



## ЦІЛЬОВА КОМПЛЕКСНА ПРОГРАМА НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ НАН УКРАЇНИ



*Розвиток наукових засад отримання,  
зберігання та використання водню в системах автономного  
енергозабезпечення*



Структурні, імпедансні та електронномікроскопічні дослідження  
багатошарових систем для низькотемпературної (600 °С)  
паливної комірки

проект № 17-20

другий етап

\*Науковий керівник: академік НАНУ, д.х.н. Білоус А.Г.

\*Виконавці : Полішко І.О.(1), Лисуненко Н.О. (1), Марек І.О. (1), Смирнова-Замкова М.Ю. (1), Бродніковський Д.М. (1), Чедрик В.І. (2), Бричевський М.М. (1) , Бродніковська І.В. (1), Іванченко С.Е. (1), Барановський Д.І. (1), В'юнов О.І. (3), Коваленко Л.Л. (3), Янчевський О. З. (3), Васильєв О.Д. (1), Рагуля А.В. (1), Білоус А.Г. (3) .

\* (1) Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, 03142, вул. Кржижановського, 3, м. Київ.

\* (2) Інститут Фізичної Хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, 03028, пр-т Науки, 31, Київ.

\* (3) Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, 03680, пр. Паладіна 32/34, Київ.

2020 рік

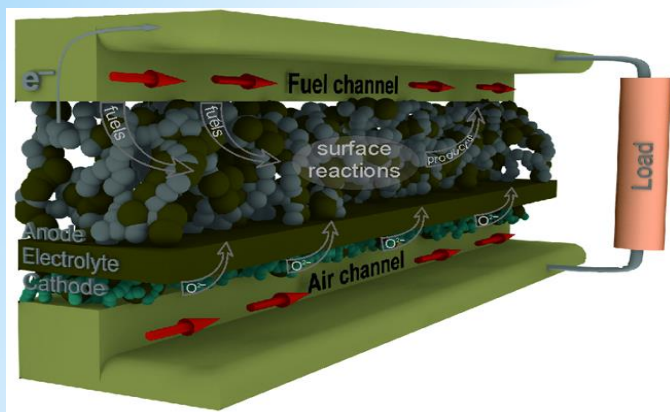


Схема паливної комірки

Перспективність створення керамічних оксидних паливних комірок на основі багатошарових систем обумовлена високою ефективністю, компактністю та екологічністю. Застосування електроліту, який має високу провідність по кисню, зменшує омичні втрати, що дозволяє суттєво збільшити питому потужність оксидних паливних комірок. Тому в якості твердого електроліту перспективно використовувати цирконієву матрицю  $ZrO_2$ , стабілізовану складними оксидами скандію (III) і церію (IV), яка характеризується високою провідністю по кисню. В той час, метод синтезу порошків стабілізованого діоксиду цирконію впливає на електрофізичні властивості одержаного електроліту.

## МЕТА РОБОТИ

На даному етапі роботи, нами була розроблена методологія одержання порошків  $(ZrO_2)_{0.80}(Y_2O_3)_{0.02}(Ce_2O_3)_{0.08}$  (8Ce2YSZ) різними методами (гідротермальний методом і методом осадження) та дослідження електрофізичних властивостей керамічних зразків на їх основі.

## СИНТЕЗ ПОРОШКІВ СТАБІЛІЗОВАНОГО ДИОКСИДУ ЦИРКОНІЮ МЕТОДОМ ОСАДЖЕННЯ З РОЗЧИНІВ



Фотографія установки для осадження:

1 – скляний реактор; 2 – маточний розчин 3 – якор магнітної мішалки; 4 – магнітна мішалка; 5 – електроди рН-метра; 6 – рН метр; 7 – блок автоматичного титрування (БАТ); 8 – стакан з розчином для осадження; 9 – механічний насос; 10 – магнітний клапан БАТ для перекривання подачі осаджувача в реактор.

Нанопорошки  $ZrO_2 - Sc_2O_3 - CeO_2$  синтезували шляхом осадження із водних розчинів. Як вихідні реагенти використовували  $ZrCl_4$ ,  $Sc(NO_3)_3$ ,  $Ce(NO_3)_3$  і  $NH_4OH$ . Встановлено, що при використанні послідовного осадження при оптимальних значеннях рН, формуються слабкоагломеровані нанопорошки ( $K_{\text{фільтр}} = (0.8 \div 1.5) \times 10^{-5} \text{ см/с}$ ), які легко відмиваються, на відміну від осадів такого ж складу, які отримані методом сумісного осадження ( $K_{\text{фільтр}} = (2 \div 5) \times 10^{-7} \text{ см/с}$ ).

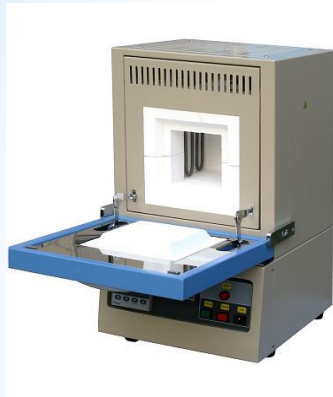
## СИНТЕЗ ПОРОШКІВ СТАБІЛІЗОВАНОГО ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ ГІДРОТЕРМАЛЬНИМ МЕТОДОМ



Реактор високого тиску  
для проведення синтезу  
порошків  
гідротермальним  
методом

Синтез системи  $8\text{Ce}_2\text{YSZ}$  також проводили гідротермальним методом. Автоклав нагрівали до  $250^\circ\text{C}$ , час витримки 24 години, тиск 20 МПа. За вихідні реагенти використовували, що і при методі осаджування з розчинів. З одержаних гідротермальним методом порошків одержували керамічні зразки. При спіканні при температурах  $1390\text{-}1400^\circ\text{C}/10\text{-}12$  год одержувалися однофазна кераміка з кубічною структурою діоксиду цирконію. Проведені імпедансні дослідження керамічних зразків в широкому частотному (1 Гц - 32 МГц) та температурному ( $20\text{-}800^\circ\text{C}$ ) діапазонах показали, що кераміка складу  $8\text{Ce}_2\text{YSZ}$  має характеристики провідності по кисню, а саме:  $9 \cdot 10^{-4}$  См/см (при  $600^\circ\text{C}$ );  $3,4 \cdot 10^{-3}$  См/см (при  $700^\circ\text{C}$ ), );  $1,2 \cdot 10^{-2}$  См/см (при  $800^\circ\text{C}$ ) енергія активації – 1.07 eV, при цьому електрона провідність на 2 порядки нижча, порівняно з провідністю по кисню.

## СПІКАННЯ ПОРОШКІВ СТАБІЛІЗОВАНОГО ДИОКСИДУ ЦИРКОНІЮ



високотемпературна піч

Спiкання зразкiв  $8\text{Ce}_2\text{YSZ}$  при температурах  $1400\text{-}1450\text{ }^\circ\text{C}/2\text{-}3$  год дозволило отримати щiльну ( $5,45\text{-}5,67\text{ г/см}^3$ ) керамiку з однофазною  $t\text{-ZrO}_2$  структурою. Проведенi iмпеданснi дослiдження керамiчних зразкiв в широкому частотному ( $1\text{ Гц} - 32\text{ МГц}$ ) та температурному ( $20\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$ ) дiапазонах показали, що керамiка складу  $8\text{Ce}_2\text{YSZ}$  характеризуються високою провiднiстю по кисню, а саме:  $1,1 \cdot 10^{-3}\text{ См/см}$  (при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ );  $4 \cdot 10^{-3}\text{ См/см}$  (при  $700\text{ }^\circ\text{C}$ );  $1,2 \cdot 10^{-2}\text{ См/см}$  (при  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ) енергiя активацiї –  $1,015\text{ eV}$ , в той час електронна провiднiсть нижче на два порядки.



Стенд для вимiрювання iмпедансу на базi установки Solartron 1260

# методика вимірювання електрофізичних властивостей керамічних матеріалів на основі стабілізованого діоксиду цирконію методом імпедансної спектроскопії.

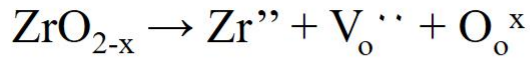
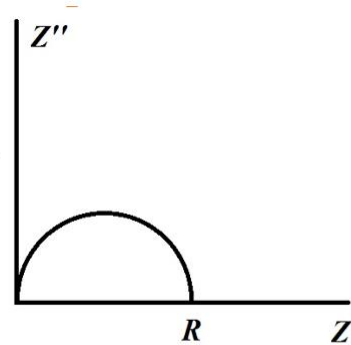
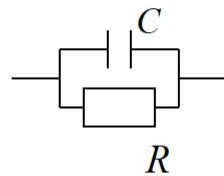


Схема механізму провідності в матеріалах на основі  $\text{ZrO}_2$



Метод дослідження полікристалічних матеріалів, заснований на вимірюванні та аналізу залежностей імпедансу від частоти змінного струму.

$$Z = Z' + Z''$$

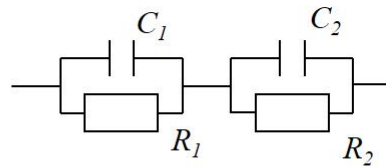
де  $Z' = R$ ,  $Z'' = \frac{2}{j\omega C}$ , тоді

$$Z = R + \frac{2}{j\omega C}$$

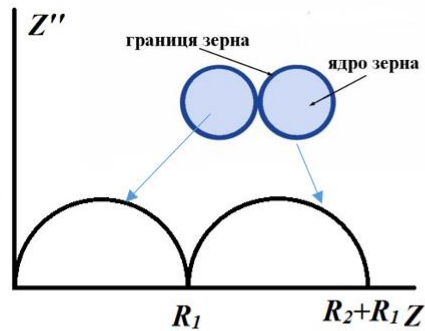
Коли  $\omega \rightarrow \infty$ ,  $\frac{2}{j\omega C} \rightarrow 0$ .

Тоді  $Z = Z' = R$

$$\rho = R \frac{S}{l}, \quad \rho = \frac{1}{\sigma}$$



Схематичне зображення еквівалентних схем Паралельних RC – ланцюгів



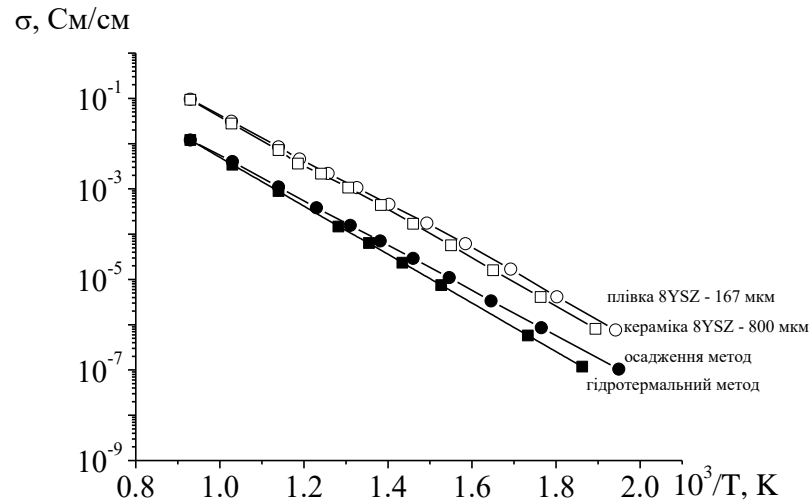
Залежності комплексного імпедансу від температури для даних еквівалентних схем



Фотографія імпедансометру Solartron 1260

Діапазон робочих частот:  
32МГц.....0,1 Гц

# ПОРІВНЯННЯ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЗРАЗКІВ СТАБІЛІЗОВАННОГО ДИОКСИДУ ЦИРКОНІЮ, ОДЕРЖАНОГО ГІДРОТЕРМАЛЬНИМ МЕТОДОМ І МЕТОДОМ ОСАДЖЕННЯ З РОЗЧИНІВ



Температурна залежність питомої провідності керамічних матеріалів, одержаних різними методами.

Метод одержання	Енергія активації, эВ	провідність при 600°C, См/см	провідність при 700°C, См/см	провідність при 800°C, См/см
гідротермальний	1,07	$9 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
осадження	1,015	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Плівка 8YSZ-167 мкм	1,03	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-2}$
Кераміка 8YSZ-800 мкм	0,98	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$9,3 \cdot 10^{-2}$

## ВИСНОВКИ

1. Проведено синтез порошків системи  $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{Ce}_2\text{O}_3)_{0.08}$  (8Ce2YSZ) різними методами (гідротермальний методом і методом осадження) та одержані керамічні матеріали на їх основі. Встановлено, що при використанні послідовного осадження за оптимальних значень рН, формуються слабкоагломеровані нанопорошки ( $K_{\text{фільтр}} = (0.8 \div 1.5) \times 10^{-5}$  см/с), які легко фільтруються, на відміну від осадів такого ж складу, які отримуються методом сумісного осадження ( $K_{\text{фільтр}} = (2 \div 5) \times 10^{-7}$  см/с). З одержаних слабкоагломерованих нанопорошків методом послідовного осадження, одержували керамічні зразки. Спикання зразків 8Ce2YSZ при температурах 1400-1450 °C/2-3 год дозволило отримати щільну (5,45-5,67 г/см<sup>3</sup>) кераміку з однофазною t-ZrO<sub>2</sub> структурою.
2. Проведені структурні, імпедансні та електронномікроскопічні дослідження керамічних матеріалів на основі порошків системи  $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{Ce}_2\text{O}_3)_{0.08}$  (8Ce2YSZ), одержаних методом осадження. Встановлено, що кераміка складу 8Ce2YSZ характеризуються високою провідністю по кисню, а саме:  $1.1 \cdot 10^{-3}$  См/см (при 600°C);  $4 \cdot 10^{-3}$  См/см (при 700 °C);  $1,2 \cdot 10^{-2}$  См/см (при 800 °C) енергія активації – 1.015eВ, в той час електронна провідність нижче на два порядки.
3. Проведені структурні, імпедансні та електронномікроскопічні дослідження керамічних матеріалів на основі порошків системи  $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{Ce}_2\text{O}_3)_{0.08}$  (8Ce2YSZ), одержаних гідротермальним методом. Встановлено, що кераміка складу 8Ce2YSZ має характеристики провідністю по кисню, а саме:  $9 \cdot 10^{-4}$  См/см (при 600°C);  $3,4 \cdot 10^{-3}$  См/см (при 700 °C), );  $1,2 \cdot 10^{-2}$  См/см (при 800 °C) енергія активації – 1.07eВ, при цьому електронна провідність на 2 порядки нижча, порівняно з провідністю по кисню.
4. Встановлено, що синтезовані порошки різними методами (гідротермальний методом і методом осадження) на основі діоксиду цирконію, стабілізованого комплексними стабілізуючими добавками характеризуються в області температур (600-700°C) високою іонною провідністю і можуть бути використані як тверді електроліти для низькотемпературних паливних комірок.



## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ДРУГИЙ ЕТАП ПО ПРОЕКТУ № 17-19

### *Статті:*

1. Y. Brodnikovskiy, N. McDonald, I. Polishko, D. Brodnikovskiy, I. Brodnikovska, M. Brychevskiy, L. Kovalenko, O. Vasylyev, A. Belous, R. Steinberger-Wilckens. Properties of 10Sc1CeSZ-3.5YSZ(33-, 40-, 50-wt.%) Composite Ceramics for SOFC Application Materials Today: Proceedings 6 (2019) 26–35
2. Polishko, S. Ivanchenko, R. Horda, Y. Brodnikovskiy, N. Lysunenko, L. Kovalenko. Tape casted SOFC based on Ukrainian 8YSZ powder/ Today: Proceedings 6 (2019) 2p7-241

### *Тези конференцій:*

1. В'юнов О.І., Коваленко Л.Л., Янчевський О. З., Білоус А.Г., Полішко І.О., Бродніковський Є.М., Лисуненко Н.О., Бродніковський Д.М., Бродніковська І.В., Бричевський М.М., Васильєв О.Д. «Структурні, імпедансні та електронномікроскопічні дослідження багат шарових систем керамічного електроліту та анодного матеріалу». Наукова звітна сесія «Розвиток наукових засад отримання, зберігання та використання водню в системах автономного енергозабезпечення», Київ, грудень 2020: ІПМ НАНУ.
2. Новохацька А.О., Акимов Г.Я., Коваленко Л.Л. «Вивчення електропровідних властивостей композитів катодного матеріалу для керамічних паливних комірок». Міжнародна школа-семінар для молодих вчених «Функціональні матеріали для технічних та біомедичних застосувань», Харків, Україна з 07 по 10 вересня 2020 р.
3. I. A. Rusetskiy, L. L. Kovalenko, I. A. Slobodyanyuk, M. O. Danilov, S. S. Fomanyuk, V. O. Smilyk, A. G. Belous, G.Ya. Kolbasov. Photoelectrochemical systems for hydrogen evolution using ion-conducting membranes. In Advanced Batteries Accumulators and Fuel Cells – 21st ABAF. Edited by Marie Sedlaříková, Vítězslav Novák, Tomáš Kazda and Petr Bača. Brno University of Technology Faculty of Electrical Engineering and Communication Department of Electrical and Electronic Technology. 2020, P. 66-68.