

Матеріали та пристрої водневої енергетики

УДК 661.96:53.088.6

<https://doi.org/10.15407/materials2022.04-05.111>

Діоксид цирконію, стабілізований оксидами ітрію та церію (8Ce2YSZ), для анодів керамічних паливних комірок та електролізерів

І. О. Полішко^{1*}, Є. М. Бродніковський¹, Д. М. Бродніковський¹,
Н. О. Лисуненко¹, Р. В. Горда², О. В. Дуднік¹,
М. Ю. Смирнова-Замкова¹, І. О. Марек¹, О. М. Мисливченко¹,
А. В. Котко¹, Л. Л. Коваленко³, А. Г. Білоус³, Л. Ю. Хоменкова⁴,
Н. О. Корсунська⁴, О. Д. Васильєв¹

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України
Україна, 03142, Київ, вул. Кржижановського, 3
*E-mail: polishko.ihor@gmail.com

²Інститут біологічної хімії ім. Ф. Д. Овчаренко НАН України
Україна, 03680, Київ, бульв. Академіка Вернадського, 42

³Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України
Україна, 03142, Київ, просп. Академіка Паладіна, 32/34

⁴Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України
Україна, 02000, Київ, просп. Науки, 45

Проведено порівняльне дослідження керамічних матеріалів на основі ZrO_2 , спільно стабілізованого CeO_2 та Y_2O_3 , і стабілізованого Y_2O_3 . Керамічні зразки 8Ce2YSZ, виготовлені методом гідротермального синтезу (за двома різними режимами відпалу осадів) мають тетрагональну фазу та майже однаковий рівень залишкової пористості — 6—8%. Зразки 8Ce2YSZ показали міцність в умовах довгочасного згину 542 та 486 МПа відповідно. Зразки 8YSZ та 3YSZ мають кубічну фазу з міцністю 181 МПа та тетрагональну фазу з міцністю 577 МПа відповідно при 1% пористості. Питома електропровідність 8Ce2YSZ та 8YSZ становить $1,1 \cdot 10^{-3}$ та $4 \cdot 10^{-3}$ См/см, $1,2 \cdot 10^{-2}$ та $5,2 \cdot 10^{-3}$ См/см, $2,7 \cdot 10^{-2}$ та $9,3 \cdot 10^{-2}$ См/см за температур 600, 700 і 800 °C відповідно.

Ключові слова: керамічна паливна комірка, електроліт, анод, діоксид цирконію, міцність, іонна провідність.

Вступ

Керамічна паливна комірка (КПК) є пристроєм, який безпосередньо перетворює хімічну енергію палива та окисника в електричну та теплову енергію [1, 2]. На даний час КПК відноситься до найперспективніших технологій виробництва електричної енергії завдяки високій ефективності,

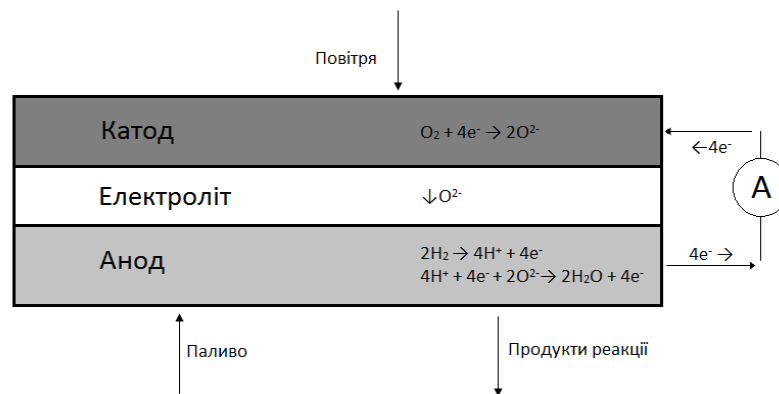


Рис. 1. Схематичне зображення роботи КПК.

надійності, гнучкості вибору палива, відсутності потреби в коштовних каталізаторах з металів платинової групи, безпечності та екологічності.

Окремо взята КПК складається з щільного електроліту, розташованого між поруватими анодом і катодом. Схематично робота КПК зображена на рис. 1.

Електроліт КПК виготовляють з кубічного твердого розчину на основі ZrO_2 (ZrO_2^c), анодний та катодний електроди — з композитів складу $Ni-ZrO_2^c$ та $LaSr-MnO_3-ZrO_2^c$ відповідно. Додавання матеріалу електроліту до складу електродів зумовлено необхідністю забезпечення сумісності коефіцієнтів термічного розширення між складовими.

Зазвичай КПК будують на основі її анода, який фактично є і її носієм [3]. Це обумовлено намаганням максимально зменшити омичний опір шарів електроліту та катода через їхнє стоншення, що є надзвичайно критичним для зниження робочої температури КПК. У зв'язку із цим анод повинен мати достатню міцність як для полегшення роботи з ним під час виготовлення усієї комірки, так і для забезпечення її стабільної роботи [4].

Окрім функції носія, анод має забезпечувати місця для взаємодії / реагування газоподібного палива з іонами кисню, які постачаються з повітря через катод та електроліт, та місця підведення палива і виведення продуктів реакції окиснення палива назовні.

Вважається, що електрохімічна реакція окиснення палива відбувається на межі трьох фаз: пора—електронний провідник (каталізатор)—іонний провідник [5]. Таким чином, додавання матеріалу електроліту до складу анода сприяє поширенню реакційної зони з межі електроліт/анод безпосередньо в анод. Тому зв'язність цих трьох складових (пора, електронний та іонний провідники) в аноді є необхідною для забезпечення максимально розвиненої реакційної зони анода.

З економічної точки зору ZrO_2 , який використовується для виготовлення композиційних анодів, зазвичай стабілізують оксидом ітрію, хоча стабілізація ZrO_2 дорожчими оксидами скандію чи ітербію забезпечує вищу іонну провідність [6, 7]. Введення певної кількості стабілізуючої добавки з нижчим ступенем окиснення металу, ніж у цирконію, збільшує іонну провідність діоксиду цирконію за рахунок утворення кисневих вакансій, по яких рухаються іони кисню. Досягнення високої іонної провідності є однією з основних вимог до вибору матеріалу анода, оскільки

вона забезпечує поширення електрохімічної реакції в глиб анода. Для одержання максимальної іонної провідності і повної стабілізації кубічної фази до діоксиду цирконію додається 8—10,5% (мол.) Y_2O_3 або 8—10% (мол.) Sc_2O_3 [8].

Саме керамічна складова забезпечує анодові механічну міцність. Нікель та поруватість лише її зменшують. Крім того, міцність кераміки на основі діоксиду цирконію обумовлюють кількість та тип стабілізуючої добавки.

Відомо [1], що міцність кераміки на основі кубічного твердого розчину ZrO_2 (F- ZrO_2) є нижчою, ніж у кераміки на основі тетрагонального твердого розчину ZrO_2 (T- ZrO_2 , складу ZrO_2 —3% (мол.) Y_2O_3), але саме F- ZrO_2 є необхідним для використання його як керамічну складову анода.

Окрім матеріалів на основі діоксиду цирконію, в літературі наявною є й інформація щодо виготовлення композиційних анодів із застосуванням оксиду церію, який, подібно до діоксиду цирконію, також має структуру типу флюориту. Основною відмінністю анодів з використанням SeO_2 є його інтенсивне відновлення у відновному середовищі [9]. У відновному середовищі за температури вище 600 °C атоми кисню вивільняються з кристалу SeO_2 , залишаючи у ньому два електрони, які локалізуються на f рівні двох сусідніх іонів церію. Разом з тим іони церію Se^{4+} змінюють свою валентність на Se^{3+} , в результаті чого й утворюються кисневі вакансії. Кисень дифундує з середини кристалу до його поверхні, що рівнозначно дифузії вакансій кисню до внутрішніх частин кристалу, а електрони йдуть за кисневими вакансіями і локалізуються у їхній близькості. Тобто виникнення електронної провідності в матеріалі є результатом утворення іонів Se^{3+} за його об'ємом. Здатність оксиду церію за робочих умов анода КПК мати змішану електричну провідність (електронно-іонну) сприяє забезпеченню розгалуженішої реакційної зони анода.

Таким чином, матеріали на основі системи ZrO_2 — Y_2O_3 — SeO_2 можуть бути як іонними, так і змішаними іонно-електронними провідниками [9, 10] залежно від співвідношення стабілізуючих домішок (Y_2O_3 , SeO_2).

Цирконієва кераміка, легована спільно оксидами ітрію та церію, відома з того часу, коли дослідники цирконієвої кераміки були у захваті від “керамічної сталі” з її видатними механічними властивостями, перш за все, високою міцністю на вигин, яка може перевищувати 1 ГПа та більше. Механізмом, що забезпечує феномен “керамічної сталі”, є так зване трансформаційне зміцнення [11, 12].

У той час здавалося, що в'язкість руйнування цирконієвої кераміки, виготовленої з частково стабілізованого діоксиду цирконію, все ще недостатня у порівнянні зі звичайною сталлю, і багато дослідників з ентузіазмом шукали шляхи її покращення.

Розроблено різні класи матеріалів на основі подвійних і потрійних систем ZrO_2 . Наприклад, матеріали ZrO_2 — Y_2O_3 і ZrO_2 — Al_2O_3 , які мають високу міцність, і матеріали ZrO_2 — SeO_2 , які мають високу в'язкість до руйнування чи тріщиностійкість. Матеріали на основі потрійних систем можуть мати одночасно високу міцність (ZrO_2 — Y_2O_3 — Al_2O_3) або високу міцність і в'язкість руйнування (ZrO_2 — Y_2O_3 — SeO_2).

Надвисоких показників в'язкості руйнування досягти не вдалося, але було розроблено нові конструкційні матеріали, моно- та полікристалічні, особливо для різного медичного застосування [12—15]. Створено хірургічні скальпелі, які покращують загоєння різаних ран, різні імплантати та тазостегнові суглоби, деякі з них були дозволені в медичній практиці. Тут також можна згадати цирконієві керамічні леза для гоління, винайдені британським винахідником і повтореними в Україні.

Матеріали ZrO_2 — Y_2O_3 — CeO_2 є особливо перспективними щодо використання їх в електродах КПК завдяки хімічній та механічній сумісності з цирконієво-оксидними електролітами [16, 17]. З підвищенням вмісту оксиду церію в матеріалах системи ZrO_2 — Y_2O_3 — CeO_2 зростає вклад електронної провідності за умов роботи анода КПК [18]. Крім того, співвідношення та вміст стабілізаторів дозволяють корегувати фазовий склад матеріалів цієї системи, впливаючи не тільки на електричні, а й на механічні властивості.

Метою роботи є вивчення та порівняння властивостей керамічних матеріалів на основі ZrO_2 , стабілізованих різними кількостями Y_2O_3 та комплексно стабілізованих Y_2O_3 і CeO_2 , для використання їх як анод КПК, а також для подальшої оптимізації структури майбутніх КПК.

Матеріали та методи досліджень

Для дослідження використано порошки діоксиду цирконію, стабілізованого різною кількістю оксиду ітрію, а саме 8% (мол.) Y_2O_3 (далі 8YSZ) та 3% (мол.) Y_2O_3 (далі 3YSZ), розроблені компаніями НТЦ “Новітех” і ТОВ “Цирконія України” відповідно, а також порошок діоксиду цирконію, спільно стабілізований 8% (мол.) CeO_2 і 2% (мол.) Y_2O_3 (далі 8Ce2YSZ), розроблений та виготовлений командою відділу № 25 Інституту проблем матеріалознавства НАН України.

Порошки 8YSZ та 3YSZ отримано методом спільного осадження з розчинів нітратів цирконію ($Zr(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$) та ітрію ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) з наступним відпалом отриманого осаду на повітрі в інтервалі температур 700—900 °С. Після відпалу порошки розмелювали у планетарному млині з розмельними тілами з діоксиду цирконію впродовж 2 год. Питому поверхню порошоків вимірювали хроматографічним методом. Виготовлені порошки 8YSZ та 3YSZ мали питому поверхню 10 та 12 м²/г відповідно. На рис. 2 наведено TEM зображення порошку 8YSZ.

Порошок 8Ce2YSZ виготовляли гідротермальним синтезом у лужному середовищі, який поєднує переваги золь-гель технології, сумісного осадження та гідротермальної обробки і сприяє керуванню морфологією дисперсного продукту за рахунок варіювання параметрів проведення процесу. Вихідними речовинами вибрано оксихлорид цирконію $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, нітрати ітрію $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, церію $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Всі реактиви були кваліфікації “х.ч.”. Сумісне осадження гідроксидів для синтезу порошку 8Ce2YSZ проведено методом гомогенного спільного осадження суміші водних розчинів вихідних солей, взятих у необхідному співвідношенні. Використано метод зворотного осадження у аміачну воду. Процес здійснено в магнітній мішалці з подальшим кип'ятінням суспензії протягом 2 год. Гелеподібну суміш гідроксидів багаторазово декантували

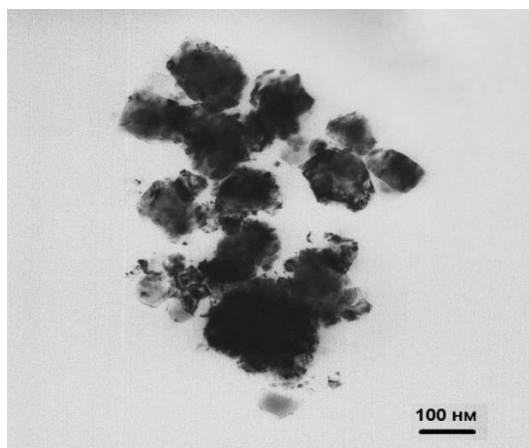


Рис. 2. TEM зображення порошку 8YSZ.

в дистильованій воді та висушили за температури 80 °С протягом 24 год на повітрі. Гідротермальну обробку проведено у лабораторному автоклаві за температури 225 °С протягом 4 год. Для проведення гідротермального синтезу в одному випадку висушені осади висипали у лабораторну склянку, заливали дистильованою водою і розміщували у автоклаві (тип 1), а в іншому — використали лише вологу (15—20%), яка залишилась в осадах сумісно осаджених гідроксидів вихідних складових після кип'ятіння, фільтрації та попереднього висушування (тип 2). Додатково дистильовану воду не використовували. В обох випадках після обробки в гідротермальних умовах утворилися чіткі межі поділу між маточними розчинами і суспензіями-осадами. Отримані осади відокремили, відфільтрували та висушили за температури 80 °С протягом 24 год на повітрі. Одержані порошки термічно обробили (850 °С, 2 год) і розмолоти у планетарному млині. Питома поверхня порошків, визначена за методом BET, становить 51 та 56 м²/г для порошків типів 1 та 2 відповідно. На рис. 3 наведено TEM зображення порошків 8Ce2YSZ.

Керамічні зразки з порошків 8YSZ, 3YSZ та обох партій 8Ce2YSZ формували холодним одновісним пресуванням на гідравлічному пресі у

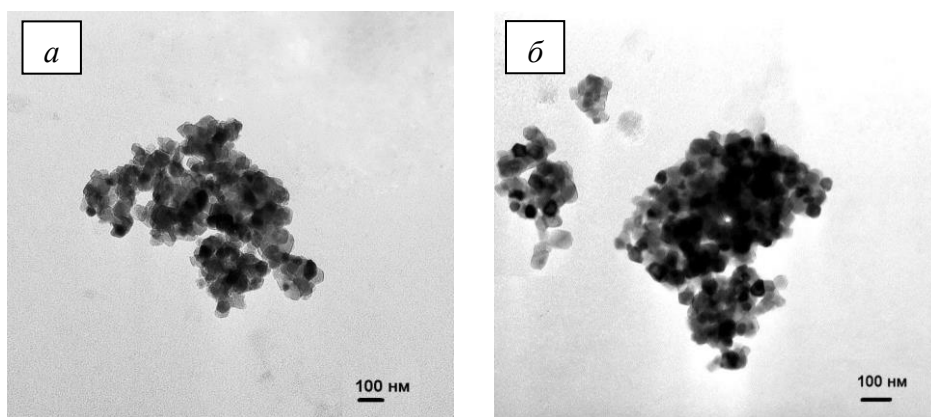


Рис. 3. TEM зображення порошків 8Ce2YSZ типів 1 (а) та 2 (б), виготовлених гідротермальним синтезом за різних режимів висушування у автоклаві.

сталевій прес-формі за тиску пресування 64 МПа. Спінання проводили на повітрі у печі Linn High Term марки VMK1600 (Німеччина) за температури 1400 °С зі швидкістю нагрівання 200 °С/год, витримка становила 2 год.

Пористість спечених керамічних зразків 8Ce2YSZ, 8YSZ та 3YSZ визначали за допомогою гідростатичного зважування [19].

Фазовий склад виготовлених керамічних зразків 8Ce2YSZ, 8YSZ та 3YSZ оцінювали за допомогою X-променевого структурного аналізу (ХСА) на дифрактометрі ДРОН-3 скануванням випромінювання $\text{CuK}\alpha$ у покроковому режимі з кроком $2\theta = 0,05^\circ$ і часом експозиції 2 с. Отримані дані обробляли за допомогою програмного пакету PowderCell.

Міцність спечених керамічних зразків 8Ce2YSZ, 8YSZ та 3YSZ визначали методом двовісного згину за кімнатної температури на універсальній машині 1231У-10 виробництва НИКИМП з електронним записом значення міцності руйнування зразків. Було застосовано схему навантаження “кулька на три кульки”. Для визначення міцності досліджували не менше п’яти зразків кожного складу/партії з подальшим усередненням значень.

Відповідно до роботи [20] максимальне напруження руйнування σ_{\max} розраховували за рівнянням (1). Це рівняння можна використовувати для дискових зразків зі співвідношенням $t/R > 0,05$ [20]. Формфактор виготовлених зразків 8Ce2YSZ, 8YSZ та 3YSZ дозволяє застосовувати рівняння (1) для розрахунку міцності:

$$\sigma_{\max} = 3F \frac{(1-\nu)}{4\pi t^2} \left[1 + 2 \ln \frac{R_a}{b} + \frac{(1-\nu)}{(1+\nu)} \cdot \left(1 - \frac{b^2}{2R_a^2} \right) \cdot \frac{R_a^2}{R^2} \right],$$

де F — навантаження, H ; ν — коефіцієнт Пуассона, який дорівнює $\sim 0,25$; π — константа Піфагора, що дорівнює 3,14; t — товщина зразка, мм; R_a — радіус підтримуючого кола з кульок, який дорівнює 5 мм; b — ефективний радіус контакту в точці навантаження, що дорівнює $t/3$; R — радіус зразка, мм.

Цей метод визначення міцності розроблений спеціально для тонких крихких матеріалів. Він не є чутливим до дефектів країв зразка через те, що напруження зосереджуються у центральній частині дискового зразка і зменшуються на його краях [21].

Фрактограми керамічних зразків 8Ce2YSZ та 8YSZ досліджено за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) JEOL Superprobe-733.

Електричну провідність вимірювали за допомогою імпедансного аналізатора Solartron 1260 на повітрі в інтервалі температур 400—800 °С. Як електрод використовували срібну пасту, нанесену на контакти без попереднього відпалу [22].

Результати досліджень та їх обговорення

Керамічні зразки 8Ce2YSZ, 8YSZ та 3YSZ виготовлено за однакових умов і спечено за однакової температури. Температурою спікання було обрано 1400 °С, виходячи з попереднього досвіду авторів.

X-променеві дослідження зразків показали, що вміст стабілізуючої домішки суттєво впливає на кристалічну структуру матеріалів на основі ZrO_2 (рис. 4).

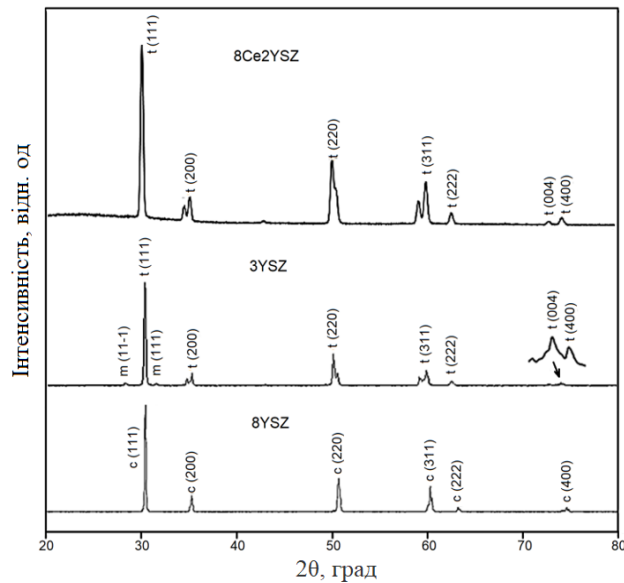


Рис. 4. Спектри X-променевої дифракції керамічних зразків 8Ce2YSZ, 8YSZ та 3YSZ.

Дійсно, в кераміці 3YSZ виявлено тетрагональну та моноклінну фази, тоді як у кераміці 8YSZ спостерігалася повністю стабілізована кубічна фаза. Обидва типи зразків 8Ce2YSZ мають тетрагональну структуру.

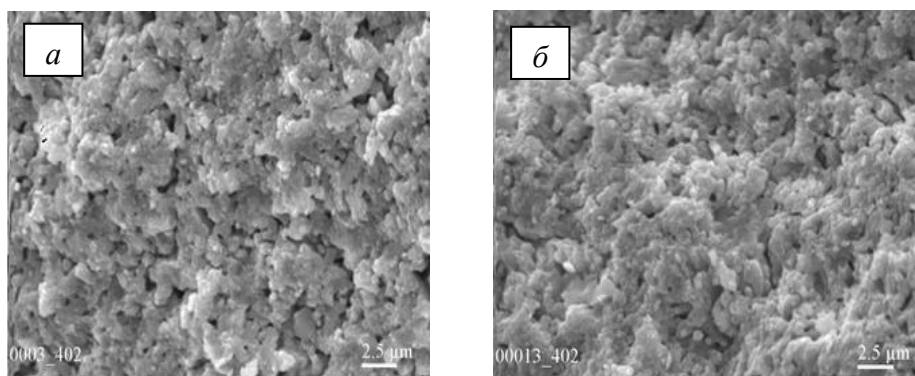
Фазовий склад зразків 8Ce2YSZ та 3YSZ обумовлює їхні відносно високі механічні властивості завдячуючи механізму трансформаційного зміцнення.

У табл. 1 наведено дані щодо міцності і залишкової пористості виготовлених зразків. Міцність керамічних зразків 8Ce2YSZ та 3YSZ є втричі вищою у порівнянні зі зразками 8YSZ, які мали кубічну структуру (577, 542 та 181 МПа відповідно). Зразки 8Ce2YSZ, які були отримані гідротермальним синтезом за різними режимами, мають залишкову пористість майже на одному рівні — 6—8%. Такий рівень пористості зразків має забезпечувати їхню газонепроникність, оскільки вона не є наскрізною.

Також варто відмітити, що зразки 8YSZ та 3YSZ, які виготовлені з вихідного порошку з крупнішими частинками, продемонстрували майже

Т а б л и ц я 1. Властивості керамічних зразків 8Ce2YSZ, 8YSZ та 3YSZ, спечених за температури 1400 °С

Матеріал	Міцність при двовісному згині, МПа	Поруватість, %
8Ce2YSZ (тип 1)	542	8
8Ce2YSZ (тип 2)	486	6
8YSZ	181	1
3YSZ	577	1



a – 8Ce2YSZ тип 1; *б* – 8Ce2YSZ тип 2

Рис. 5. СЕМ зображення зламів керамічних зразків 8Ce2YSZ, спечених при температурі 1400 °С

теоретичну щільність після спікання. Треба зауважити, що всі отримані вихідні порошки попередньо розмелювали у планетарному млині за однакових умов. Основною метою цього розмелу було розбити великі агломерати та гомогенізувати їх за розміром. Отже, наявність порівняно високої залишкової пористості в зразках 8Ce2YSZ, виготовлених з порошків з меншими за розмірами вихідними частинками, може свідчити про те, що у ході спікання відбуваються процеси так званого зонального відокремлення. Фактично, це стадійність або нерівномірність проходження процесів ущільнення порошкової пресовки у ході спікання — коли спочатку спікаються і ущільнюються дрібніші, більш поверхнево-активніші частинки порошку, які складають агломерат, а потім вже відбуваються процеси спікання і ущільнення утворених крупніших частинок. Рекристалізовані крупні частинки мають значно меншу поверхневу енергію і подальше їхнє ущільнення є ускладненим. Зазвичай наслідком такої стадійності процесів ущільнення у ході спікання порошкових пресовок є відносно високий рівень залишкової пористості.

Результати фрактографічних досліджень керамічних зразків 8Ce2YSZ, отриманих з порошку, синтезованого гідротермальним методом за різними режимами відпалу, наведено на рис. 5. Видно, що злами зразків 8Ce2YSZ типу 1 мають фасетки відкольного руйнування більші за своєю площею та кількістю, ніж злами зразків 8Ce2YSZ типу 2. Це може свідчити про те, що процеси спікання частинок порошку між собою пройшли повніше і утворені контакти між частинками не є “найслабшою ланкою” в забезпеченні міцності зразків. Приймаючи до уваги те, що різниця в утворенні структури зразків 8Ce2YSZ типів 1 та 2 і, відповідно, механічної поведінки зумовлена різницею у морфології та розмірі вихідних порошків, які є наслідком режимів отримання вихідних порошків. Отже, порошок 8Ce2YSZ типу 1 забезпечує виготовленим керамічним зразкам вищі механічні властивості.

Обидва порошки 8Ce2YSZ (типів 1 та 2) мають частинки, менші за розміром у порівнянні з порошками 8YSZ та 3YSZ. На рис. 6 наведено

СЕМ зображення зламу керамічного зразка 8YSZ. Порівнюючи СЕМ зображення зламів керамічних зразків 8Ce2YSZ та 8YSZ (рис. 5 та 6), виявили різницю у структурі зламів. Злами зразків 8YSZ демонструють доволі щільну структуру з рівномірним розподілом по площині зламу дрібних залишкових пор. Зважаючи на те, що всі керамічні зразки отримані за однакових умов, можна зробити висновок, що за цих умов виготовлення морфологія та розмір вихідних порошоків 8YSZ та 3YSZ є найкращими для забезпечення щільної структури в керамічних зразках.

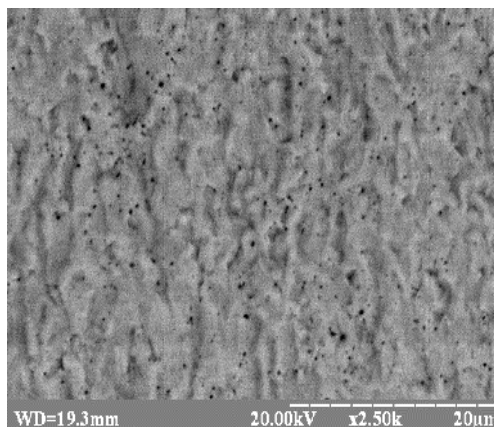


Рис. 6. СЕМ зображення зламу керамічного зразка 8YSZ, спеченого за температури 1400 °С.

Виготовлені керамічні зразки 8Ce2YSZ (типів 1 та 2) і 8YSZ були досліджені на електричну провідність в інтервалі температур 300—700 °С. Результати цих досліджень наведено на рис. 7. З метою порівняння на рис. 7 наведено дані щодо питомої електричної провідності і для плівкового зразка 8YSZ (товщиною 167 мкм), отриманого стрічковим литтям з використанням того ж порошку, що і для виготовлення керамічних зразків однобічним холодним пресуванням. Видно, що керамічні зразки 8Ce2YSZ значно поступаються за рівнем електричної провідності керамічним та плівковим зразкам 8YSZ в усьому дослідженому інтервалі температур. З отриманих даних розраховано значення енергії активації переносу заряду в керамічних зразках, яке

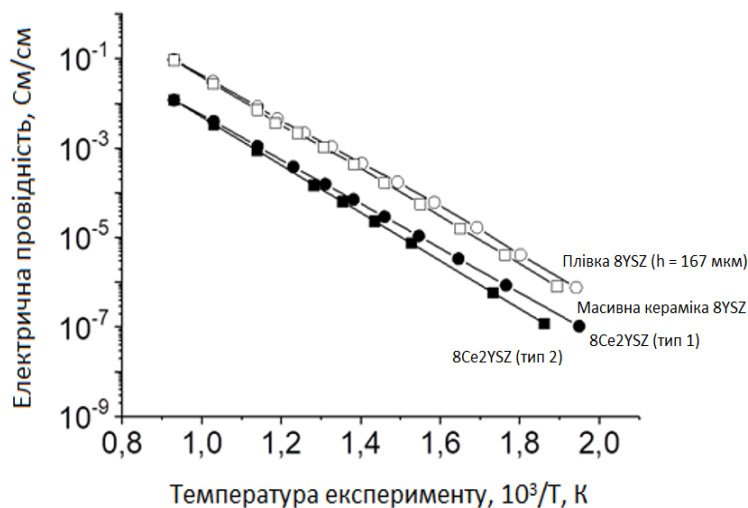


Рис. 7. Залежність питомої електричної провідності керамічних зразків 8Ce2YSZ (типів 1 та 2) і 8YSZ (масивна кераміка та плівковий зразок) залежно від температури дослідження.

Т а б л и ц я 2. Електричні властивості керамічних зразків 8Ce2YSZ (типів 1 та 2), 3YSZ, 8YSZ та плівкового зразка 8YSZ за різних температур

Матеріал	Енергія активації, еВ	Електрична провідність, См / см		
		600 °С	700 °С	800 °С
8Ce2YSZ (тип 1)	1,015	$1,1 \cdot 10^{-3}$ ($1,3 \cdot 10^{-3}$)*	$4 \cdot 10^{-3}$ ($4,5 \cdot 10^{-3}$)*	$1,2 \cdot 10^{-2}$ ($1,4 \cdot 10^{-3}$)*
8Ce2YSZ (тип 2)	1,07	$0,9 \cdot 10^{-3}$ ($1 \cdot 10^{-3}$)*	$3,4 \cdot 10^{-3}$ ($3,7 \cdot 10^{-3}$)*	$1,2 \cdot 10^{-2}$ ($1,3 \cdot 10^{-3}$)*
9Ce3YSZ [24]	1,04	$1,8 \cdot 10^{-3}$	—	—
8Ce8YSZ [24]	0,97	$2,4 \cdot 10^{-3}$	—	—
6Ce1YSZ [24]	1,04	$2 \cdot 10^{-3}$	—	—
8YSZ	0,98	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$9,3 \cdot 10^{-2}$
8YSZ [25] (поруватість 5%)	—	$5 \cdot 10^{-3}$ ($5,4 \cdot 10^{-3}$)*	$1,8 \cdot 10^{-2}$ ($1,9 \cdot 10^{-3}$)*	$5,1 \cdot 10^{-2}$ ($5,5 \cdot 10^{-3}$)*
8YSZ (плівка, $h = 167$ мкм)	1,03	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-2}$
3YSZ	—	$1 \cdot 10^{-3}$	—	—

*Значення питомої електричної провідності, розрахованої для компактного стану матеріалу зразків за рівнянням В. В. Скорохода [23].

змінювалось в межах 0,98—1,07 еВ. Розраховані значення енергії активації знаходяться у відповідності до даних для цирконієво-оксидної кераміки, наведених в літературі [23]. Дані щодо питомої електропровідності зразків 8Ce2YSZ, 3YSZ та 8YSZ (масивних та плівкових) наведені в табл. 2. Видно, що значення розрахованої питомої електропровідності щільних зразків 8Ce2YSZ типів 1 та 2 відрізняються за низьких температур (600—700 °С) і є однаковими за температури 800 °С.

З огляду на те, що зразки мають майже однакову пористість на рівні 6—8%, це можна пояснити “досконалістю” меж зерен або, відповідно, контактів між зернами, які сформувались у процесі спікання.

Саме контакти між зернами зразків і їхня “досконалість” обумовлюють відносно вищі значення міцності і електричної провідності для кераміки, виготовленої з порошку 8Ce2YSZ типу 1. За більш високих температур (800 °С) перенесення заряджених частинок (рух іонів кисню) спрощується і, відповідно, “якість” контактів зерен матеріалу менше впливає на загальну електричну провідність.

Отримані дані безперечно свідчать, наскільки важливою є увага, яка на даний час приділяється структурній оптимізації складових КПК та вдосконаленню меж зерен в їхніх матеріалах з намаганням понизити робочу температуру енергогенеруючих систем.

Значно нижча електропровідність керамічних зразків 8Ce2YSZ порівняно зі зразками 8YSZ вказує на те, що додана кількість і співвідношення стабілізаторів у матеріалі 8Ce2YSZ не забезпечують йому необхідної кількості кисневих вакансій в кристалічній ґратці діоксиду цирконію, оскільки кількість тривалентного стабілізатора (Y_2O_3) є недостатньою. Додавання 2% (мол.) Y_2O_3 здатно стабілізувати лише тетрагональну фазу ZrO_2 , яка додатково стабілізована Ce. Згідно з роботою [26], лише наявність необхідної кількості кисневих вакансій у двооксиду цирконію забезпечує йому кубічну структуру. Переважаючою фазою в зразках 8Ce2YSZ є тетрагональний ZrO_2 , але найвищий рівень електропровідності забезпечує частка діоксиду цирконію з кубічною структурою. Зрозуміло, що оксид церію, як додаткова добавка до YSZ, не міг покращити його іонну провідність. Це припущення добре узгоджується з даними роботи [24], наведеними в табл. 2. Наприклад, 8Ce8YSZ демонструє нижчу іонну провідність у порівнянні з 8YSZ. Наше припущення підтверджується порівнянням значень електропровідності 8Ce2YSZ та 3YSZ (табл. 2), вони практично однакові. Вочевидь, в матеріалі 8Ce2YSZ тільки стабілізація ітрієм викликає утворення кисневих вакансій у кристалічній ґратці діоксиду цирконію. Хоча зразки на основі церієвої стабілізації демонструють кращу фазову однорідність порівняно з 3YSZ, в якому спостерігається і моноклінна фаза (рис. 4).

Наявність церію в 8Ce2YSZ може позитивно впливати на продуктивність КПК завдяки поширенню зони реакції в аноді у відновному середовищі за робочих температур 600—700 °С, що може бути наслідком виникнення локальної додаткової змішаної електропровідності через відновлення церію.

Висновки

Порівняльне дослідження властивостей зразків 8Ce2YSZ з 8YSZ і 3YSZ виявило, що зразки 8Ce2YSZ мають залишкову пористість 6—8%, а за кристалічною структурою є тетрагональними; за своїми фізичними властивостями ці зразки демонструють відносно більшу різницю, а саме:

міцність на двовісний вигин 542 і 486 МПа відповідно, що є значно вищою, ніж може забезпечити традиційна кераміка 8YSZ — 181 МПа;

питома електропровідність зразків 8Ce2YSZ типів 1 і 2 становить: за температури 600 °С — $1,3 \cdot 10^{-3}$ та $1 \cdot 10^{-3}$ См/см; 700 °С — $4,5 \cdot 10^{-3}$ та $3,7 \cdot 10^{-3}$ См/см відповідно. За температури 800 °С вона була однаковою — $1,2 \cdot 10^{-3}$ См/см в обох зразках.

Питома електропровідність обох зразків 8Ce2YSZ є меншою, ніж у традиційного електроліту 8YSZ в усьому дослідженому діапазоні температур.

Розроблений матеріал 8Ce2YSZ є перспективним для використання в аноді КПК замість традиційного 8YSZ, оскільки він може забезпечити значно вищу міцність. Присутність церію, очевидно, може підвищити стабільність анодного електрода за рахунок додаткової електронної провідності та розгалуженішої зони реакції анода в результаті відновлення.

Список літератури

1. Singhal S.C., Kendall K. *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. Elsevier, Oxford, U. K, 2003. 406 p. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-387-2.X5016-8>
2. Shaikh S., Muchtar A., Somalu M. A review on selection of anode materials for solid oxide fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. Vol. 51. P. 1—8. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.069>
3. Tietz F., Buchkremer H.-P., Stover D. Components manufacturing for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*. 2002. Vol. 152—153. P. 373—381. doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00344-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00344-2)
4. Frandsen H., Ramos T., Faes A., Pihlatie M. Optimization of the strength of SOFC anode supports. *J. Europ. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32 (5). P. 1041—1052. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.015>
5. Gorte R.J., Vohs J.M. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. *J. Catalysis*. 2003. Vol. 216 (1—2). P. 477—486. doi: [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00121-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00121-5)
6. Kawada T., Mizusaki J. Current electrolytes and catalysts. *Handbook of fuel cells-fundamentals, technology and application* / Eds.: W. Vielstich et al. Fuel Cell Technology and Applications, Wiley and Sons, Chichester, England. 2003. Vol. 4. P. 987. doi: <https://doi.org/10.1002/9780470974001.f307080>
7. Kilner J.A., Brook R.J. A study of oxygen ion conductivity in doped nonstoichiometric oxides. *Solid State Ionics*. 1982. Vol. 6. P. 237—252. doi: [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(82\)90045-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(82)90045-5)
8. Leea D., Leea I., Jeona T. Characterization of scandia stabilized zirconia prepared by glycine nitrate process and its performance as the electrolyte for IT-SOFC. *Solid State Ionics*. 2005. Vol. 176 (11—12). P. 1021—1025. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.01.004>
9. Molenda J., Swierczek K., Zajac W. Functional materials for the IT-SOFC. *J. Power Sources*. 2007. Vol. 173. P. 657—670. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.05.085>
10. Lee C.H., Choi G.M. Electrical conductivity of CeO-doped YSZ. *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 135 (1—4). P. 653—661. doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00427-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00427-6)
11. Hannink R., Kelly P.M., Muddle B.C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2005. Vol. 83 (3). P. 461—487. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x>
12. Vasilev A.D., Firstov S.A., Shinkaruk A.V. On the brittle-to-ductile transition of Y-PSZ single crystals. *J. Europ. Ceram. Soc.* 1996. Vol. 16. P. 953—959. doi: [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(96\)00013-1](https://doi.org/10.1016/0955-2219(96)00013-1)
13. Шевченко А.В., Рубан А.К., Дудник Е.В. Высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония. *Огнеупоры и техническая керамика*. 2000. Вып. 9. С. 2—8.
14. Dudnik E.V., Shevchenko A.V., Ruban A.K., Red'ko V.P., Lopato L.M. Microstructural design of ZrO_2 — Y_2O_3 — CeO_2 — Al_2O_3 materials. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2011. Vol. 49 (9). P. 528—536. doi: <https://doi.org/10.1007/s11106-011-9267-3>
15. Dudnik O.V., Marek I.O., Ruban O.K., Red'ko V.P., Danilenko M.I., Korniy S.A., Melakh L.M. Theory, manufacturing technology, and properties of powders and fibers effect of heat treatment on the structure and phase composition of the nanosized powder based on a ZrO_2 solid solution. *Powder Metallurgy and Metal Ceramic*. 2020. Vol. 59 (1—2). P. 1—8. doi: <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00132-x>

16. Naito H., Sakai N., Otake T. Oxygen transport properties in $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$ by SIMS analysis. *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 135. P. 669—673. doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00378-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00378-7)
17. Yang B.C., Go D., Oh S. Atomic-layer-deposited ZrO_2 -doped CeO_2 thin film for facilitating oxygen reduction reaction in solid oxide fuel cell. *Appl. Surface Sci.* 2019. Vol. 473. P. 102—106. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.142>
18. Somacescu S., Cioatera N., Osiceanu P. Bimodal mesoporous NiO/CeO_2-YSZ with enhanced carbon tolerance in catalytic partial oxidation of methane — potential IT-SOFCs anode. *Appl. Catalysis B: Environmental*. 2019. Vol. 241. P. 393—406. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.09.065>
19. ГОСТ 2409—2014. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. Москва: Стандартинформ, 2014.
20. Borger A., Supancic P., Danzer R. The ball on three balls test for strength testing of brittle discs — stress distribution in the disc. *J. European Ceramic Soc.* 2002. Vol. 22. P. 1425—1436. doi: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00458-7](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00458-7)
21. Nohut S. A. General formulation for strength prediction of advanced ceramics by ball-on-three-balls (B3B)-test with different multiaxial failure criteria. *Ceramics Inter.* 2012. Vol. 38. P. 2411—2420. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.11.007>
22. Brodnikovskiy Y., McDonald N., Brodnikovskiy D., Brodnikovska I., Brychevskiy M., Kovalenko L., Vasylyev O., Belous A., Steinberger-Wilckens R. Properties of $10Sc1CeSZ-3.5YSZ$ (33-, 40-, 50% (wt.)) composite ceramics for SOFC application. *Materials Today: Proceedings*. 2019. Vol. 6 (2). P. 26—35. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.071>
23. Скороход В.В. Об электропроводимости дисперсных смесей непроводников с проводниками. *Инж.-физ. журн.* 1959. Т. 2, № 8. С. 51—58.
24. Belous A.G., Kravchuk K.V., Pashkova E.V., Bohnke O. Influence of the chemical composition on structural properties and electrical conductivity of $Y-Ce-ZrO$. *Chem. Mater.* 2007. Vol. 19 (21). P. 5179—5184. doi: <https://doi.org/10.1021/cm070319j>
25. Ghatee M., Shariat M.H., Irvine J.T.S. Investigation of electrical and mechanical properties of $3YSZ/8YSZ$ composite electrolytes. *Solid State Ionics*. 2009. Vol. 180. P. 57—62. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.10.006>
26. Fabris S., Paxton A.T., Finnis M.W. A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only. *Acta Mater.* 2002. Vol. 50. P. 5171—5178. doi: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00385-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00385-3)

References

1. Singhal, S. C. & Kendall, K. (2003). High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications. Elsevier, Oxford, U. K. 406 p. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-387-2.X5016-8>
2. Shaikh, S., Muchtar, A. & Somalu, M. (2015). A review on selection of anode materials for solid oxide fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 51, pp. 1—8. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.069>
3. Tietz, F., Buchkremer, H.-P. & Stover, D. (2002). Components manufacturing for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, Vol. 152—153, pp. 373—381. doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00344-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00344-2)
4. Frandsen, H., Ramos, T., Faes, A. & Pihlatie, M. (2012). Optimization of the strength of SOFC anode supports. *J. Europ. Ceram. Soc.*, Vol. 32, No. 5, pp. 1041—1052. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.015>

5. Gorte, R. J. & Vohs, J. M. (2003). Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. *J. Catalysis*, Vol. 216, No. 1—2, pp. 477—486. doi: [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00121-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00121-5)
6. Kawada, T., & Mizusaki, J. (2003). Current electrolytes and catalysts. *Handbook of fuel cells—fundamentals, technology and application* / Eds.: W. Vielstich et al. *Fuel Cell Technology and Applications*, Wiley and Sons, Chichester, England., Vol. 4, pp. 987. doi: <https://doi.org/10.1002/9780470974001.f307080>
7. Kilner, J. A. & Brook, R. J. (1982). A study of oxygen ion conductivity in doped nonstoichiometric oxides. *Solid State Ionics*, Vol. 6, pp. 237—252. doi: [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(82\)90045-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(82)90045-5)
8. Leea, D., Leea, I. & Jeona, T. (2005). Characterization of scandia stabilized zirconia prepared by glycine nitrate process and its performance as the electrolyte for IT-SOFC. *Solid State Ionics*, Vol. 176, No. 11—12, pp. 1021—1025. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.01.004>
9. Molenda, J., Swierczek, K. & Zajac, W. (2007). Functional materials for the IT-SOFC. *J. Power Sources*, Vol. 173, pp. 657—670. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.05.085>
10. Lee, C. H. & Choi, G. M. (2000). Electrical conductivity of CeO-doped YSZ. *Solid State Ionics*, Vol. 135, No. 1—4, pp. 653—661. doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00427-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00427-6)
11. Hannink, R., Kelly, P. M. & Muddle, B. C. (2005). Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 83, No. 3, pp. 461—487. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x>
12. Vasilev, A. D., Firstov, S. A. & Shinkaruk, A. V. (1996). On the brittle-to-ductile transition of Y-PSZ single crystals. *J. Europ. Ceram. Soc.*, Vol. 16, pp. 953—959. doi: [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(96\)00013-1](https://doi.org/10.1016/0955-2219(96)00013-1)
13. Shevchenko, A. V., Ruban, A. K. & Dudnik, E. V. (2000). High-technology ceramics based on zirconium dioxide. *Ogneup. Tekh. Keram.*, Vol. 9, pp. 2—8 [in Russian].
14. Dudnik, E. V., Shevchenko, A. V., Ruban, A. K., Red'ko, V. P. & Lopato, L. M. (2011). Microstructural design of ZrO₂—Y₂O₃—CeO₂—Al₂O₃ materials. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 49, No. 9, pp. 528—536. doi: <https://doi.org/10.1007/s11106-011-9267-3>
15. Dudnik, O. V., Marek, I. O., Ruban, O. K., Red'ko, V. P., Danilenko, M. I., Korniy, S. A. & Melakh, L. M. (2020). Theory, manufacturing technology, and properties of powders and fibers effect of heat treatment on the structure and phase composition of the nanosized powder based on a ZrO₂ solid solution. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 59, No. 1—2, pp. 1—8. doi: <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00132-x>
16. Naito, H., Sakai, N. & Otake, T. (2000). Oxygen transport properties in ZrO₂—CeO₂—Y₂O₃ by SIMS analysis. *Solid State Ionics*, Vol. 135, pp. 669—673. doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00378-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00378-7)
17. Yang, B. C., Go, D. & Oh, S. (2019). Atomic-layer-deposited ZrO₂-doped CeO₂ thin film for facilitating oxygen reduction reaction in solid oxide fuel cell. *Appl. Surface Sci.*, Vol. 473, pp. 102—106. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.142>
18. Somacescu, S., Cioatera, N. & Osiceanu, P. (2019). Bimodal mesoporous NiO/CeO₂—YSZ with enhanced carbon tolerance in catalytic partial oxidation of methane — potential IT-SOFCs anode. *Appl. Catalysis B: Environmental*, Vol. 241, pp. 393—406. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.09.065>
19. Method for determining apparent density, open and total porosity, water absorption (2014). Moscow: Standartinform [in Russian].

20. Borger, A., Supancic, P. & Danzer, R. (2002). The ball on three balls test for strength testing of Brittle discs — Stress Distribution in the Disc. *J. European Ceramic Soc.*, Vol. 22, pp. 1425—1436. doi: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00458-7](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00458-7)
21. Nohut, S. A. (2012). General formulation for strength prediction of advanced ceramics by ball-on-three-balls (B3B)-test with different multiaxial failure criteria. *Ceramics Intern.*, Vol. 38, pp. 2411—2420. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.11.007>
22. Brodnikovskiy, Y., McDonald, N., Polishko, I., Brodnikovskiy, D., Brodnikovska, I., Brychevskiy, M., Kovalenko, L., Vasylyev, O., Belous, A. & Steinberger-Wilckens, R. (2019). Properties of 10Sc1CeSZ—3,5YSZ (33, 40, 50% (wt.)) composite ceramics for SOFC application. *Materials Today: Proceedings*, Vol. 6, No. 2, pp. 26—35. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.071>
23. Skoroshod, V. V. (1959). On the electrical conductivity of dispersed mixtures of non-conductors with conductors. *Engineering Phys. J.*, Vol. 2, No. 8, pp. 51—58 [in Russian].
24. Belous, A. G., Kravchyk, K. V., Pashkova, E. V. & Bohnke, O. (2007). Influence of the chemical composition on structural properties and electrical conductivity of Y—Ce—ZrO. *Chem. Mater.*, Vol. 19, No. 21, pp. 5179—5184. doi: <https://doi.org/10.1021/cm070319j>
25. Ghatee, M., Shariat, M. H. & Irvine, J. T. S. (2009). Investigation of electrical and mechanical properties of 3YSZ/8YSZ composite electrolytes. *Solid State Ionics*, Vol. 180, pp. 57—62. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.10.006>
26. Fabris, S., Paxton, A. T. & Finnis, M. W. (2002). A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only. *Acta Mater.*, Vol. 50, pp. 5171—5178. doi: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00385-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00385-3)

Zirconium dioxide stabilized with yttrium oxide and cerium oxide (8Ce2YSZ) for solid oxide fuel cell anode and electrolyzers application

I. O. Polishko^{1*}, E. M. Brodnikovskiy¹, D. M. Brodnikovskiy¹,
N. O. Lysunencko¹, R. V. Horda², O. V. Dudnik¹, M. Yu. Smirnova-Zamkova¹,
I. O. Marek¹, O. M. Myslyvchenko¹, A. V. Kotko¹, L. L. Kovalenko³,
A. G. Bilous³, L. Yu. Khomenkova⁴, N. O. Korsunskaya⁴, O. D. Vasylyev¹

¹I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine, Kyev

*E-mail: polishko.ihor@gmail.com

²F. D. Ovcharenko Institute for Biocolloidal Chemistry NAS of Ukraine, Kyev

³V. I. Vernadsky Institute for General and Inorganic Chemistry NAS of Ukraine, Kyev

⁴V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, Kyev

Solid oxide fuel cells (SOFC) are among the most promising technologies for the electricity generation due to their high efficiency, reliability, flexibility in fuel selection, absence of valuable platinum group metal catalysts, safety and environmental friendliness. Typically, the SOFC is built on the basis of its anode, which is actually also its carrier. This is due to the researchers wish to minimize the ohmic resistance of the electrolyte layer via its thinning that is extremely critical for reducing SOFC operating temperature. In this regard, the anode must be strong enough both to make it easier to handle when making the whole cell and to ensure its stable operation. In addition to the carrier function, the anode shall provide sites for reacting gaseous fuel

with oxygen ions, which are delivered through the electrolyte, and supplying the fuel gas components to the reaction sites and removing the fuel oxidation reaction products to the outside. The work deals with the comparative study of ceramic materials based on ZrO_2 , co-stabilized with CeO_2 and Y_2O_3 , and stabilized with Y_2O_3 to be used in producing the SOFC anode, and for further structural optimization for future SOFCs. $8Ce_2YSZ$ ceramic samples made by hydrothermal synthesis (with two different modes of drying precipitation) have tetragonal phase and 6–8% residual porosity. The $8Ce_2YSZ$ samples, showed the biaxial bending strength — 542 MPa and 486 MPa, respectively. The $8YSZ$ and $3YSZ$ samples have cubic phase with a strength of 181 MPa and tetragonal phase with a strength of 577 MPa, respectively at 1% porosity. The specific electrical conductivity of $8Ce_2YSZ$ and $8YSZ$ is $1,1 \cdot 10^{-3}$ and $4 \cdot 10^{-3}$ S/cm, $1,2 \cdot 10^{-2}$ and $5,2 \cdot 10^{-3}$ S/cm, $2,7 \cdot 10^{-2}$ and $9,3 \cdot 10^{-2}$ S/cm at 600, 700, 800 °C respectively.

Keywords: solid oxide fuel cell, electrolyte, anode, zirconium dioxide, mechanical strength, ionic conductivity.