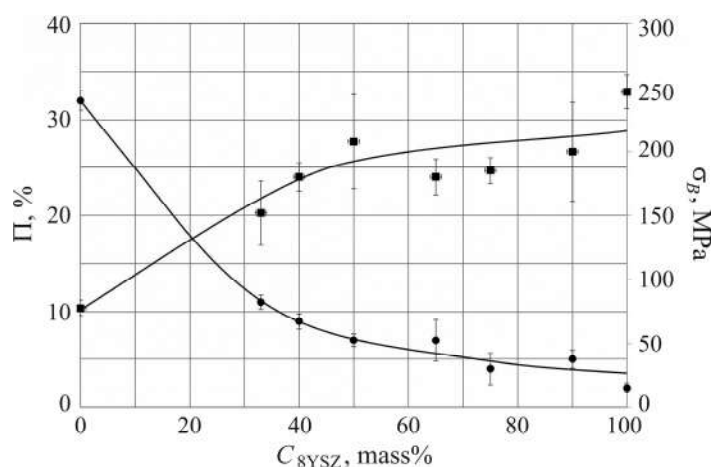


Рис. 3. Вплив вмісту кераміки 8YSZ на поруватість (●) та міцність (■) композита 10Sc1CeSZ–8YSZ.

Fig. 3. Effect of 8YSZ ceramics content on porosity (●) and strength (■) of 10Sc1CeSZ–8YSZ composite.

Зменшення поруватості композита зі збільшенням вмісту 8YSZ добре корелює з ростом його міцності з 152 до 208 МПа (рис. 3). При цьому за вмісту 8YSZ в межах 50...90 mass% середній розмір зерен композита дещо знижується (з 1,7 до 1,2 μm), а його міцність практично стабільна і незначно менша порівняно з керамікою 8YSZ.

За додавання 33 mass% кераміки 8YSZ мікромеханізм руйнування композита суттєво відрізняється від встановленого для кераміки 10Sc1CeSZ (рис. 4а проти 2а): змінюється від міжзеренного до змішаного відкольного, характерного для високоміцних поруватих керамік [19]. За збільшення вмісту кераміки 8YSZ до 50 mass% характер мікрорельєфу зламу змінюється незначно, тільки укрупнюються плоскі фрагменти, на яких помітні сліди мікров'язкого руйнування (рис. 4b). Гомогенність мікрорельєфу зламу зразків із вмістом 33...50 mass% кераміки 8YSZ може свідчити про формування однофазного матеріалу на основі керамік 10Sc1CeSZ і 8YSZ. Зростання вмісту кераміки 8YSZ до 60 mass% призводить до подальшої зміни мікромеханізму руйнування композита (рис. 4с) – з'являється гетерогенність мікроособливостей зламу через появу фрагментів, характерних для зразків кераміки 8YSZ (рис. 2b). Вони превалюють у зламі зразків композита з вмістом 75 mass% кераміки 8YSZ (рис. 4d).

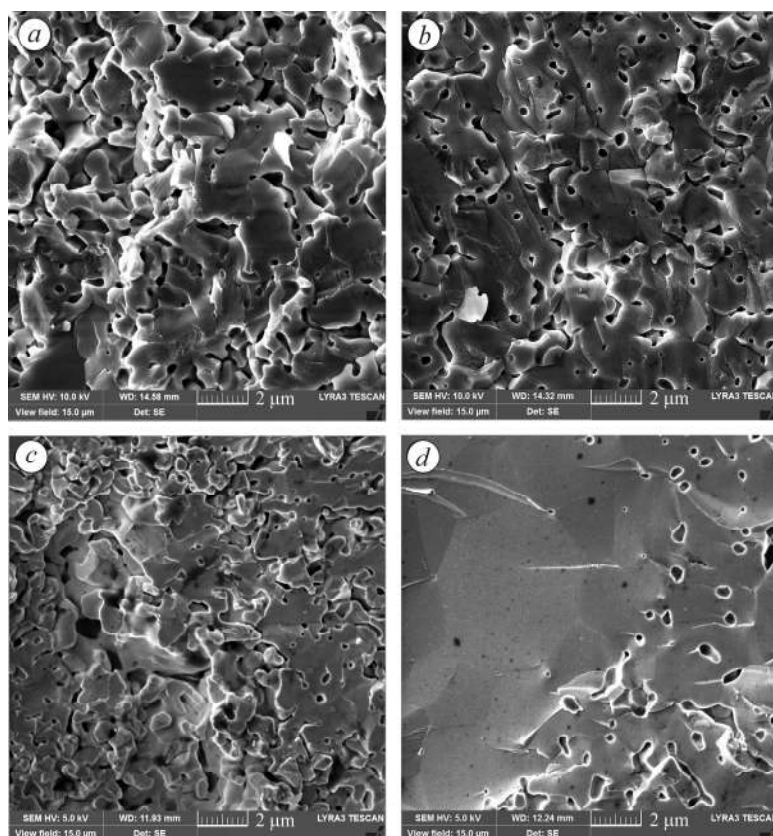


Рис. 4. СЕМ зображення зламів зразків композита 10Sc1CeSZ–8YSZ з різним вмістом кераміки 8YSZ: *a* – 33 mass%; *b* – 50; *c* – 60; *d* – 75 mass%.

Fig. 4. SEM images of the 10Sc1CeSZ–8YSZ composite sample fractures with different contents of 8YSZ ceramics: *a* – 33 mass%; *b* – 50; *c* – 60; *d* – 75 mass%.

ВИСНОВКИ

Показано, що для підвищення експлуатаційних характеристик електроліту КПК доцільно використовувати композитний матеріал, отриманий спіканням суміші порошків керамік 10Sc1CeSZ і 8YSZ. Встановлено, що в композиті 10Sc1CeSZ–8YSZ за вмісту 50 mass% кераміки 8YSZ і відсутності наскрізної поруватості його міцність у 2 рази вища порівняно з керамікою 10Sc1CeSZ і лише на 16% менша, ніж кераміки 8YSZ. Таким чином, під час спікання суміші порошків цих керамік у співвідношенні 50/50 створюються умови для формування гомогенного матеріалу з оптимальним поєднанням міцності і вартості.

Автори висловлюють вдячність Міністерству освіти та науки України за підтримку проєкту РН/22-2023 “Розроблення електроліту керамічних паливних комірок з покращеними експлуатаційними властивостями”, який фінансують завдяки зовнішньому інструменту допомоги Європейського Союзу для виконання зобов’язань України у рамковій програмі Європейського Союзу з наукових досліджень та інновацій “Горизонт 2020”, 2023–2024 рр.

1. Singhal S. C. and Kendall K. High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications. – Oxford: Elsevier, 2003. – 406 p. <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-387-2.X5016-8>
2. Kawada T. and Mizusaki J. Current electrolytes and catalysts // Handbook of fuel cells-fundamentals, technology and application / Eds.: W. Vielstich et al. – Chichester: Wiley and Sons, 2003. – 4. – P. 987–1001. <https://doi.org/10.1002/9780470974001.f307080>

3. Tietz F., Buchkremer H.-P., and Stover D. Components manufacturing for solid oxide fuel cells // *Solid State Ionics*. – 2002. – **152–153**. – P. 373–381.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00344-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00344-2)
4. Shaikh S., Muchtar A., and Somalu M. A review on selection of anode materials for solid oxide fuel cells // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2015. – **51**. – P. 1–8.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.069>
5. Vinchhi P., Khandla M., and Chaudhary K. Recent advances on electrolyte materials for SOFC: A review // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2023. – **152**. – Article number 110724. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110724>
6. Mohd Affandi N. S. and Osman N. Short review on global trends in SOFC scenario and future perspective // *Materials Today: Proc.* – 2022. – **66** (14). – P. 3981–3984.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.824>
7. Optimization strategies for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) application: A literature survey / F. Ramadhani, M.A. Hussain, H. Mokhlis, and S. Hajimolana // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – **76**. – P. 460–484. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.052>
8. Molenda J., Swierczek K., and Zajac W. Functional materials for the IT-SOFC // *J. of Power Sources*. – 2007. – **173**. – P. 657–670. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.05.085>
9. Characterization of scandia stabilized zirconia prepared by glycine nitrate process and its performance as the electrolyte for IT-SOFC / D. Lee, I. Lee, Y. Jeon, and R. Song // *Solid State Ionics*. – 2005. – **176**, № 11–12. – P. 1021–1025.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.01.004>
10. Grosso R. I. and Muccillo E. N. S. Sintering, phase composition and ionic conductivity of zirconia scandia ceria // *J. of Power Sources*. – 2013. – **233**. – P. 6–13.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.140>
11. Laguna-Bercero M. A., Skinner S. J., and Kilner J. A. Performance of solid oxide electrolysis cells based on scandia stabilised zirconia // *J. of Power Sources*. – 2009. – **192**. – P. 126–131.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.139>
12. The investigation of 10Sc1CeSZ structure transformation and ionic conductivity / I. Brodnikovska, N. Korsunskaya, L. Khomenkova, Yu. Polishchuk, M. Brychevskiy, Y. Brodnikovskiy, D. Brodnikovskiy, I. Polishko, and O. Vasylyev // *Materials Today: Proc.* – 2022. – **50**. – P. 487–491. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.299>
13. From rare earth doped zirconia to 1 kW solid oxide fuel cell system / Y. Mizutani, K. Hisada, K. Ukai, H. Sumi, M. Yokoyama, Y. Nakamura, and O. Yamamoto // *J. of Alloys and Compounds*. – 2006. – **408–412**. – P. 518–524.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.12.177>
14. Recent progress in electrolyte-supported solid oxide fuel cells: a review / L. Mathur, Y. Namgung, H. Kim, and S. J. Song // *J. of the Korean Ceramic Soc.* – 2023. – **60**. – P. 614–636.
<https://doi.org/10.1007/s43207-023-00296-3>
15. Optimization of the properties of 10Sc1CeSZ–NiO composite by the redox treatment / O. P. Ostash, B. D. Vasylyv, V. Ya. Podhurska, O. D. Vasylev, E. M. Brodnikovskiy, and L. M. Ushkalov // *Materials Science*. – 2011. – **46**, № 5. – P. 653–659.
<https://doi.org/10.1007/s11003-011-9337-1>
16. Effect of porosity on strength and electrical conductivity of NiO–3.5YSZ composite and its Ni–3.5YSZ cermet / I. Polishko, Y. Brodnikovskiy, D. Brodnikovskiy, B. Vasylyv, V. Podhurska, S. Shevchenko, V. Chedryk, M. Andrzejczuk, and O. Vasylyev // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2017. – **56**. – P. 293–304. <https://doi.org/10.1007/s11106-017-9897-1>
17. Electrical conductivity of ZrO₂–Sc₂O₃ doped with HfO₂, CeO₂ and Ga₂O₃ / Y. Arachi, T. Asai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishi, K. Kawate, and C. Tamakoshi // *J. of Electrochem. Soc.* – 2001. – **148**, № 5. – P. 520–523. <https://doi.org/10.1149/1.1366622>
18. Федорченко І. М., Андрієвський Р. А. Основи порошкової металургії / Під ред. З. С. Покровської. – Вид.: Академії наук УССР: Інститут металокераміки та спеціальних сплавів, 1963. – 420 с.
19. Zirconia-based materials in alternative energy devices – A strategy for improving material properties by optimizing the characteristics of initial powders / L. Akhkozov, I. Danilenko, V. Podhurska, A. Shylo, B. Vasylyv, O. Ostash, and A. Lyubchuk // *Int. J. of Hydrogen Energy*. – 2022. – **47**, № 97. – P. 41359–41371.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.193>

Одержано 16.09.2024