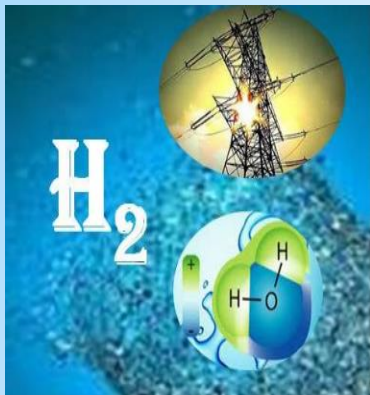


ЦІЛЬОВА КОМПЛЕКСНА ПРОГРАМА НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ НАН УКРАЇНИ



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

**Відпрацювання режимів виготовлення керамічної паливної комірки
методом стрічкового лиття
проект № 18-20
другий етап**



Науковий керівник: Бродніковський Є.М.

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.Є.⁽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.

Грудень 2020



Міцність та електрична провідність цирконієво-оксидного електроліту спільно стабілізованого оксидами церію та ітрію

Мета: дослідження властивостей цирконієво-оксидного електроліту стабілізованого спільно оксидами церію та ітрію. Оцінка роботи КПК на синтез-газі різного складу.

Мотивація:

Підвищення іонної провідності електролітного матеріалу керамічної паливної комірки сприяє зменшенню її робочої температури, що дозволяє збільшити номенклатуру матеріалів, які можуть бути використані при виготовленні енергосистеми на основі КПК, та підвищити її надійність при довготривалій роботі.

Вибір матеріалу

Відомо*, що матеріали на основі системи $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ можуть бути як іонними провідниками, так і електронно-іонними провідниками в залежності від складу, температури/середовища дослідження та методу синтезу. $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ демонструють гарну провідність іонів кисню, яка особливо висока при низьких та середніх температурах. Це обумовлює їх перспективність в застосуванні електролітів КПК, кисневих сенсорів та λ -датчиків для автомобілів.

Метод синтезу спільного осадження гідроксидів є одним з найпростіших і широко застосованих «мокрих» методів виготовлення цирконієвого-оксидних порошоків.

Складністю цього методу є кінцева високотемпературна обробка отриманого осаду, яка зазвичай призводить до формування «твердих» порошоків (агломерованих, агрегованих). Подальше використання цих порошоків потребує попереднього їхнього розмелу, що також може негативно впливати на властивості кераміки виготовленої з них.

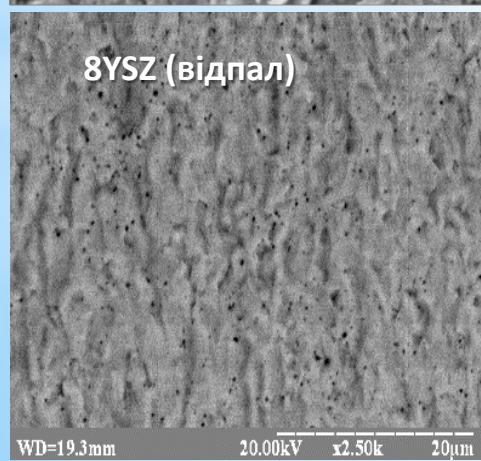
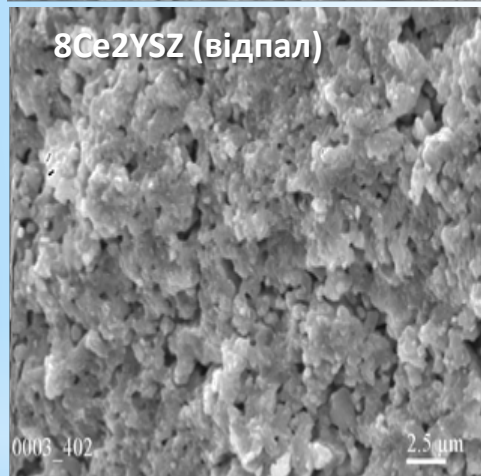
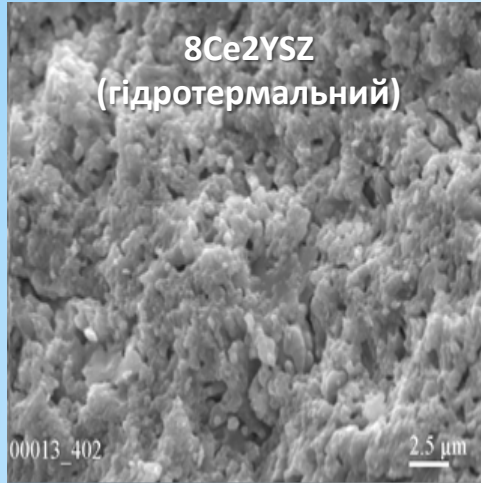
В даній роботі проведено дослідження електричної провідності та міцності при двовісному згині кераміки 10Ce2YSZ. Термічна обробка синтезованого осаду для виготовлення порошку проводилась відпалом на повітрі та гідротермальним (автоклав).

Властивості отриманої кераміки 10Ce2YSZ порівняно з властивостями електролітної кераміки 8YSZ, виготовленої нашою командою раніше.

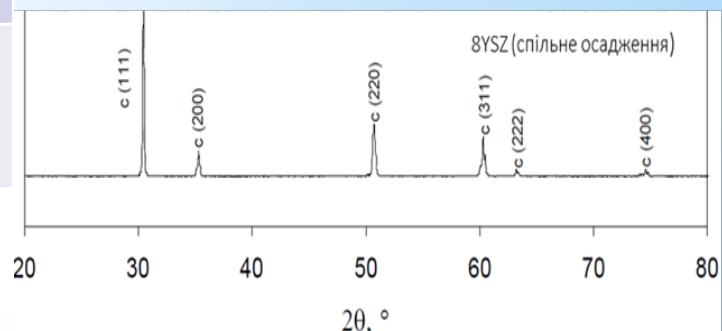
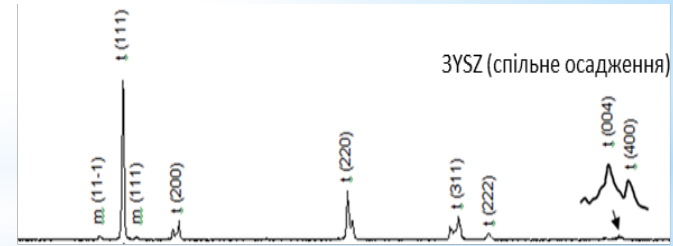
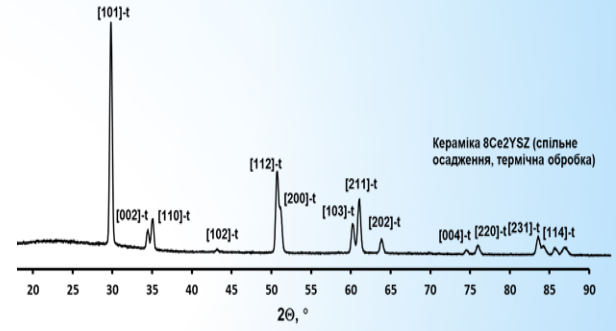
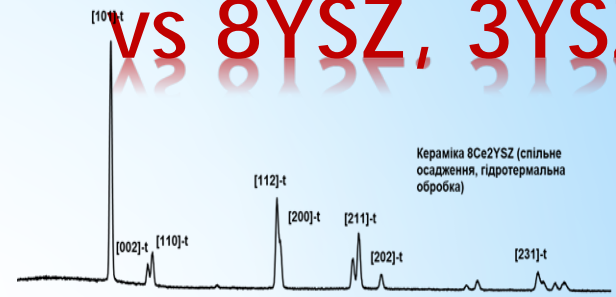
* Lee C.H. et al. Solid State Ionics Volume 135, Issues 1–4, 1 November 2000, Pages 653-661;

* S. Somacescu. Applied Catalysis B: Environmental Volume 241, February 2019, Pages 393-406

Властивості кераміки 8Ce2YSZ vs 8YSZ, 3YSZ

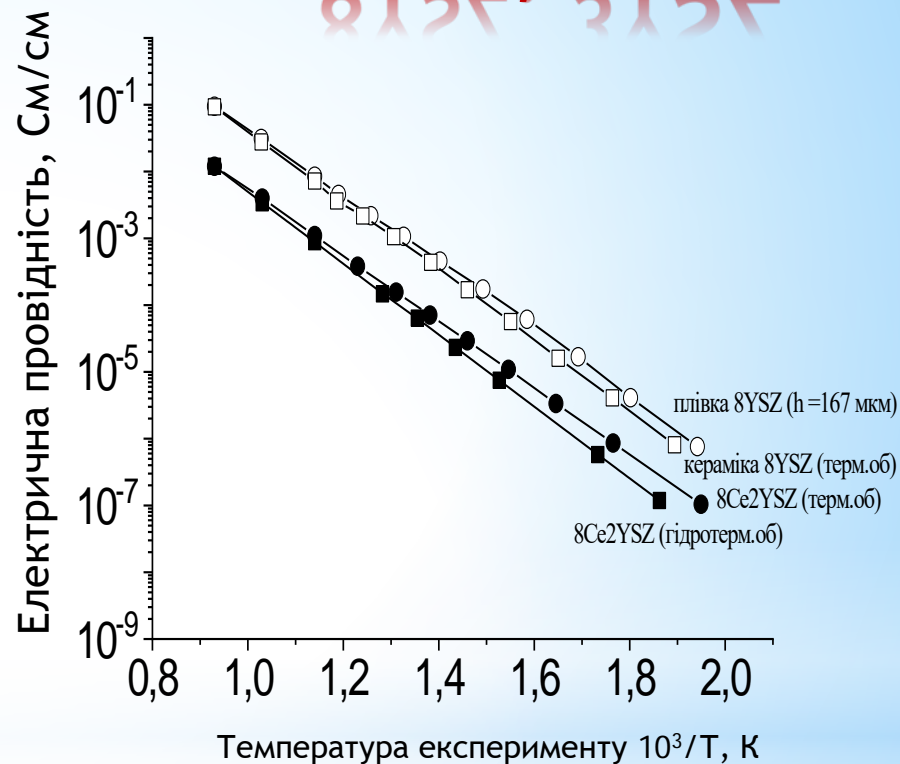


Метод отримання порошку	Матеріал	Міцність при двовісному згині, МПа	Пористість, %
Спільне осадження з термічною обробкою	8Ce2YSZ	542	8
Спільне осадження з гідротермальною обробкою	8Ce2YSZ	486	6
Спільне осадження з термічною обробкою	8YSZ	181	1
Спільне осадження з термічною обробкою	3YSZ	577	1



Електрична провідність 8Ce2YSZ vs 8YSZ, 3YSZ

Метод отримання порошку	Матеріал	Енергія активації, еВ	Електрична провідність при 600°C, См/см	Електрична провідність при 700°C, См/см	Електрична провідність при 800°C, См/см
Спільне осадження з гідротермальною обробкою	8Ce2YSZ	1,07	$0,9 \cdot 10^{-3}$ ($1 \cdot 10^{-3}$)*	$3,4 \cdot 10^{-3}$ ($3,7 \cdot 10^{-3}$)*	$1,2 \cdot 10^{-2}$ ($1,3 \cdot 10^{-3}$)*
Спільне осадження з термічною обробкою	8Ce2YSZ	1,015	$1,1 \cdot 10^{-3}$ ($1,3 \cdot 10^{-3}$)*	$4 \cdot 10^{-3}$ ($4,5 \cdot 10^{-3}$)*	$1,2 \cdot 10^{-2}$ ($1,4 \cdot 10^{-3}$)*
Спільне осадження з термічною обробкою	8YSZ	0,98	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$9,3 \cdot 10^{-2}$
Спільне осадження з термічною обробкою	8YSZ (плівка, h= 167 мкм)	1,03	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-2}$
Спільне осадження з термічною обробкою	3YSZ	-	$1 \cdot 10^{-3}$	-	-



*В.К. Оделевский:

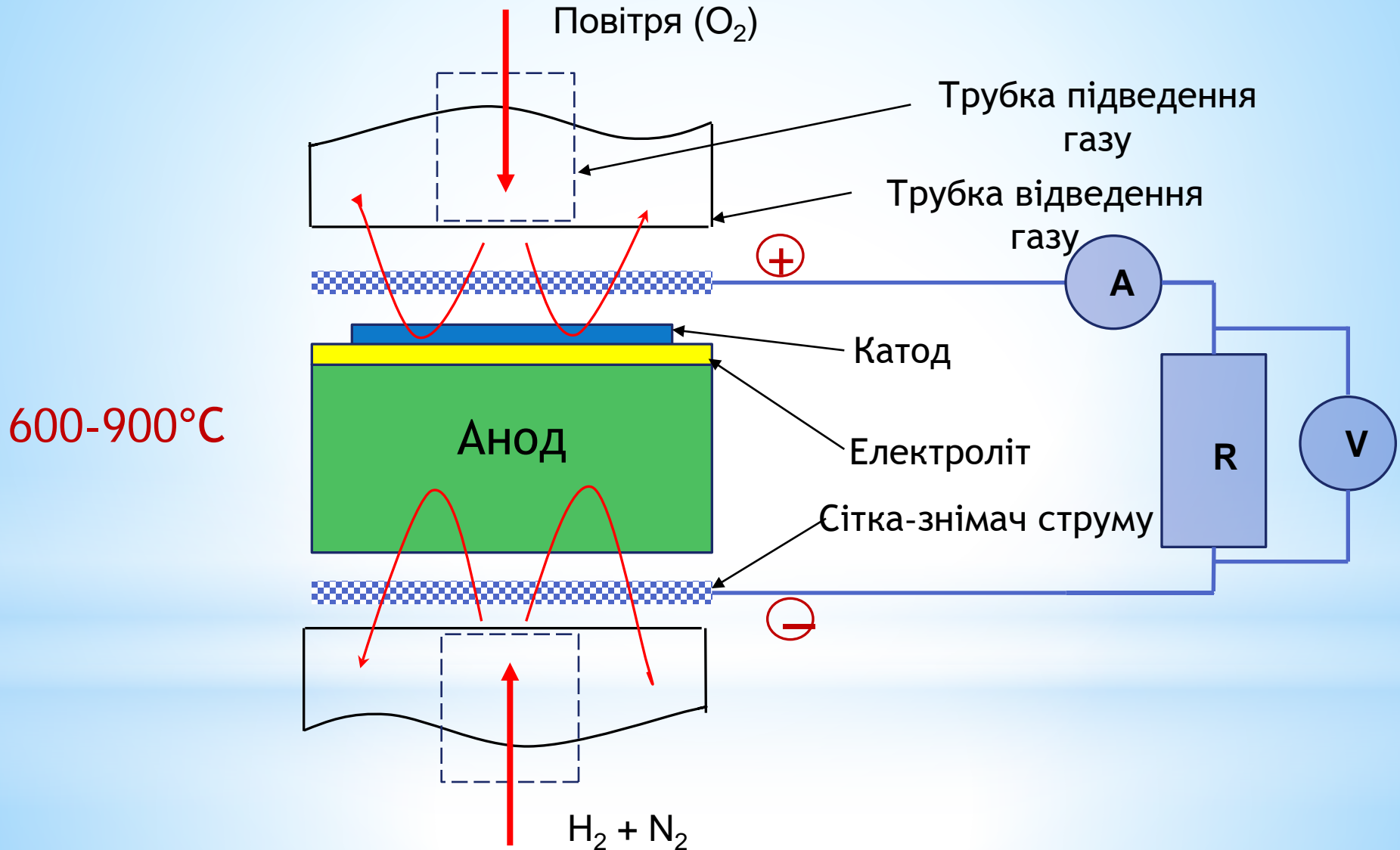
$$\sigma = \sigma_c(1 - 1.5P),$$

σ - електропровідність поруватого зразка;

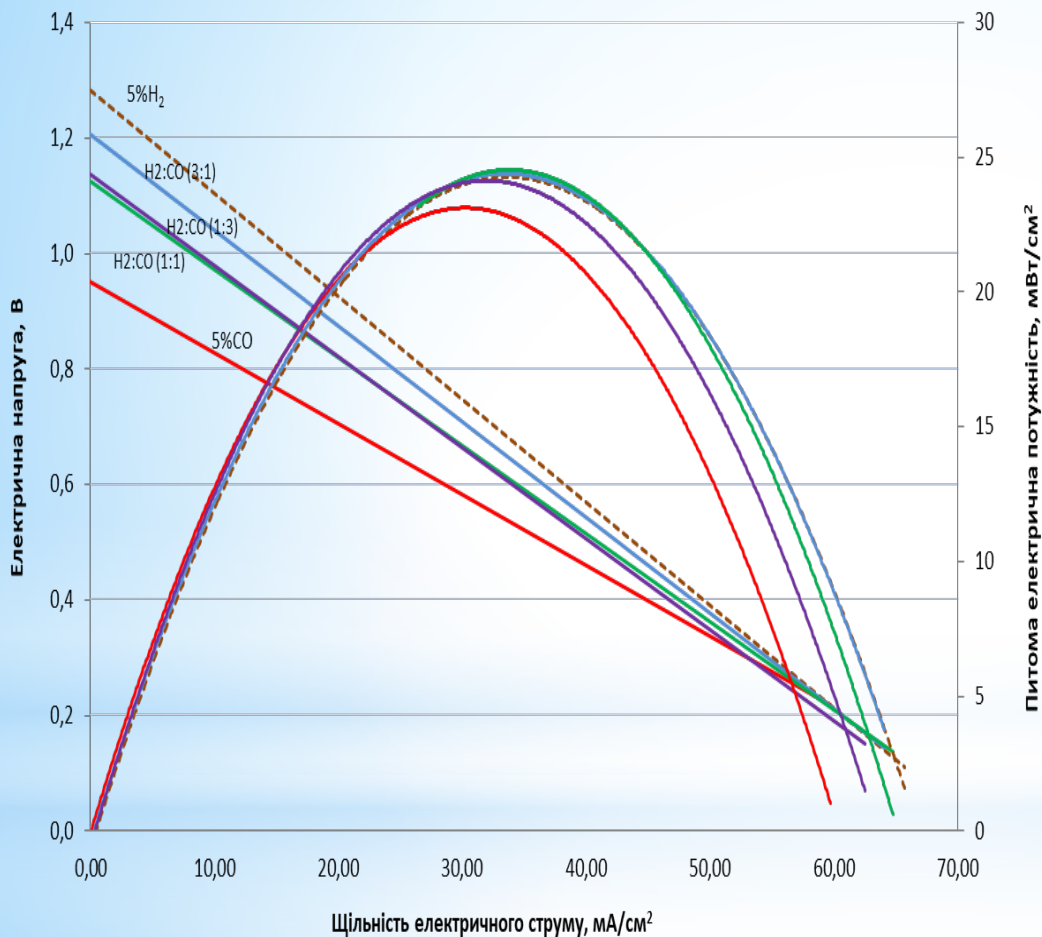
σ_c - електропровідність компактного зразка;

P - загальна пористість.

Схема випробування КПК



Електричні властивості КПК при роботі на синтетичному газі різного складу



Потік палива незмінний

Умови дослідження:

КПК: 8YSZ-NiO / 8YSZ / LSCF;

Площа КПК: 3 см²;

Температура: 800 °С;

Швидкість нагріву: 3 °С/min;

Окисник: повітря;

Потік окисника: 1 л/хв;

Потік палива: 350 мл/хв;

Паливо: 5%H₂-95%Ar;

5%(H₂+CO)-95%Ar (H₂:CO = 1:1;
3:1; 1:3);

5%CO-95%Ar.

Висновки

Порівняно властивості керамічних зразків $8\text{Ce}_2\text{YSZ}$ з 8YSZ і 3YSZ .

Встановлено, що керамічні зразки $8\text{Ce}_2\text{YSZ}$, виготовлені з порошків відпалених за різними режимами (гідротермальний, відпал на повітрі), мають тетрагональну фазу та майже однаковий рівень залишкової пористості – 6-8 %. $8\text{Ce}_2\text{YSZ}$ зразки в залежності від режиму відпалу вихідного порошку продемонстрували відносно високу різницю в значеннях міцності при двовісному згині – 542 МПа та 486 МПа, відповідно. Наявність такої різниці в міцності керамічних зразків $8\text{Ce}_2\text{YSZ}$ обумовлена різницею властивостей вихідних порошків та будовою виготовленої кераміки.

Для порівняння значень електричної провідності зразків $8\text{Ce}_2\text{YSZ}$, 8YSZ і 3YSZ було розраховано значення електричної провідності для компактних зразків з використанням рівняння В.К. Оделевського. Встановлено, що в усьому температурному інтервалі питома електрична провідність $8\text{Ce}_2\text{YSZ}$ зразків менша, ніж у традиційного електролітного матеріалу 8YSZ . Варто відмітити, що при низьких температурах різниця в провідності $8\text{Ce}_2\text{YSZ}$ та 8YSZ зразків менша у порівнянні з більш високими. Так, при 600°C зразки $8\text{Ce}_2\text{YSZ}$ продемонстрували електропровідність $1-1,2 \cdot 10^{-3}$ См/см, а 8YSZ – $5,2 \cdot 10^{-3}$ См/см; при 700 та 800°C зразки 8YSZ мали провідність майже на порядок більшу, ніж $8\text{Ce}_2\text{YSZ}$.

При дослідженні електричних властивостей КПК при 800°C в залежності від складу синтетичного газу в модельному паливі ($5\%(\text{H}_2+\text{CO})-95\%\text{Ar}$) встановлено, що збільшення моновуглецю в модельному паливі ($(\text{H}_2:\text{CO} = 3:1; 1:1; 1:3)$) майже не впливає на електричні властивості КПК. При цьому максимальне значення питомої електричної потужності зменшувалось в межах $24,7-24$ мВт/см² зі збільшенням вмісту моновуглецю в модельному паливі. Значення максимальної електричної потужності роботи КПК при роботі на модельному паливі $5\%(\text{H}_2)-95\%\text{Ar}$ та $5\%(\text{CO})-95\%\text{Ar}$ була не значною – 25 та 23 мВт/см², відповідно.

Дякємо за
увагу!