

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І.М. ФРАНЦЕВИЧА

ПОЛІШКО ІГОР ОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК 661.96:53.088.6;539.25:539.4

**СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ $\text{Ni} - \text{ZrO}_2$ ПАЛИВНОГО ЕЛЕКТРОДУ
КЕРАМІЧНОЇ ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ**

Спеціальність: 05.02.01 – матеріалознавство

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2025

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор **Васильєв Олександр Дмитрович**, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, провідний науковий співробітник

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор **Дурягіна Зоя Антонівна**, Інститут механічної інженерії та транспорту Національного університету «Львівська політехніка» МОН України, м. Львів, професор кафедри матеріалознавства та інженерія матеріалів

член-кореспондент НАН України, доктор технічних наук, професор **Богомол Юрій Іванович**, Навчально-науковий інститут матеріалознавства та зварювання ім. Є.О. Патона Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України, м. Київ, завідувач кафедри

Захист відбудеться «08» грудня 2025 р. об 11 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.26.207.03 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ вул. Омеляна Пріціка, 3.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ вул. Омеляна Пріціка, 3.

Автореферат розісланий «___» листопада 2025 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д **26.207.03**
доктор технічних наук

Олександр РАДЧЕНКО

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Зі своїм розвитком людство потребує все більше і більше корисних видів енергії, електричної та теплової.

Разом з тим все актуальнішими стають і питання щодо скінченності енергетичних ресурсів, забруднення довкілля та впливу енергетики на клімат.

На сьогодні, одним із найбільш перспективних альтернативних традиційним засобам виробництва електрики і, відповідно, тепла вважаються паливні комірки (ПК). ПК є пристроями, які здійснюють пряме перетворення хімічної енергії палива в електрику і тепло. ПК – є ключовою технологією водневої енергетики.

Європейська асоціація «The Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking» (FCH JU) вже запровадила так звану Водневу карту (Hydrogen Roadmap) розвитку енергетики Європейського Союзу, за якою передбачається, що до 2050 року близько 24 % електроенергії має забезпечуватися саме паливними комірками з водню.

Серед усіх різновидів ПК найперспективнішими для стаціонарного використання зараз є керамічні паливні комірки (КПК). Через використання ними твердого (керамічного) електроліту та високих робочих температур (600-800 °C), КПК демонструють ряд очевидних переваг, а саме: найвищу ефективність роботи, високу надійність та гнучкість вибору палива (водень, СО, синтез- газ, вуглеводні). Їм не потрібні каталізатори з металів платинової групи, вони є безпечними при використанні і процес виробництва електрики є екологічно чистим.

Надзвичайно важливим є й те, що Україна посідає третє у Світі місце за розміром потрібних для виготовлення комірок природних копалин, а саме піску-циркону (ZrSiO_4). Тобто, Україна володіє всіма необхідними передумовами для реалізації концепції «From Powder to Power», яка передбачає створення повного виробничого циклу високотехнологічних енергогенеруючих систем на базі паливних комірок із використанням власної сировини.

Не зважаючи на суттєвий прогрес у відпрацюванні паливно-комірчаної технології, для подальшої широкої комерціалізації КПК ще залишаються декілька істотних перешкод, а саме: доволі висока робоча температура (600-800 °C) і поки що порівняно низький термін безперебійної роботи. Подолання їх, з матеріалознавчої точки зору, має відбуватися як через розроблення нових матеріалів, так і через структурну оптимізацію КПК в цілому.

КПК традиційно складається з пористих електродів, аноду і катоду, та тонкого щільного прошарку між ними – електроліту. Підвищення ефективності роботи КПК потребує оптимізації архітектури всієї комірки, що передбачає максимальне зменшення товщини електролітного та катодного шарів і водночас підвищення загальної міцності конструкції завдяки аноду, який фактично виконує роль її механічного носія. Такий підхід спрямований на мінімізацію омичного опору електроліту та катоду, що забезпечує більш ефективне протікання електрохімічної реакції окиснення палива й, відповідно, сприяє зниженню робочої температури комірки.

Крім функції носія, анод має забезпечувати основне завдання паливно-комірчаного процесу, а саме: розбивати паливні молекули на складові та надавати місця для взаємодії складових палива з іонами кисню, які постачаються через електроліт з повітря, збирати електрони та надавати їм можливість виходу назовні. Очевидно, що анодний електрод має мати мережу наскрізних каналів пор, по яких у його осердя може подаватися газоподібне паливо, а з нього – відводитися назовні продукти реакції окиснення палива та зайве тепло.

Виходячи з усього спектру завдань, які має виконувати анод, його матеріал має

бути композитним і задовольняти певним суперечливим вимогам. По-перше, композит цей має бути трифазним, тобто складатися з провідників іонів кисню і електронів та мати достатньо розвинену та зв'язну пористість, щоб забезпечити проходження електрохімічної реакції окиснення палива. По-друге, анодний електрод має мати достатню, як для носія усієї комірки, міцність при згині. З іншого, анод має мати певні каталізаційні властивості для забезпечення проходження електрохімічної реакції окиснення палива. Також, анод має бути сумісним за коефіцієнтом термічного розширення (КТР) з прилеглими до нього складовими паливної комірки. Очевидно, він також має бути порівняно легким у виготовленні і мати відносно низьку собівартість.

Ефективність роботи аноду залежить від розміру та розгалуженості реакційної зони, тобто ділянок, де, власне, і відбуваються реакція окиснення складових палива. Отже, знаходження компромісу між вмістом складових аноду і їх рівномірним розподілом в його структурі є надзвичайно важливим завданням для забезпечення ефективної роботи не лише аноду, а і всієї паливної комірки.

На сьогодні, найбільш застосовуваним і досліджуваним вважається $\text{Ni} - \text{ZrO}_2^c$ анод. У відповідній літературі наявною є доволі велика кількість робіт, в яких показано, що структура, і як результат властивості аноду, має значний вплив на ефективність роботи усієї КПК.

Очевидно, подальші дослідження необхідно спрямовувати на оптимізацію структури, і як результат, властивостей усього композиційного нікель-цирконієвого аноду через збільшення розгалуженості його реакційної зони за рахунок вдосконалення вмісту і розподілу складових, особливо створення більш розвиненої мережі порових каналів, разом зі збереженням достатнього рівня міцності, збільшення його іонної провідності, а також вдосконалення вже існуючих матеріалів та методів виготовлення аноду і КПК в цілому. Це обумовлює **актуальність** даної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана в рамках наукових досліджень ІІМ НАН України, а саме тем відомчого замовлення ІІ-25-12(Ц) «Розроблення нового покоління керамічних стрічкових паливних комірок на керамічному та металокерамічному анодах для роботи при 600 °С»; ІІ-10-16 "Дифузійні процеси в цирконієво-керамічних паливних комірках"; ІІ-5-12 Комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях» «Структурні перетворення в аноді керамічних паливних комірок під час його відновлення та окиснення»; ІІ-19-16 Комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України "Фундаментальні аспекти відновлювано-водневої енергетики і паливно-комірчані технології" проект "Керамічна паливна комірка для літальних апаратів"; ІІ-6-17 Науково-дослідні роботи молодих учених НАН України «Порівняльне дослідження впливу структури аноду на ефективність роботи керамічної паливної комірки»; Ф82/228-2019 Грант президента України для підтримки досліджень молодих учених на 2019 рік «Порівняльне дослідження впливу структури електроліту керамічної паливної комірки на його механічну поведінку та електричні властивості»; Проекту EU FP7 NANOMATEPC №608906, «Deployment of Socially Beneficial Nano and Material Technologies in European Partnership Countries»; Проект H2020-EU TeacHy2020 «Teaching Fuel Cell and Hydrogen Science and Engineering Across Europe within Horizon 2020»; гранту NATO Science for Peace and Security Project № G5949 «Light-Weight 600 °C Solid Oxide Fuel Cells for Energy Security (LW-SOFC)».

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є встановлення закономірностей формування структури і властивостей нікель-цирконієвого паливного електроду керамічної паливної комірки, їх впливу на ефективність роботи всієї комірки, та

апробація вітчизняних порошків діоксиду цирконію при виготовленні КПК.

Для досягнення цієї мети були поставлені основні завдання:

1. Дослідити особливості структуроутворення композиційного NiO – $3,5\text{YSZ}$ аноду-підкладки в процесі його виготовлення, та вплив пористості, яка формується додаванням пороутворювача, на міцність при згині та електропровідність до та після відновлення у водні.
2. Дослідити вплив заміни керамічної складової нікель-цирконієвого аноду, виготовленої з однакових за морфологічними особливостями порошків $3,5\text{YSZ}$ та 10Sc1CeSZ , на розширення його реакційної зони та електричні властивості керамічної паливної комірки.
3. Дослідити закономірності формування структури і властивостей керамічних зразків, виготовлених з розробленого порошку 8YSZ , та провести порівняльне дослідження з комерційним аналогом.
4. Відпрацювати методику стрічкового лиття для виготовлення складових КПК на основі розробленого порошку 8YSZ . Встановити оптимальні склад суспензій та параметри їхнього лиття для виготовлення анодної та електролітної стрічок, їх поєднання між собою для виготовлення напівкомірки та відпрацювати режими їхнього спільного спікання. Дослідити властивості розроблених анодів та електролітів. За розробленою методикою виготовити КПК, дослідити електричні властивості їх роботи та структурні особливості.

Об'єкт дослідження: закономірності формування структури та властивостей керамічних зразків виготовлених з діоксиду цирконію стабілізованого різною кількістю Y_2O_3 , композиту NiO-ZrO_2 у вихідному та відновленому стані, структура та електричні властивості керамічних паливних комірок.

Предмет дослідження: керамічні зразки виготовлені з діоксиду цирконію стабілізованого різною кількістю Y_2O_3 , композиту NiO-ZrO_2 у вихідному та відновленому стані, керамічні паливні комірки виготовлені на різних анодах.

Методи дослідження: для виготовлення зразків використовували традиційний порошковий метод, і метод стрічкового лиття. Для дослідження вихідних матеріалів використовували просвічуючу електронну мікроскопію (JEM 100 CXII, Японія). Структуру зразків вивчали за допомогою скануючої електронної мікроскопії (Superprope 733, JEOL, Японія). Пористість визначали гідростатичним методом. Міцність – методом двовісного вигину. Електричний опір відновлених анодів-підкладок визначали чотирьохзондовим методом при постійному струмі за кімнатної температури. Іонну провідність – методом імпедансної спектроскопії. Фазовий склад визначали методом x-променевої дифракції. Електричні властивості КПК вимірювали на випробувальному стенді Medusa RD 890C, Scribner (США).

Експериментальна частина дисертаційної роботи реалізована на сучасному науково–дослідному устаткуванні Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України, Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Вперше встановлено вплив керамічної складової аноду, виготовленої з порошків діоксиду цирконію з різними стабілізуючими добавками, але однаковими морфологічними параметрами, на електричні властивості керамічних паливних комірок. Показано, що КПК складу анод Ni – $3,5\text{YSZ}$ / електроліт 8YSZ / катод LSM – 8YSZ характеризується максимальною питомою потужністю $40,6 \text{ мВт}\cdot\text{см}^{-2}$, що вдвічі перевищує показник для КПК з анодом Ni – 10Sc1CeSZ . За результатами імпедансної спектроскопії встановлено, що підвищений електричний опір на межі анод/електроліт у

випадку 10Sc1CeSZ обмежує поширення зони електрохімічної реакції окиснення палива вглиб аноду, що призводить до зниження ефективності паливної комірки попри високу електропровідність скандієвої керамічної складової.

2. Вперше визначено особливості структуроутворення та впливу пористості на міцність і електричну провідність композиційних анодів NiO–3,5YSZ залежно від кількості пороутворювача під час технологічного циклу виготовлення КПК, а саме: до та після відновлення у водні оксиду нікелю. Встановлено, що при вмісті пороутворювача 18 % (об.) в керметі Ni–3,5YSZ відкрита пористість становить 43,3%, а характеристики міцності на згин і електричної провідності 74,3 МПа і $0,935 \cdot 10^6$ См/м, відповідно, значення яких є вищими в порівнянні з традиційними Ni-8YSZ та Ni-10Sc1CeSZ.

3. Вперше встановлені закономірності формування структури і властивостей керамічних електролітів виготовлених з розробленого порошку 8YSZ. Показано, що використання неагломерованого порошку з середнім розміром первинних частинок 96 нм, дозволяє отримати вищі значення міцності на згин (180 МПа) та електричної провідності ($2,75 \cdot 10^{-3}$ См/см), у порівнянні з електролітами, виготовленими з агломерованого порошку (розмір його первинних частинок та їх агломератів становить 60 нм та 0,6 мкм, відповідно), міцність і електрична провідність яких складала 114 МПа та $1,23 \cdot 10^{-3}$ См/см.

4. Вперше показано, що композиційні NiO-8YSZ аноди виготовлені методом стрічкового лиття, демонструють вищі значення міцності на 63% до відновлення та на 57% після відновлення у водневовмісній газовій суміші 5% H_2 -Ar, завдяки формуванню більш рівномірної структури з дрібнішими зернами, ніж аноди виготовлені традиційним методом пресування та спікання суміші порошків.

Практичне значення одержаних результатів:

1. В результаті виконаної роботи встановлено, що розроблений повністю стабілізований кубічний порошок діоксиду цирконію 8YSZ є перспективним для виготовлення керамічних паливних комірок, оскільки за однакових умов виготовлення кераміка з нього демонструє вищі значення механічної міцності та іонної провідності у порівнянні з керамікою з комерційного порошку японської фірми Tosoh.

2. Розроблена в роботі методика стрічкового лиття може бути використана для виготовлення керамічних паливних комірок. КПК виготовлена методом стрічкового лиття на основі розробленого порошку 8YSZ, демонструє майже на 50 % вищу електричну потужність у порівнянні з її комерційним аналогом того ж складу: анод Ni-8YSZ, електроліт 8YSZ, катод 8YSZ-LSM.

3. Отримані нові знання та розроблені удосконалені технологічні підходи щодо виготовлення КПК на основі вітчизняних порошків стабілізованого діоксиду цирконію є основою для подальшого розвитку енергетичної галузі України з використанням високоефективних і екологічних енергогенеруючих систем.

4. Проведений в роботі аналіз літературних джерел став основою для створення відео лекції «Anode component of solid oxide fuel cell, trends in its development» для програми EU Research and Innovation Program «Horizon2020» проекту «Teaching Fuel cells and Hydrogen Science and Engineering Across Europe within Horizon 2020» (EU Contract ID: 779730, TeacHy; 2017-2022), що використовується для навчання студентів у НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського» та Університеті Бірмінгема (Великобританія).

Особистий внесок здобувача. Автором проведено пошук та аналіз літературних даних. Усі основні результати, викладені в роботі, отримані особисто автором або за його безпосередньої участі. Постановка задач досліджень, планування експериментів, аналіз і обговорення отриманих результатів, формулювання висновків та наукової

новизни виконувалось автором за участю наукового керівника. Внесок автора у публікації за матеріалами дисертації полягає у плануванні та виконанні переважної частини експериментальних робіт, обробці отриманих результатів, підготовці статей до друку, та доповідях на міжнародних конференціях. Автор особисто виготовив усі керамічні зразки, дослідив їхню пористість, та провів дослідження електричних властивостей КПК. Дослідження порошків та механічної поведінки кераміки з них виконано спільно з к.т.н. Є.М. Бродніковським, к.ф.-м.н. Д.М. Бродніковським, к.х.н. Р.В. Гордою, (ІПМ НАН України). Відновлення зразків у водні проводилось спільно з В.Г. Чедриком (ІФХ НАН України). Дослідження електронної провідності та структурних особливостей виконано разом з к.т.н В.Я. Подгурською, к.т.н Б.Д. Василівим (ФМІ НАН України). Дослідження іонної провідності виконано спільно з к.т.н. Л.Л. Коваленко (ІЗНХ НАН України). Дослідження фазового складу разом з к.т.н О.М. Мисливченко (ІПМ НАН України). Відпрацювання і виготовлення зразків методом стрічкового лиття проведено спільно з к.т.н. С.Е. Іванченко, та Д.І. Барановським (ІПМ НАН України). Автор провів комплексну порівняльну роботу по встановленню закономірностей формування структури композиційного аноду керамічної паливної комірки з використанням різних вітчизняних матеріалів, технологічних підходів та методів виготовлення з метою вдосконалення структури аноду для підвищення ефективності роботи КПК.

Апробація роботи. Основні результати, представлені в дисертації, висвітлювалися в доповідях і обговорювались на 10 конференціях: E-MRS 2016 Fall Meeting, Warsaw, Poland, 18-21 September 2016; Науково-звітня сесія “Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях”, Київ, Україна, 2016; IX International Conference in Chemistry Kyiv-Toulouse (ICKT-9), Kyiv, Ukraine, 4th-9th June 2017; International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO 2017), Chernivtsi, Ukraine, 23th-26th August 2017; E-MRS 2017 Fall Meeting, Conference, Warsaw, Poland, 18th-21th September 2017; Наукова звітна сесія. Цільова комплексна програма наукових досліджень «Фундаментальні аспекти відновлювано-водневої енергетики і паливно-комірчанних технологій», Київ, Україна, 7 грудня 2017; 3rd ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry Kyiv, Ukraine, 18th April 2018; International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018). – Kyiv, – 27-30 August 2018; TURK-COSE 2024: VI. International Turkic World Congress on Science and Engineering. 2024., October 7-10. Baku, Azerbaijan

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані в 20 науковій працях, із них 10 статей у фахових виданнях та збірниках наукових праць; 10 тез конференцій.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, загальних висновків, списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації – 161 сторінка. Дисертація містить список використаних джерел із 183 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність вибраної теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та завдання дослідження, визначено методи, об’єкт та предмет дослідження, а також наукову новизну одержаних результатів та їхню практичну цінність, наведені дані щодо апробації результатів.

У **першому розділі** проаналізовано сучасний стан робіт, присвячених анодам КПК. Традиційно КПК будують на основі аноду, який фактично є її механічним носієм. Така конфігурація обумовлена намаганням зменшити товщини шарів електроліту та катоду, що є надзвичайно важливим для зниження робочих температур КПК. Наведено сучасний огляд матеріалів аноду. Зазначено, що на сьогоднішній день найбільш

застосовуваним матеріалом аноду вважається пористий композит $\text{Ni} - \text{ZrO}_2^c$. Хоча у розробці альтернативних анодних матеріалів досягнуто значного прогресу, все ще існують проблеми, пов'язані з низькою каталітичною активністю та електронною провідністю. Оксиди зі змішаною іонно-електронною провідністю, зокрема структури перовскит, є перспективними для роботи КПК на вуглеводневих паливах, однак поки не вдалося знайти матеріал із каталітичною активністю й електропровідністю, подібними до нікелю. Крім того, такі оксиди недостатньо стабільні в робочих умовах, тому склад і мікроструктура нових анодів потребують подальшої оптимізації.

У традиційному $\text{Ni} - \text{ZrO}_2^c$ аноді нікель забезпечує електричну провідність та є каталізатором процесів окиснення палива; цирконієво-керамічна складова забезпечує міцність та киснево-іонну провідність; пори забезпечують транспортування палива до активних зон реакції та відведення продуктів її перебігу назовні. Електрохімічна реакція окиснення палива відбувається лише на межах трьох фаз (МТФ) – місцях, де іонний провідник, електронний провідник (каталізатор) та пора зустрічаються. Відзначено, що збільшення кількості електрохімічно активних МТФ, і як результат ефективності роботи аноду, є можливим через вдосконалення мікроструктури аноду, а саме знаходження оптимального вмісту та розподілу складових.

З літератури наведено інформацію щодо важливості забезпечення достатнього рівня електричної провідності. Разом із тим відзначається необхідність оптимізації вмісту і розподілу нікелю у структурі аноду для покращення його провідності та стабільності, оскільки саме нікелева фаза зазнає значних морфологічних змін під час роботи комірки. Зазначено, що традиційно для виготовлення нікель-цирконієвого аноду використовують порошок NiO замість металевого нікелю. Це сприяє збільшенню ефективності та надійності роботи аноду. Крім того, використання оксиду нікелю спрощує процес виготовлення аноду, оскільки він має вищу температуру плавлення, ніж металевий нікель, та дає можливість проводити спікання безпосередньо на повітрі. Перетворення оксиду нікелю в метал відбувається за робочих умов при першому ж запуску КПК.

Показані основні добавки, які стабілізують структуру діоксиду цирконію, та критерії їхнього відбору. Зазначено, що історично традиційною вважається стабілізація кубічної структури діоксиду цирконію (ZrO_2^c) ітрієм (YSZ). З іншого боку, стабілізація діоксиду цирконію скандієм (ScSZ) забезпечує вищі значення іонної провідності. Відзначено, що однією з ключових вимог до матеріалів анодного електрода є висока іонна провідність, адже саме вона забезпечує проникнення зони електрохімічної реакції вглиб аноду, що позитивно впливає на ефективність роботи КПК. Механічна міцність кераміки на основі діоксиду цирконію, у свою чергу, визначається типом і кількістю стабілізуючої добавки. З точки зору міцності кубічна модифікація діоксиду цирконію, у порівнянні з тетрагональною, є слабшою. Але саме кубічна фаза є необхідною для використання в якості керамічної складової аноду завдяки її найвищій киснево-іонній провідності.

Відзначені дослідження, які пов'язані зі створенням додаткової пористості анодних композитів. Зазвичай, для збільшення пористості додається пороутворювач. Такі параметри пор, як їхні відкритість чи закритість, їхній розмір, форма, розподіл і зв'язність є не менш важливими. Закриті пори є не лише неефективними щодо постачання газу до місць реакції, але й є шкідливими, оскільки вони зменшують кількість електрохімічно активних МТФ. Великі пори скорочують загальну довжину активних меж трьох фаз (МТФ), доступних для реакції, тоді як занадто малі пори ускладнюють підведення палива та виведення продуктів окиснення, що призводить до зниження швидкості реакції. Таким чином, оптимальне співвідношення кількості,

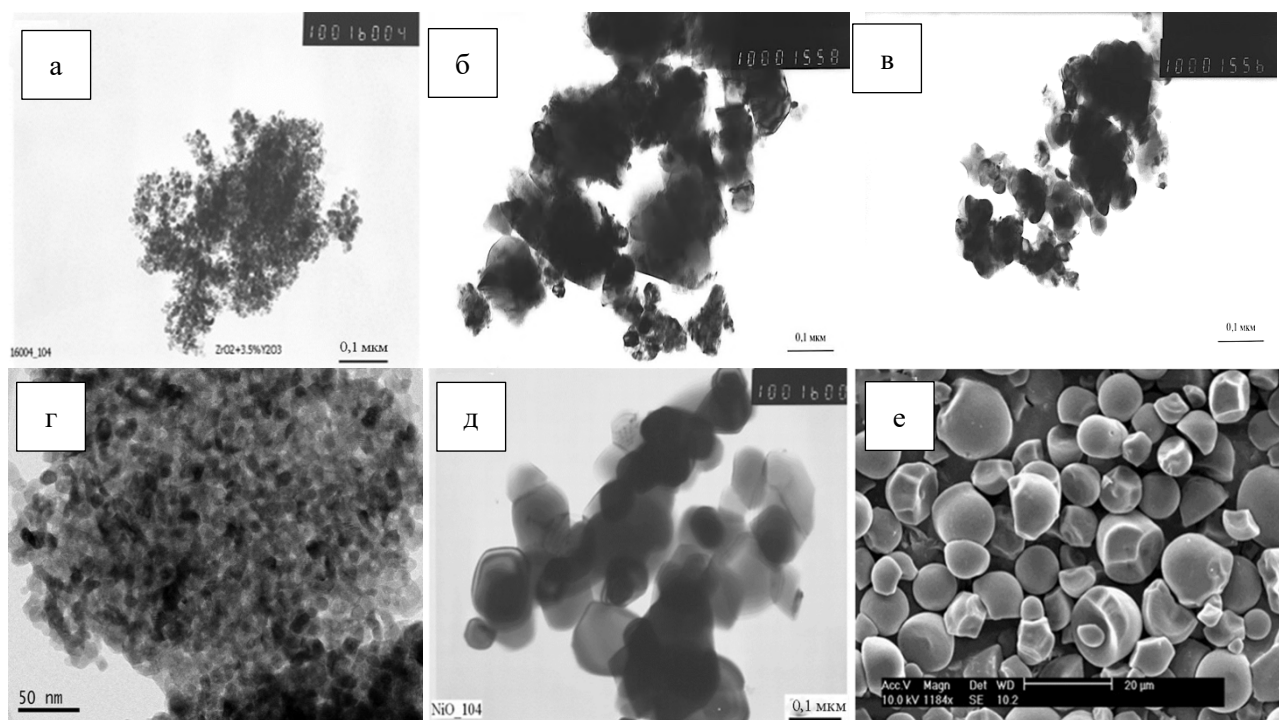
розміру та просторового розподілу пор в аноді є критично важливим для забезпечення високої ефективності роботи КПК.

Аналіз наявної літератури свідчить про важкість задовольнити усі вимоги щодо високоефективного аноду (високий рівень пористості разом з достатніми рівнями міцності та електропровідності) в аноді з однорідною структурою і складом. Найбільш свіжі напрацювання свідчать про перспективність використання так званих двошарових анодів. В таких анодах прийнято розрізняти анодний функціональний шар (АФС), де власне найактивніше проходить електрохімічна реакція окиснення палива; та анод-підкладку, яка забезпечує механічну міцність і швидке підведення палива до АФС, та виведення продуктів реакції назовні. Наведені роботи, в яких показано важливість зменшення товщини аноду, задля підвищення ефективності роботи КПК.

На основі проведеного аналізу літературних джерел зроблено висновок про необхідність проведення комплексного дослідження закономірностей формування структури на властивостей $\text{Ni} - \text{ZrO}_2$ аноду, їх впливу на ефективність роботи КПК, та апробації для цієї цілі вітчизняних матеріалів.

У **другому розділі** викладено дані про використані матеріали та методики дослідження, які включають просвічуючу та скануючу електронну мікроскопію, х-променеву дифракцію, методи визначення пористості, міцності при двовісному згині, електричної провідності, а також випробування електричних властивостей самих КПК.

В якості вихідних матеріалів в роботі було використано порошки: 3,5YSZ (рис. 1, а) (ВГДМК, Україна), розроблений 8YSZ (рис. 1, б) (ІПМ НАН, Україна), 8YSZ (рис. 1, в) (Tosoh Ltd, Японія), 10Sc1CeSZ (рис.1, г) (ВГДМК, Україна), NiO (рис. 1, д) (“Metals Kingdom Industry Limited”, Китай), та пороутворювач (рис. 1, е) — гранульований у сфери крохмаль “Tapioca” (“Thai World Import & Export Co., Ltd.”, Тайланд).



а – 3,5YSZ (ВГДМК, Україна); б – 8YSZ (ІПМ, Україна); в – 8YSZ (Tosoh Ltd, Японія); г – 10Sc1CeSZ (ВГДМК, Україна); д – NiO (“Metals Kingdom Industry Limited”, Китай); е – крохмаль (“Thai World Import & Export Co., Ltd.”, Тайланд)

Рисунок 1 — Електронно-мікроскопічні зображення вхідних матеріалів

Структурні дослідження обраних порошків і композиційних матеріалів на їхній основі проводились методами електронної скануючої (СЕМ) і трансмісійної мікроскопії (ТЕМ).

Скануюча електронна мікроскопія, яка включає в себе фрактографічні дослідження зразків композитів, розподіл в них елементів при зйомці у відбитих електронів та за допомогою мікро-аналізатора елементного складу проводились на мікроскопі JEOL Superprobe-733.

Таблиця 1 – Параметри вихідних матеріалів

Матеріал	Питома поверхня, м ² /г	Розмір первинних частинок
3,5YSZ (Україна)	54	5–10 нм
8YSZ (Україна)	10	80-96 нм
8YSZ (Японія)	16	60 нм
10Sc1CeSZ (Україна)	48	5-15 нм
NiO (Китай)	3,6	100–150 нм
Крохмаль “Таріоса” (Тайланд)	0,311	5–15 мкм

Дослідження структури порошків і композитів методом трансмісійної електронної мікроскопії проводились на мікроскопі JEM-100CX і Hitachi STEM HD-2700.

Фазовий склад досліджували методом х-променевої дифракції на ДРОН-3М з комп'ютерною реєстрацією експериментальних даних. Зйомку проводили в інтервалі кутів 20-100° 2 Θ в Cu K α -випроміненні. Крок сканування складів 0.05° 2 Θ , з витримкою на кожну точку 20 сек. Розшифровку дифрактограм проводили за допомогою комп'ютерною програми PDWin версія 3.

Пористість спечених зразків визначали за допомогою гідростатичного зважування.

Міцність спечених керамічних зразків визначали методом двовісного згину за кімнатної температури на універсальній машині 1231У-10 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.

Іонну 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 відпау.

Дослідження електричних властивостей керамічних паливних комірок проводили на випробувальному стенді Medusa RD 890C, Scribner, США.

У **третьому розділі** представлено результати розробки високопористого аноду-підкладки, та дослідження особливостей структуроутворення і властивостей 3,5YSZ-NiO композиту в процесі його виготовлення. Використання 3,5YSZ замість традиційної складової 8YSZ має дозволити зберегти достатній як для аноду рівень міцності, при вищій пористості. Було досліджено вплив пористості композиційного аноду на його міцність і електричну провідність до та після відновлення нікелю.

Аноди-підкладки були виготовлені з суміші порошків 3,5YSZ та NiO. Зміну пористості забезпечували додаванням сферичного пороутворювача (крохмалю) у кількості 11-, 18-, 24- і 32-об. %. Вплив вмісту пороутворювача (крохмалю) на загальну пористість анодів на різних етапах його виготовлення наведено на рис. 2.

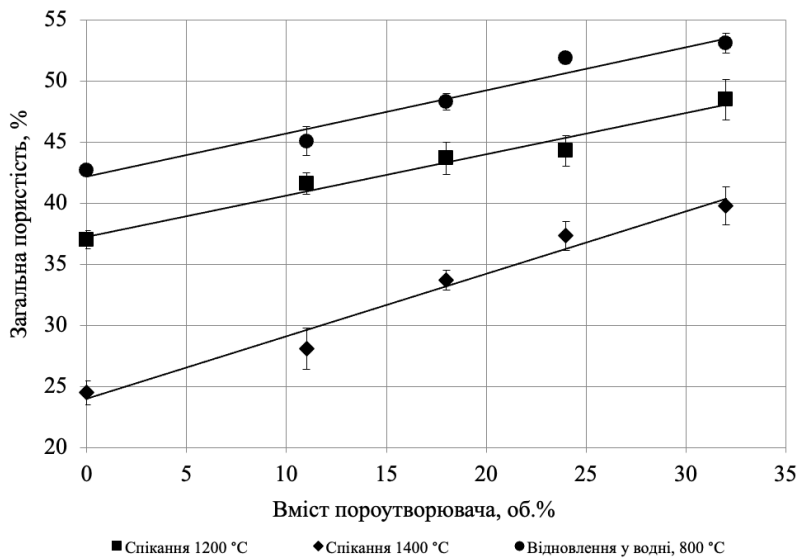


Рисунок 2 – Залежність загальної пористості анодів 3,5YSZ – NiO від вмісту пороутворювача на різних етапах виготовлення

Зразки без пороутворювача на етапі попереднього спікання при температурі 1200 °C демонструють загальну пористість на рівні 37 %. Додавання пороутворювача в межах з 11 до 32-об.% на даному етапі спікання призводить до помітного зростання загальної пористості композиційних зразків (з 41,6 до 48,5% відповідно).

На другому етапі спікання, при 1400 °C, пористість зразків зменшується на 7–12,5%, в залежності від вихідного вмісту пороутворювача, порівняно з попереднім етапом спікання (рис. 2). Зразки без пороутворювача демонструють пористість на рівні 24,5%. Зазначається, що зміна пористості на цьому етапі спікання є дещо чутливішою до вмісту пороутворювача, ніж на першому етапі спікання. Менший вихідний вміст пороутворювача (11 та 18-об.%) забезпечує більше ущільнення зразків, ніж 24- та 32-об.%. Невипадково відзначається вихідний вміст пороутворювача, а не залишкова пористість після спікання при 1200 °C. Саме вихідний об'ємний вміст пороутворювача не лише обумовлює рівень пористості зразків, а і певний розподіл цих пор у структурі композиційного аноду. Це, у свою чергу, може впливати на подальше ущільнення аноду, покращуючи його властивості, або навпаки. Загальна пористість анодних композитів після кінцевого етапу спікання зі збільшенням вмісту пороутворювача з 11- до 32-об.% збільшується від 29,6 до 39,8%.

Процес відновлення Ni, тобто перетворення оксиду NiO в метал Ni, супроводжується збільшенням загальної пористості аноду (рис. 2). Контрольні зважування зразків анодів (втрата ними ваги) до і після відновлення у водні свідчить про повне відновлення нікелю. Видно, що залежності пористості від вмісту пороутворювача після спікання при 1400 °C та після відновлення є майже лінійними і однотипними.

Пористість усіх досліджених складів анодів після відновлення у водні при 800 °C стає навіть більшою на 3,5–7,6% від рівня пористості, яка була в зразках після їх попереднього спікання при 1200 °C, і складає 42,7–53,1%.

Дані аналізу відкритої, закритої та загальної пористості анодів-підкладок після спікання при 1400 °C та після їхнього відновлення у водні при 800 °C наведено на рис. 3.

Видно, що закрыта пористість залишається майже незмінною в усіх зразках анодів незалежно від вмісту пороутворювача і знаходиться в межах 2–4%. Імовірно, ця пористість не пов'язана з нікелевою фазою, яка відновлюється воднем. Також, зважаючи на повне відновлення нікелевої фази в анодах, можна зробити висновок, що, вірогідно, ця залишкова закрыта пористість в анодах може існувати лише в цирконієвій фазі.

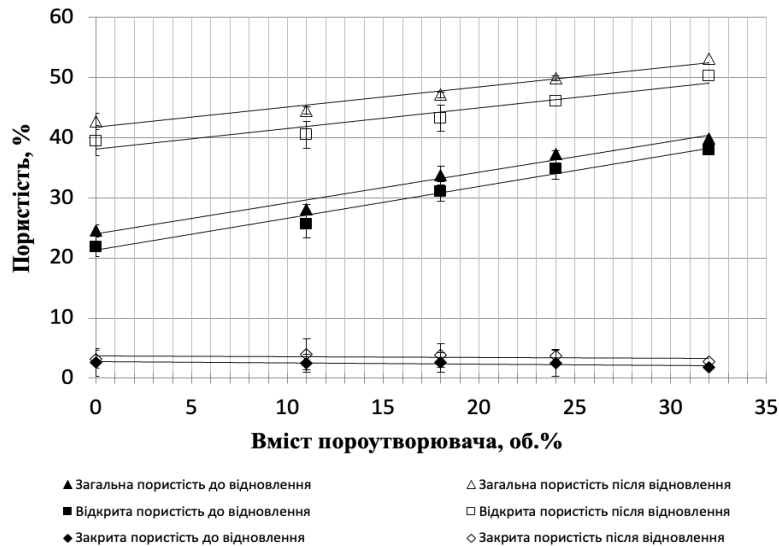


Рисунок 3 – Залежність пористості анодів 3,5YSZ–NiO до та після відновлення їх у водні при 800 °C протягом 2 год від вмісту пороутворювача

порошків NiO та 3,5YSZ.

Більше того, ця закрита пористість має бути внутрішньозеренною і, скоріше за все, з'являється у результаті спікання між собою крупних агломератів порошку діоксиду цирконію.

Дослідження поверхні зразків наведені на рисунку 4. В зразках виготовлених без пороутворювача (рис. 4а) здебільшого видно витягнуті пори розміром <1 мкм, а також 1-3 мкм. Можна зробити висновок, що ці діпазони розмірів характерні саме особливостями спікання

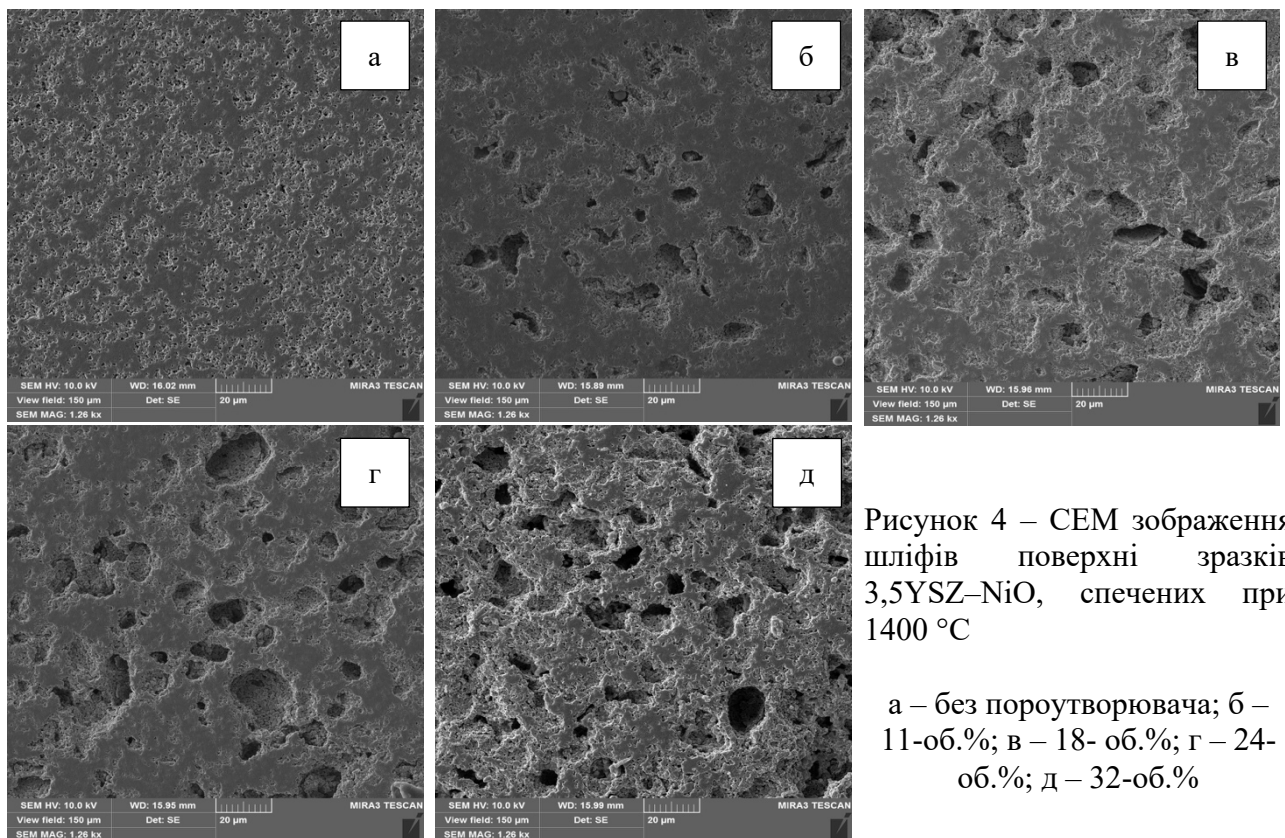
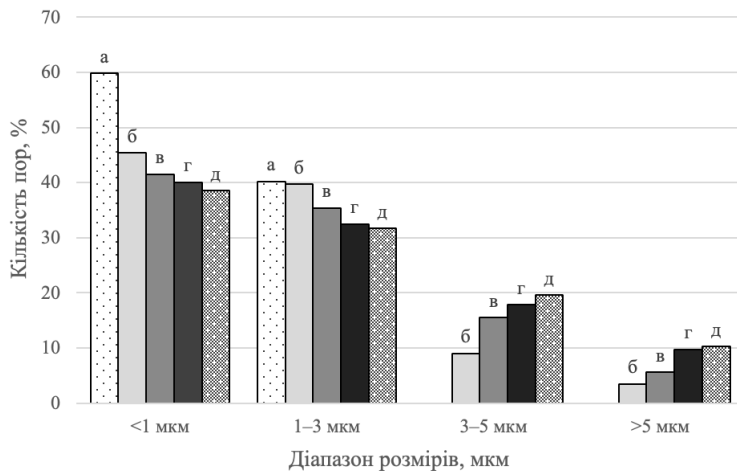


Рисунок 4 – SEM зображення шліфів поверхні зразків 3,5YSZ–NiO, спечених при 1400 °C

а – без пороутворювача; б – 11-об.%; в – 18- об.%; г – 24- об.%; д – 32-об.%

Дослідження розподілу пор за розмірами (рис. 5) показало, що у зразках без пороутворювача переважна більшість (59%) – це пори <1 мкм, решта це 1-3 мкм. В зразках з вихідним вмістом 11-об.% пороутворювача (рис. 4б) вже чітко видніються сферичні та овальні пори розміром 3-5 мкм (~9%), а також >5 мкм (~3%). При подальшому збільшенні вихідного вмісту пороутворювача зі знімків (рис. 4 в, г, д) чітко видно тенденцію по збільшенню кількості пор розмірами 3-5 та >5 мкм, які за формою співпадають з використовуваним сферичним пороутворювачем (рис. 1е).



а – без пороутворювача; б – 11-об.%; в – 18- об.%; г – 24- об.%; д – 32-об.%

Рисунок 5 - Гістограма розподілу пор за розмірами зразків 3,5YSZ–NiO, спечених при 1400 °C, із різним вмістом пороутворювача

ZrO₂, утвореного відновленням нікелю композиту NiO–ZrO₂ у H₂ при 800 °C протягом 2 год.

Видно, що частинки Ni є пустотілими, губчастими і мають розвинену поверхню, та характерні наявністю мезопор розміром ~25-40 нм.

Структуру зламів невідновлених зразків анодів-підкладок наведено на рис. 7. В зразках, виготовлених без додавання пороутворювача (рис. 7 а) наявні відносно плоскі ділянки, які можуть свідчити про змішаний механізм руйнування відколом по тілу зерна, а також міжзеренним.

Як і у випадку аналізу поверхні зразків, у структурі зламів композитів виготовлених з додаванням пороутворювача спостерігається вже більше великих пор. Відзначається, що в зламах зразків з вихідним вмістом 11-об.% (рис. 7 б) пороутворювача також ще спостерігається змішаний мікромеханізм

руйнування, хоча кількість плоских фасеток вже менша. У структурі зламів анодів з 18-, 24-, та 32-об.% цих щільних ділянок вже немає (рис. 7 в,г,д), тобто відбувається механізм руйнування по межах зерен. Окремі пори, ідентичні за розміром частинкам вихідного крохмалю, рівномірно вкривають всю поверхню зламу (рис. 7, в,г,д). Наявність рівномірно розподілених дрібних та крупних пор у зламах зразків з використанням пороутворювача свідчить про однорідність структури в об'ємі, а не лише на їх поверхні.

Слід відмітити, що ці склади демонструють комбінацію дрібних та крупних пор, рівномірно розташованих в структурі, що є однією з важливих вимог для забезпечення ефективного транспортування палива до місць реакції, та відведення продуктів реакції назовні.

Як відомо, щільні зерна оксиду нікелю під час відновлення у водні перетворюються у металеву губку, що зовсім не сприяє збільшенню кількості закритих пор. На рис. 6 наведено зображення шліфа кермету Ni–

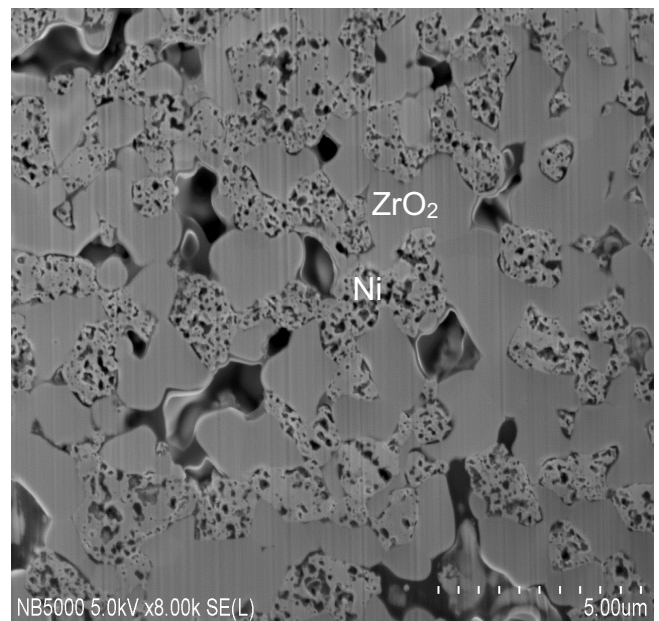
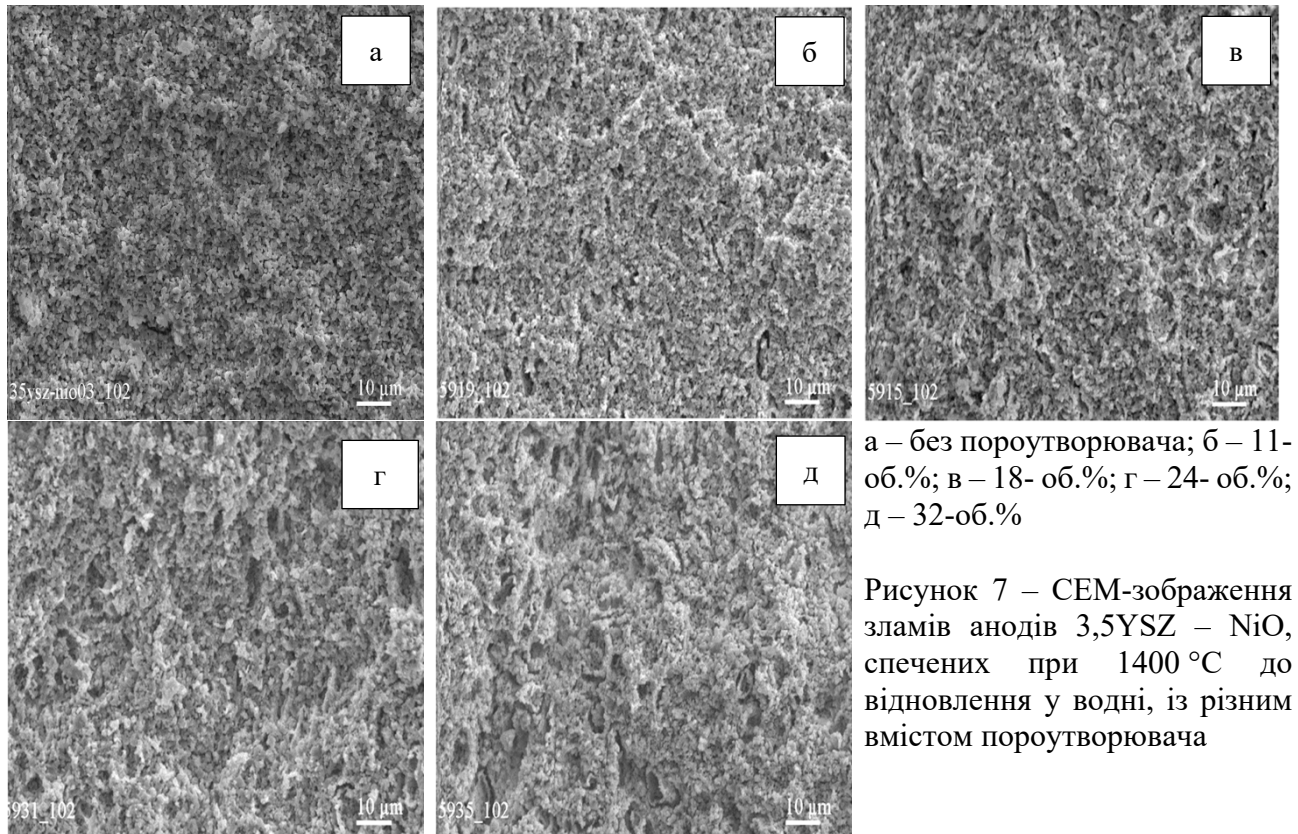


Рисунок 6 – СЕМ зображення шліфа композиту ZrO₂ – NiO, відновленого у водні при 800 °C протягом 2 год



Таким чином, в структурі розроблених анодів-підкладок можна умовно розрізнити 3 типи пор: пори, що утворились в результаті спікання порошків ZrO_2 та NiO (переважно <1 та $1-3$ мкм); пори, що утворились в результаті вигорання пороутворювача ($5-20$ мкм); та пори що утворились в результаті перетворення NiO в металевий Ni (здебільшого мезопори $\sim 25-40$ нм). В залежності від їх кількості, розмірів та розподілу в структурі вони по різному будуть впливати на механічну міцність та електричну провідність.

Міцність анодів з різним вмістом пороутворювача досліджено після спікання при $1400^\circ C$ та після відновлення нікелю воднем при $800^\circ C$. Результати вивчення міцності анодів залежно від їхньої загальної пористості наведено на рис. 8.

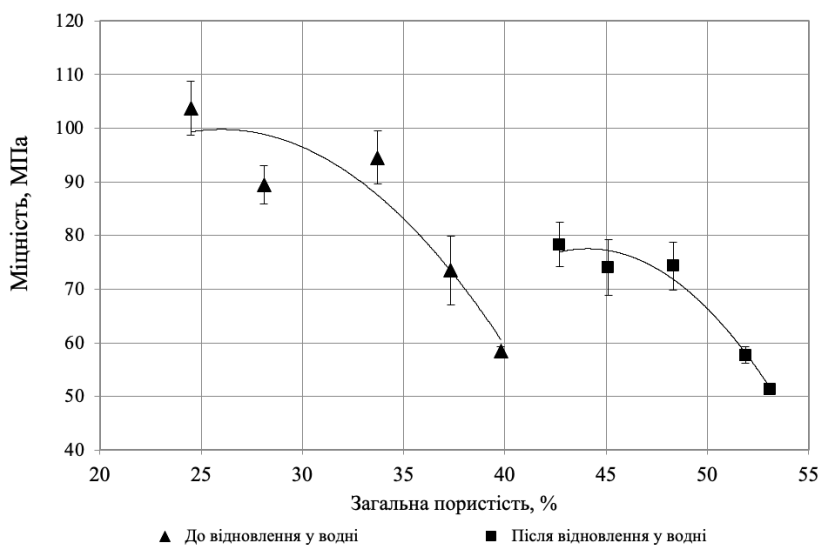


Рисунок 8 – Залежність міцності анодів-підкладок 3,5YSZ–NiO, спечених при $1400^\circ C$ у повітрі, до і після відновлення у водні при $800^\circ C$ протягом 2 год від загальної пористості

Видно, що міцність зразків до і після відновлення зменшується при збільшенні вихідного вмісту пороутворювача який обумовлює рівень кінцевої пористості (рис. 2).

Так, зразки виготовлені без пороутворювача до відновлення у водні мають міцність 103 МПа при пористості 24,5 %.

Проте, відмічається що залежність міцності розроблених композитів 3,5YSZ-NiO від їх пористості відрізняється від типових залежностей, а саме – ступеневої, запропонованої М. Бальшиним, та експоненційної, запропонованої Є. Ришкевичем. Зазначимо, що не відновлені аноди, які мали 18-об.% пороутворювача (33,7% загальної пористості), демонструють певне збільшення міцності — 95 МПа. Цікаво, що ця група зразків і після відновлення зберігає таку тенденцію (74,3 МПа). Імовірно, певний вміст пор та їх розподіл за розміром у структурі композитів може покращувати міцність анодів через запобігання поширенню тріщин при руйнуванні. Відповідно до літератури, міцність композитів виготовлених з використанням пороутворювача скоріше описується S-подібною кривою, в якій область переходу залежить від розміру та розподілу пор.

В нашому випадку схожі залежності демонструють композит 3,5YSZ-NiO, та його кермет 3,5YSZ-Ni, утворений після відновлення у водні. Але, для більш точного порівняння з літературними залежностями дане питання потребує подальших досліджень в інших діапазонах пористості.

Для всіх складів анодів міцність після відновлення NiO знижується на 15–20%, що пояснюється збільшенням пористості анодів-підкладок після відновлення NiO та можливим послабленням контактів між частинками при зменшенні об'єму нікелевої фази.

Зміна пористості анодів позначається не лише на їхній міцності, але й, безумовно, на електричній провідності після відновлення нікелю (рис. 9).

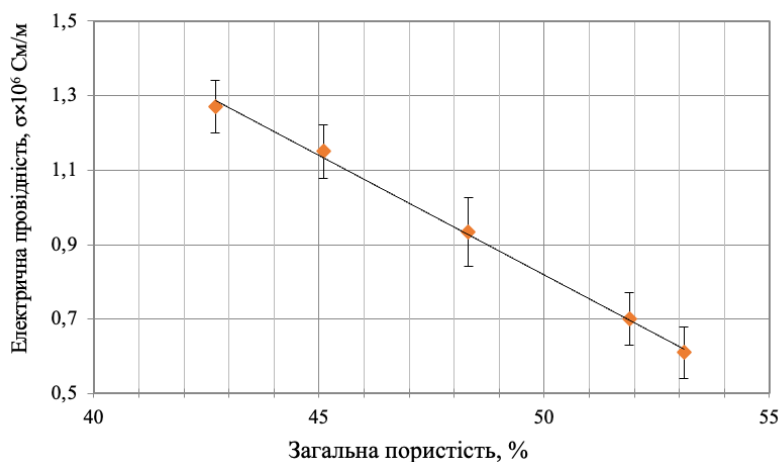


Рисунок 9 – Залежність електричної провідності анодів 3,5YSZ-Ni, спечених при 1400 °С у повітрі, після відновлення у водні при 800 °С протягом 2 год від загальної пористості

провідність аноду на 10–20%. Так, аноди-підкладки з вихідним вмістом пороутворювача 32-об.% і з кінцевою пористістю 53,1% демонструють подвійне зниження електричної провідності ($0,61 \cdot 10^6$ См/м), порівняно зі зразками виготовленими без пороутворювача.

Властивості відновлених анодів-підкладок з різною кількістю пороутворювача, їхній склад, значення загальної пористості, міцності та електричної провідності наведено в табл. 1.

Видно, що зі збільшенням пористості в анодах-підкладах їх електропровідність зменшується лінійно. Максимальне значення електропровідності $1,27 \cdot 10^6$ См/м продемонстрували аноди-підкладки виготовлені без пороутворювача. Якщо значення електропровідності цих анодів прийняти за 100%, то кожне подальше збільшення вихідного вмісту пороутворювача (11-, 18-, 24-, 32-об.%) зменшує електричну

Таблиця 1 – Властивості анодів 3,5YSZ – NiO після відновлення у водні при 800 °С протягом 2год

Вихідний вміст пороутворювача, % (об.)	Пористість, %		Міцність, МПа	Електрична провідність, См/м
	загальна	відкрита		
Без пороутворювача	42,7	39,5	78,3	$1,27 \cdot 10^6$
11	44,5	40,5	74	$1,15 \cdot 10^6$
18	47,1	43,3	74,3	$0,93 \cdot 10^6$
24	49,9	46,1	57,7	$0,7 \cdot 10^6$
32	53,1	50,3	51,3	$0,61 \cdot 10^6$

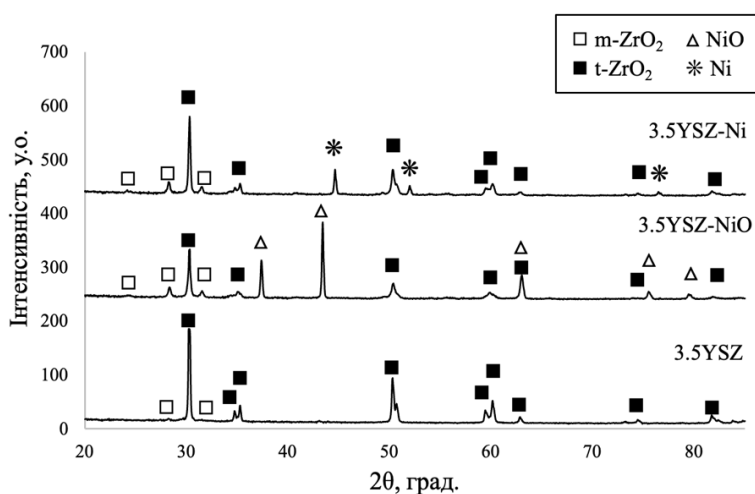
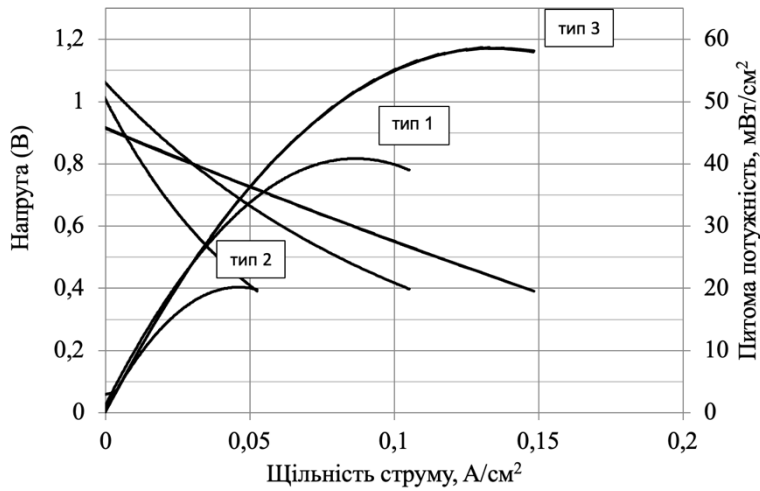


Рисунок 10 – Фрагменти дифрактограм зразків спечених при температурі 1400 °С

Результати рентгенофазового аналізу зразків наведено на рисунку 10. Видно, що керамічні зразки виготовлені з 3,5YSZ демонструють тетрагональну фазу ZrO_2 , з домішками моноклінної. Встановлено, що в процесі спікання композиційних зразків 3,5YSZ-NiO при температурі 1400 °С, а також після їх відновлення у водні при 800 °С (перетворенні в кермет 3,5YSZ-Ni) не утворюється нових фаз. У фазовому складі відзначається наявність виразних піків NiO у зразках до відновлення, та Ni після відновлення. Відсутність слідів оксиду нікелю в керметах також підтверджує повне відновлення Ni.

У четвертому розділі представлено результати дослідження впливу керамічної складової аноду на розширення його реакційної зони, та електричні властивості керамічної паливної комірки.

При виготовленні анодів керамічних паливних комірок використовували два схожих за морфологією, але різних за фазовим складом порошки. КПК типу 1 виготовлена на основі аноду з 3.5YSZ, котрий забезпечує високу міцність КПК, але має нижчу іонну провідність в порівнянні з 8YSZ та 10Sc1CeSZ. Тобто, іони кисню з електроліту не можуть проходити в глиб аноду і тим самим в такому аноді реакційна зона буде обмежуватись лише тонкою межею контакту електроліту з анодом. У випадку КПК типу 2 в аноді використовували цирконієво-керамічна складову з високою іонною провідністю (10Sc1CeSZ), яка має поширювати реакційну зону в середину аноду. Метою такого порівняння електричних властивостей КПК є оцінка впливу складу аноду на ефективність роботи всієї паливної комірки.



тип 1 – анод NiO-3.5YSZ/електроліт 8YSZ/катод LSM-8YSZ;
 тип 2 – анод NiO-10Sc1CeSZ/електроліт 8YSZ/катод LSM-8YSZ;
 тип 3 – анод NiO-10Sc1CeSZ/електроліт 10Sc1CeSZ/GDC/ катод LSM-8YSZ

Рисунок 11 – Електричні властивості КПК різних типів

На рисунку 11 наведено вольт-амперна характеристика розроблених КПК. Показано, що при 800°C, КПК типу 1 демонструє електричну потужність $29.5 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ при 0,7 В і максимальне значення потужності $40.6 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$, а для КПК типу 2 відповідні значення потужності дорівнюють 20.2 і $14.4 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$, відповідно. КПК тип 1 показує питому потужність в два рази вище, ніж у типі 2. Це доволі не очікуваний результат, тому що КПК типу 2 з анодом, який забезпечує більшу реакційну зону, не мав би демонструвати нижчі

показники ефективності роботи у порівнянні з КПК типу 1. При перевірці на відтворюваність були отримані аналогічні дані і з іншими КПК типу 1 і типу 2.

Після випробувань КПК була досліджена їхня структура, яка наведена на рисунку 12. Через те що, КПК типу 1 і 2 виготовлені на основі схожих за фізичними властивостями порошків і однаковими методами, то і їхні мікроструктури по суті однакові, як можна побачити на рисунку 12. Шар електроліту є щільним, всі дрібні пори закриті і не являють собою наскрізних каналів пор. Відсутність тріщин вздовж межі електроліт/електроди вказує на хорошу адгезію між електродами і електролітом та сумісність коефіцієнтів теплового розширення, складові КПК спікаються разом дуже добре.

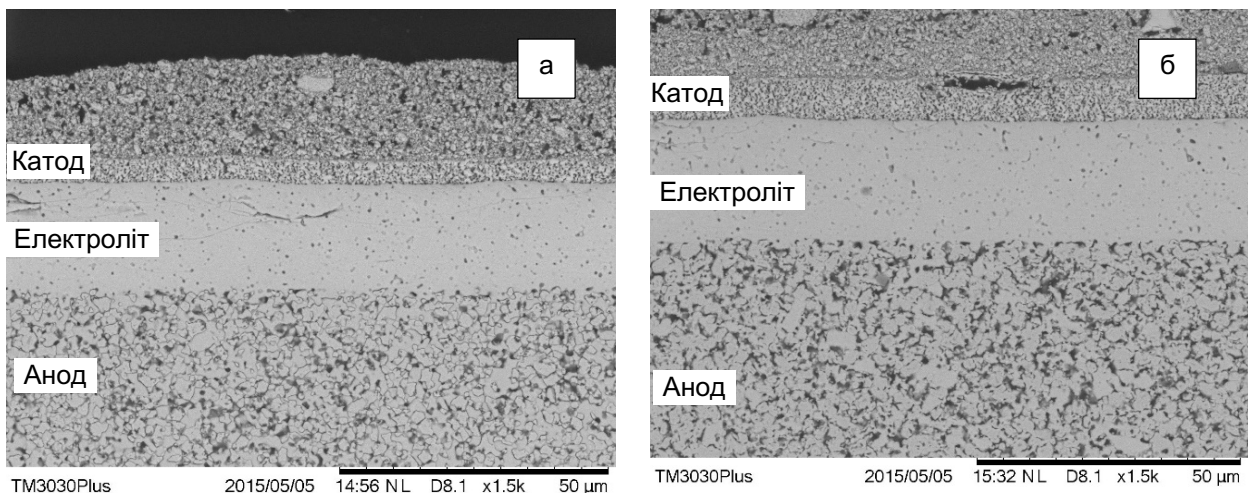


Рисунок 12 – СЕМ зображення поперечних шліфів КПК типу 1 (а) та 2 (б)

Однаковий метод синтезу вихідних порошків 10Sc1CeSZ та 3,5YSZ забезпечує їм схожі вихідні властивості (розмір первинних частинок, агломерація, питома поверхня), які при однаковому методі виготовлення анодів забезпечують їм схожу структуру. Структура анодів з різною керамічною складовою є майже однакою і загальне її зображення наведено на рисунку 13а. Видно, що розподіл пор та нікелевої і

цирконієвої фаз в анодах є рівномірним, що демонструє рисунок 13а та 13б. Тобто суттєвих структурних відмінностей в анодах КПК типу 1 та типу 2, які б істотно впливали б на таку різницю в електричних властивостей, не виявлено.

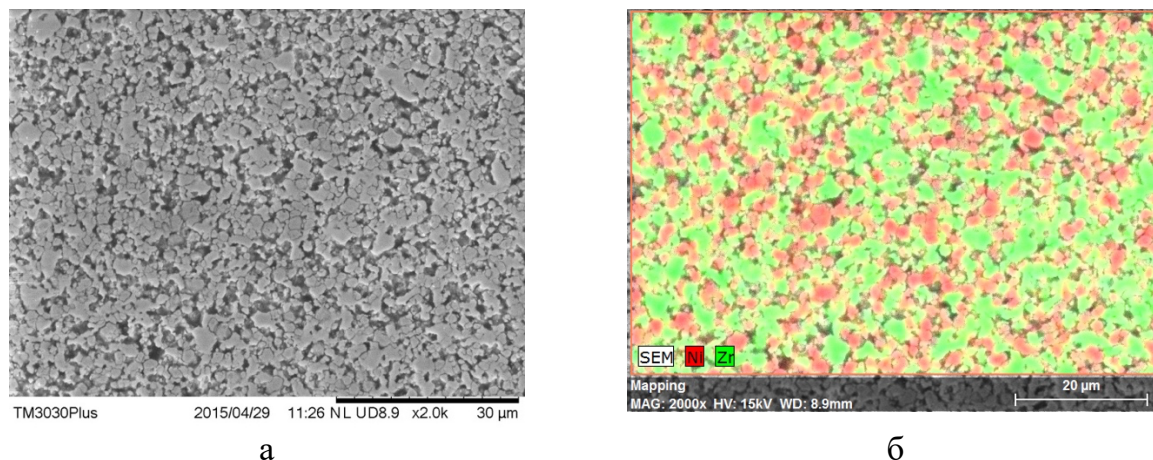


Рисунок 13 – СЕМ зображення поперечного шліфа спеченої анодної підкладки – а; та EDX розподіл елементного складу – б: цирконієва (зелений колір) і нікелева (червоний колір) фази.

Наступною можливою причиною такої різниці в отриманих властивостей КПК типу 1 та типу 2 є міграція стабілізуючого елементу (Y) між електролітом 8YSZ та анодною керамічною складовою 3.5YSZ, яка лише частково стабілізована. Інтерфейс електроліт/анод напівкомірок після спікання були вивчені за допомогою EDX (енергодисперсійний аналіз), які наведено на рисунку 14. Видно, що вміст ітрію на межі анод/електроліт змінюється стрибкоподібно, що свідчить про відсутність суттєвих змін у складі електроліту.

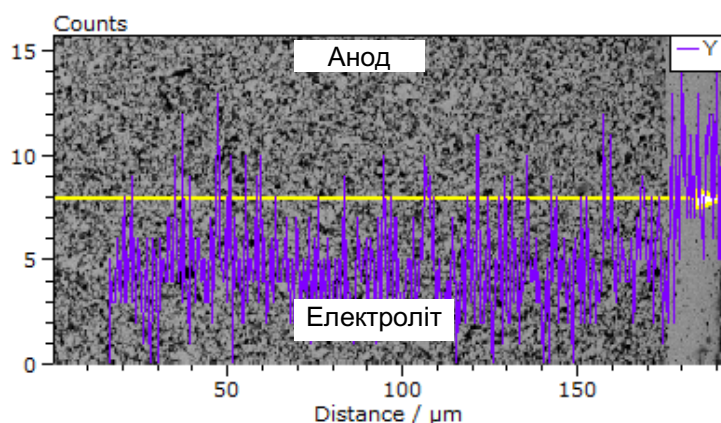


Рисунок 14 – Інтенсивність відгуку ітрієвої фази при дослідженні межі анод/електроліт на шліфі напівкомірки типу 1 за допомогою EDX

Аналіз мап розподілу хімічних елементів Ni, Y та Zr, отримані за допомогою EDX, були видні чіткі відмінності в інтенсивності кольору відповідних елементів в аноді та електроліті. Цей результат підтримує припущення про те, що суттєвих міжфазних реакцій не відбулося між складовими аноду Ni-3.5YSZ і електроліту 8YSZ в процесі спільного спікання при 1400 °C. Важливим інструментом дослідження електричних властивостей КПК та її складових

(електродів, електроліту) є метод імпедансної спектроскопії (IC). IC дозволяє оцінити вклад кожної зі складових КПК в її загальні електричні властивості та виявити який зі складових необхідно вдосконалювати. Параметри моделей для КПК типу 1 та 2 зведені в таблиці 2.

Було встановлено, що опір, який відображає взаємодію аноду з електролітом в процесах переносу заряду (іонів кисню) для КПК типу 2 має вище значення у порівнянні з КПК типу 1. Фактично, це свідчить про несумісність аноду Ni-10Sc1CeSZ з електролітом 8YSZ. В літературі було знайдено інформацію, яка свідчить що оксид

церію, на основі якого виготовляють катодний бар'єрний шар, може отруювати електроліт 8YSZ при сумісному спіканні при температурі вище 1400°C.

Таблиця 2 – Параметри моделі спектру імпедансу для КПК різних типів.

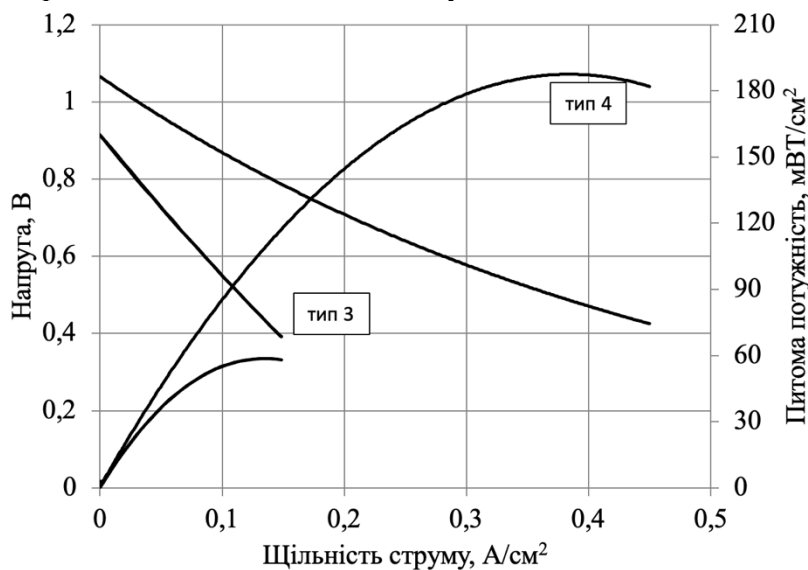
Параметр	Тип 1	Тип 2	Тип 3
$R_0, \Omega \cdot \text{cm}^2$	2.27	1.1	0.37
$R_1, \Omega \cdot \text{cm}^2$	1.96	3.9	0.32
CPE1-T	10^{-5}	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$
$R_2, \Omega \cdot \text{cm}^2$	1.6	2	0.69
CPE2-T	$8 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$7.9 \cdot 10^{-1}$
$ Z , \Omega \cdot \text{cm}^2$	5.6	6	1.2

Керамічна складова аноду 10Sc1CeSZ містить один молярний відсоток оксиду церію. Ймовірно цього достатньо для отруєння контакту аноду з електролітом. Іншою причиною, яка призводить до деградації електричної провідності $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$

системи є процес реорганізації (перебудови) і формування мікродоменів в процесі тривалого відпалу при низьких температурах. В нашому випадку, при виготовленні КПК зразків анод та електроліт проходять декілька етапів спікання пов'язаних з нанесенням інших складових паливної комірки та їхнім спіканням. Так, наприклад, анод має пройти три етапи спікання – попереднє своє спікання (1200 °C), спікання електроліту (1400 °C) та спікання катоду (1100 °C). Велика різниця у значеннях R_1 (табл. 2) також може бути пояснена обмеженням зони реакції окислення палива. Практично 10Sc1CeSZ суттєво не покращує характеристики анода. Можна припустити, що реакція окислення палива відбувається лише близько до (або безпосередньо в) межі поділу анод/електроліт, а високопровідна керамічна складова 10Sc1CeSZ не забезпечує її поширення в глиб анода.

Заради підтвердження або спростування несумісності аноду Ni-10Sc1CeSZ з електролітом 8YSZ було розроблено КПК типу 3, в якому анод і електроліт були виготовлені з використанням 10Sc1CeSZ порошку. Електричні властивості КПК типу 3 досліджувались за однаковими умовами.

З рисунку 11 видно, що КПК типу 3 продемонструвала значення питомої потужності 40 мВт·см⁻² при напрузі 0,7 В та максимальну потужність – 58.6 мВт·см⁻². Отримані показники КПК типу 3 вище на 30% ніж відповідні значення у КПК типу 1.



тип 3 – анод NiO-10Sc1CeSZ/електроліт 10Sc1CeSZ/GDC/катод LSM-8YSZ;

тип 4 – анод NiO-8YSZ/електроліт 8YSZ/катод LSM-8YSZ

Рисунок 15 – Електричні властивості КПК різних типів

10Sc1CeSZ-Ni набагато краще працює в парі з електролітом 10Sc1CeSZ. Це підтримує

Опір R для КПК типу 3, який відображає властивості аноду, також має набагато нижче значення у порівнянні з КПК типу 1 і типу 2. Треба зауважити, що для КПК типу 3 використовувались анодні підкладки тієї ж партії, що і для КПК типу 2. Тобто анодні підкладки в КПК типу 3 та 2 однакові за своєю структурою і складом. Однакова анодна підкладка 10Sc1CeSZ-Ni демонструє в КПК типу 3 електричний опір в десять разів менший ніж у КПК типу 2. Отже анод

припущення про несумісність аноду 10Sc1CeSZ-Ni з електролітом 8YSZ.

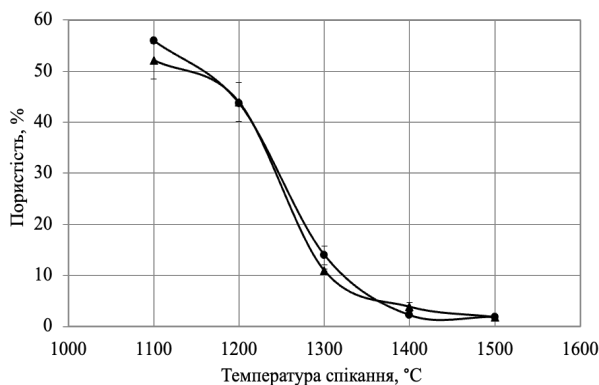
КПК типу 3 було порівняно із комерційною КПК (тип 4) зі складом: анод Ni-8YSZ, електроліт 8YSZ, катод LSM-8YSZ. З рисунку 15 видно, що за однакових умов випробування комерційна КПК демонструє максимальну потужність $189 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$, що є втричі вищим, ніж показники паливної комірки із скандієвим електролітом та анодом. Такі високі значення для комерційної КПК, імовірно, можливо пояснити низькими поляризаційними втратами. В нашому випадку усі аноди в розроблених КПК були виготовлені однобічним пресуванням механічної суміші порошків. В той час як комерційна, як відзначається виробником, була виготовлена методом стрічкового лиття. Отримані результати показують важливість оптимізації структури і як результат складових КПК, зокрема через вдосконалення існуючих матеріалів.

У **п'ятому розділі** представлено результати дослідження закономірностей формування структури і властивостей керамічних електролітів, виготовлених з розробленого порошку 8YSZ, та його комерційного аналогу від компанії Tosoh (Японія).

Відомо, що Україна посідає третє місце в світі за величиною природних копалин піску циркону, який є сировиною для виготовлення порошку діоксиду цирконію. Фактично, даний розділ є апробацією розробленого порошку 8YSZ-1 та порівняння його з комерційним аналогом 8YSZ-2 (Tosoh, Японія). Це є передумовою створення високотехнологічного продукту – українського цирконієвого порошку, що дозволить Україні не лише бути постачальником сировини, а і в перспективі зайняти свою нішу в галузі виробництва порошку.

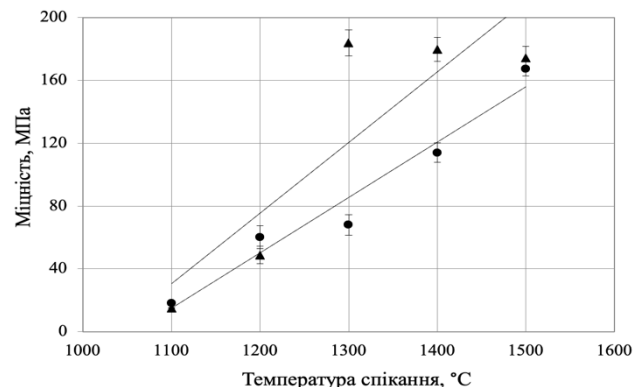
Керамічні електроліти виготовляли за методикою, що і у попередніх розділах. Зміну структури зразків забезпечували зміною температури спікання (1100, 1200, 1300, 1400 та 1500 °C).

Було побудовано залежність пористості електролітів від температури спікання (рис. 16). Встановлено, що загальна пористість зразків, спечених в інтервалі температур від 1100 до 1500 °C зменшувалась з 52% (8YSZ-1) та 56% (8YSZ-2) до 2% в обох випадках.



▲ – 8YSZ-1; ● – 8YSZ-2

Рисунок 16 – Залежність пористості електролітів 8YSZ від температури спікання



▲ – 8YSZ-1; ● – 8YSZ-2

Рисунок 17 – Залежність міцності електролітів 8YSZ від температури спікання

Щодо механічної міцності (рис. 17), то для керамічних електролітів з розробленого порошку вона мала максимум (184 МПа) в зразках, спечених при 1300 °C. Значення міцності при температурі спікання 1400 та 1500 °C складають 181 та 174 МПа, відповідно. Така поведінка для даної кераміки, імовірно, пов'язана з ростом зерна, що відбувається при збільшенні температури спікання. У випадку кераміки 8YSZ-2, то міцність зразків спечених в інтервалі температур спікання 1100–1500°C

збільшувалась лінійно з 18 до 167 МПа.

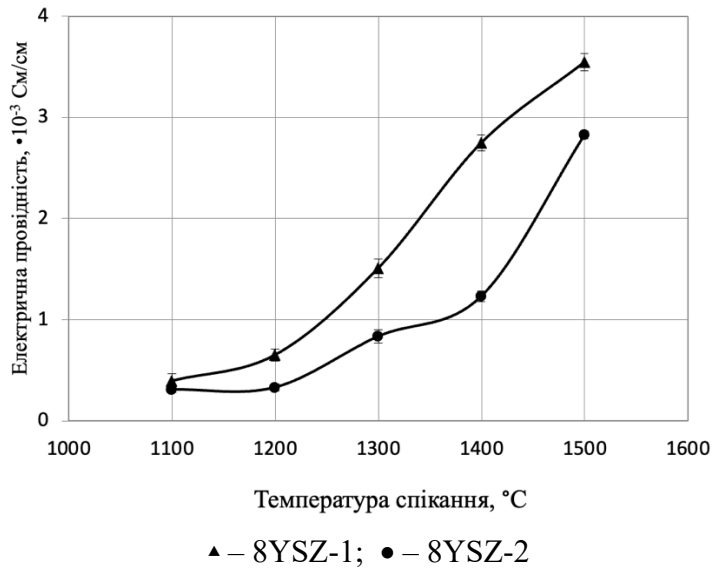
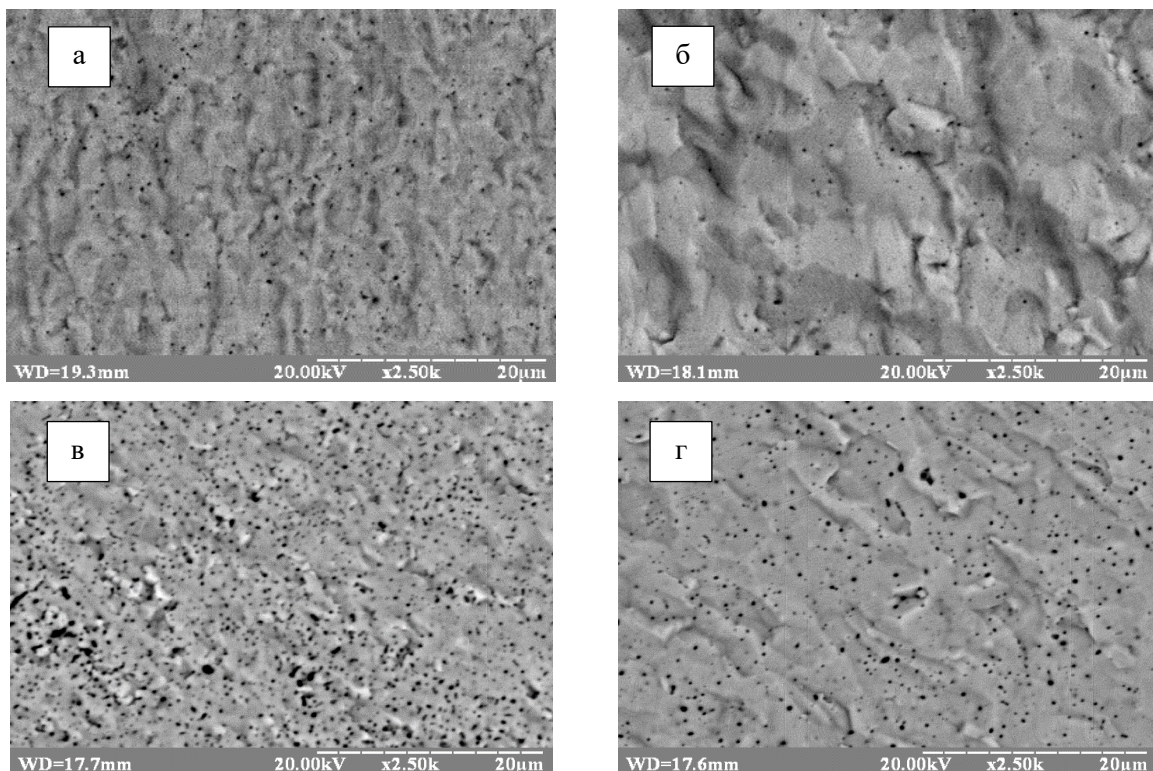


Рисунок 18 – Залежність іонної провідності зразків 8YSZ від температури спікання

Залежність іонної провідності від температури спікання електролітів 8YSZ наведено на рисунку 18. Видно, що за однакових умов виготовлення провідність зразків з кераміки 8YSZ-1 більша, ніж з 8YSZ-2.

При 1400°C іонна провідність кераміки 8YSZ-1 становила $2,75 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$, а 8YSZ-2 – лише $1,23 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$. З подальшим ростом температури спікання до 1500°C зберігається така ж тенденція, хоча різниця в її значеннях вже дещо менша ($\sim 25\%$).

На рис. 19 представлено дані SEM зображень зламів керамічних зразків 8YSZ-1(а,б) та 8YSZ-2 (в,г). Різниця структур зразків різних типів очевидна, але вони мають майже однакову пористість. Тим не менше, зразки з розробленого порошку забезпечують вищі значення міцності і електричну провідність, у порівнянні зі зразками з порошку Tosoh. Це можна пояснити тим, що в зразках з порошку 8YSZ-2 структура, імовірно, має слабші контакти між спеченими агломератами за рахунок наявності в них більших за розміром пор (рис.19 в,г).



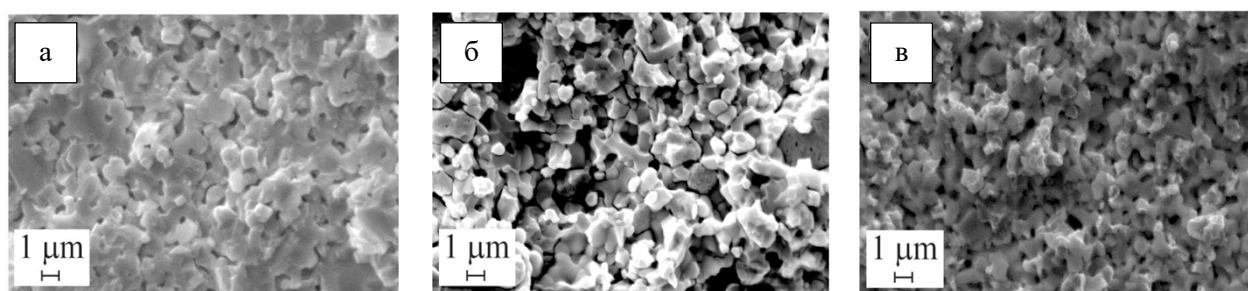
а, б – електроліти 8YSZ-1 спечені при температурі 1400 та 1500°C , відповідно;
в, г – електроліти 8YSZ-2 спечені при температурі 1400 та 1500°C , відповідно

Рисунок 19 – SEM – зображення керамічних електролітів 8YSZ

У шостому розділі представлено результати відпрацювання методики стрічкового лиття для виготовлення КПК на основі розробленого порошку 8YSZ.

Встановлені оптимальний склад суспензії та параметри лиття, що дозволяють отримати бездефектні стрічки аноду 8YSZ-NiO та електроліту 8YSZ на основі розробленого порошку. Як полімер-зв'язку використовували полівінілбутираль, в якості пластифікатора – дибутилфталат, розчинники – ізопропиловий спирт та 1-п-бутанол. Параметри для лиття стрічок аноду: швидкість руху носія 0,11 м/хв, висота зазору філь'єри 1500 мкм що відповідає градієнту зрізу $1,222 \text{ с}^{-1}$. Параметри для лиття стрічок електроліту та функціонального шару швидкість руху носія 0,55 м/хв, висота зазору філь'єри 400 мкм що відповідає градієнту зрізу $22,92 \text{ с}^{-1}$. Показані типові дефекти, які виникали при відпрацюванні, та шляхи їх уникнення. Наведені дані щодо поєднання виготовлених стрічок між собою, а також параметри їх сумісного спікання.

Досліджено структуру анодів 8YSZ-NiO виготовлених методом стрічкового лиття, до та після їх відновлення.



а – до відновлення; б – після відновлення у H_2 ; в – після відновлення у $\text{Ar}-5\%\text{H}_2$

Рисунок 20 – СЕМ зображення зламів анодів 8YSZ-NiO, виготовлених методом стрічкового лиття

Видно, що у вихідному стані (рис. 20а) зразкам характерний відкольний механізм руйнування по тілу зерна, що свідчить про його високу міцність. Значення міцності анодів виготовлених стрічковим литтям було порівняно з композитами, виготовленими традиційним методом пресування суміші порошків 8YSZ та NiO (табл.3).

Технологія виготовлення	Міцність матеріалу, МПа		
	вихідний	відновлення у H_2	відновлення у $\text{Ar}-5\%\text{H}_2$
Пресування суміші порошків	120	58	101
Стрічкове лиття	196	40	158

Так, аноди 8YSZ-NiO у вихідному стані демонструють значення міцності на рівні 196 МПа, що є вищим ніж для кераміки виготовленої традиційним методом (120 МПа).

Після витримки у водні оксид нікелю повністю відновляється до металевого

нікелю, видно рівномірний розподіл пор у структурі зламу (рис. 20 б). Після відновлення у суміші $\text{Ar}-5\%\text{H}_2$ структура зламу характерна для змішаного (крихко-в'язкого) мікромеханізму руйнування (рис. 20 в) за відсутності вторинних міжзеренних тріщин, які зафіксували для кермету, відновленого у чистому водні. В результаті міцність цього матеріалу зменшилася лише на 19% порівняно з вихідним. Тут слід зауважити, що за визначеними фізико-механічними характеристиками матеріал, одержаний стрічковим литтям, у вихідному стані та після відновлення у суміші $\text{Ar}-5\%\text{H}_2$, за рахунок більш однорідної структури з дрібнішим зерном, переважає отриманий традиційним методом пресування та спікання суміші порошків.

Було досліджено значення іонної провідності електролітів різної товщини (табл. 4). Таблиця 4 – Іонна провідність електролітів 8YSZ виготовлених методом стрічкового лиття

Товщина електроліту, мкм	Іонна провідність при 600 °С См/см
80	$8,5 \cdot 10^{-3}$
167	$7,1 \cdot 10^{-3}$
252	$6,5 \cdot 10^{-3}$
320	$5,8 \cdot 10^{-3}$

Показано, що іонна провідність в значній мірі залежить від товщини електроліту. Збільшення товщини з 80 до 320 мкм призводить до падіння в провідності на 30%.

Для виготовлення КПК стрічки аноду 8YSZ-NiO та електроліту 8YSZ були поєднані між собою у напівкомірку, з послідуємим сумісним спіканням при 1400 °С. Катод 8YSZ-LSM було нанесено методом трафаретного

друку, з послідуємим спіканням при 1100 °С. Виготовлену КПК показано на рисунку 21.

Розроблену КПК та її комерційний аналог (анод 8YSZ-NiO, електроліт 8YSZ, катод 8YSZ-LSM) було випробувано за допомогою стану для вимірювання електричних властивостей паливних комірок ("Scribner Teledyne Medusa RD 890CL", США) за однакових умов. Умови випробування: температура 800 °С, на анод і катод зі швидкістю 90 мл · хв⁻¹ подавали відповідно, паливну суміш 5% H₂ – 95% Ar та повітря з кімнати. Відмічається, що комерційна КПК, це та сама що і раніше наводилась як тип 4 у розділі 4. Вольт-амперні характеристики випробуваних КПК наведено на рис. 22.

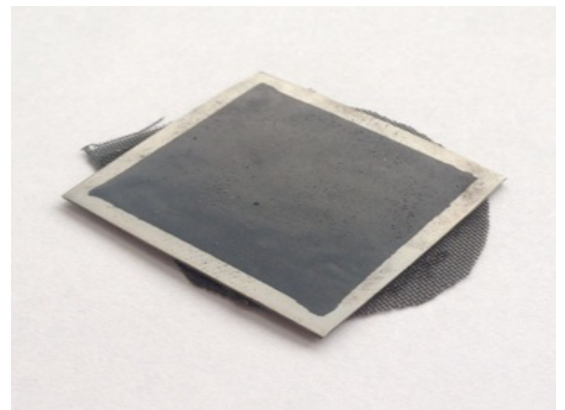
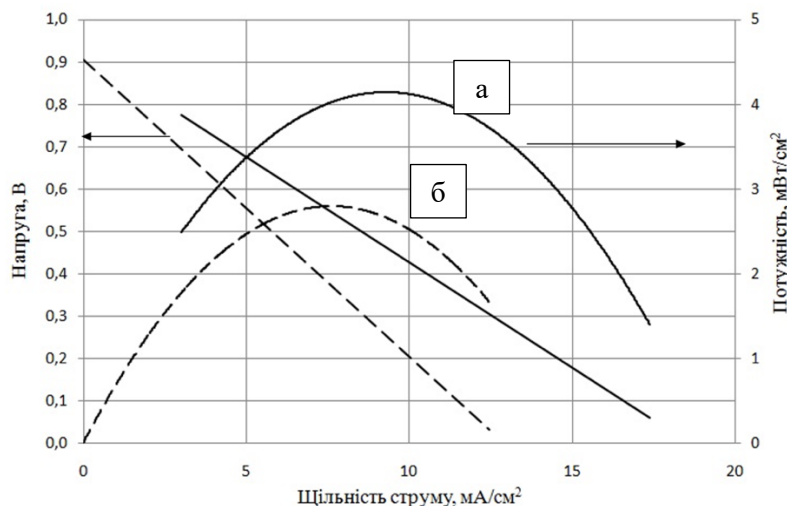


Рисунок 21 – Розроблена КПК



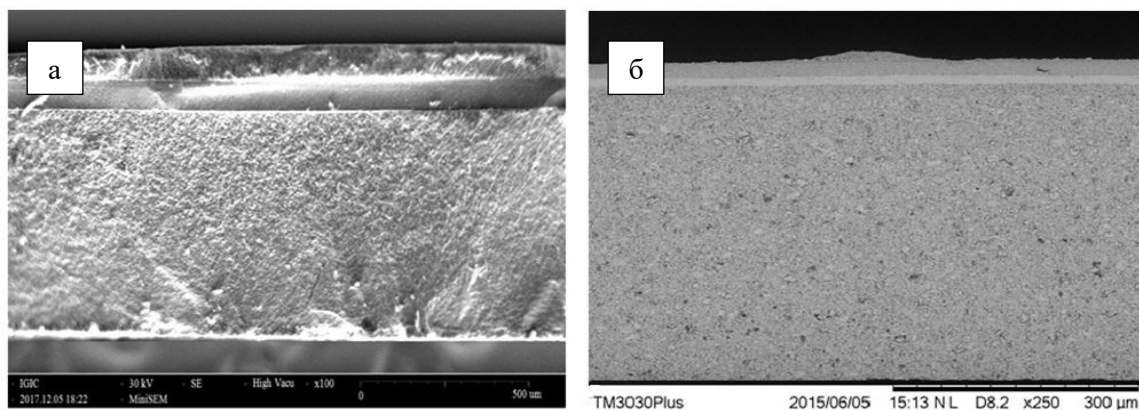
а – Розроблена КПК; б – комерційна КПК

Рисунок 22 – Вольт-амперні характеристики випробуваних КПК

При порівнянні електричних властивостей випробуваних паливних комірок, було встановлено, що розроблена КПК мала майже на 50% вищі характеристики, ніж комерційна. Так, за однакових умов випробування максимальна електрична потужність для розробленої КПК складала 4.2 мВт/см², в той час як її комерційний аналог – лише 2.8 мВт/см². Отримані

результати, імовірно, можуть бути пояснені кращим контактом між анодом та електролітом, утвореним в результаті їх спільного спікання, а також імовірно вищою іонною провідністю електроліту за рахунок використовуваного розробленого порошку 8YSZ, що свідчить про перспективність його подальшого використання. На рис. 23

наведено структури зламів досліджених комірок. З рисунків видно, що обидві паливні комірки не мають ні відшарувань між своїми складовими, ні видимих інших макроскопічних внутрішніх дефектів.



а – розроблена КПК; б – комерційна КПК

Рисунок 23 – СЕМ зображення КПК

Відмічається, що розроблена КПК мала такі товщини її складових: анод ~ 700 мкм; електроліт ~ 55 мкм та катод ~ 70 мкм. Комерційна комірка була значно тоншою, а саме: 400, 15 та 20 мкм для аноду, електроліту та катоду, відповідно, що потенційно могло би сприяти її кращим електрохімічним властивостям.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішена актуальна науково-технічна задача по встановленню закономірностей формування структури і властивостей нікель-цирконієвого композиційного аноду керамічної паливної комірки. Отриманні нові знання щодо впливу різних передових технологічних підходів на формування структури композиційних анодів, що дозволили підвищити ефективність роботи КПК в цілому:

1. Розроблено композиційний анод-підкладку Ni-3,5YSZ, котрий дозволяє зберегти необхідний, як для анодного електрода керамічної паливної комірки, рівень міцності за збільшеної пористості. Збільшення пористості забезпечували введенням гранульованого крохмалю у суміш порошків NiO і 3,5YSZ. Встановлено особливості структуроутворення композиту NiO-3,5YSZ у процесі його виготовлення (до та після відновлення у водні) та досліджено вплив пористості на міцність і електричну провідність. При вмісті пороутворювача 18-об. % в керметі Ni-3,5YSZ забезпечується відкрита пористість на рівні 43,3 %, а його міцність і електрична провідність становлять 74,3 МПа і $0,935 \cdot 10^6$ См/м, відповідно.

2. Проведено дослідження впливу керамічної складової аноду, виготовленої з порошків діоксиду цирконію з різними стабілізуючими добавками (3,5YSZ та 10Sc1CeSZ), але однаковими морфологічними параметрами, на електричні властивості керамічних паливних комірок. Так, КПК складу анод Ni-3,5YSZ/електроліт 8YSZ/катод LSM-8YSZ при 800 °C демонструє вищу питому електричну потужність на рівні 40,6 мВт/см², порівняно з КПК складу анод Ni-10Sc1CeSZ/електроліт 8YSZ/катод LSM-8YSZ, потужність якої складала 20,2 мВт/см². Така різниця в їхніх електричних властивостях пояснюється небажаними процесами дифузії, пов'язаними з міграцією церію під час спікання напівкомірки, а саме між анодом Ni-10Sc1CeSZ та електролітом 8YSZ. Дослідження електричного опору методом імпедансної спектроскопії також показали що зона електрохімічної реакції окиснення палива не поширюється всередині анода Ni-10Sc1CeSZ, і окиснення палива відбувається

безпосередньо на межі анод/електроліт. Порівняльне дослідження КПК складу Ni–10Sc1CeSZ/10Sc1CeSZ/LSCF–GDC із нанесеним бар’єрним катодним шаром GDC показує збільшення потужності до 58,6 мВт/см², що також підтверджує несумісність анода Ni–10Sc1CeSZ та електроліту 8YSZ.

3. Проведено порівняльне дослідження структури і властивостей керамічних зразків виготовлених з розробленого порошку 8YSZ, та його комерційного аналогу Tosoh, Японія. Встановлено, що за однакових умов виготовлення керамічні зразки з розробленого порошку демонструють вищі значення міцності та іонної провідності. Так, спечені при 1400 °C зразки з розробленого та комерційного порошків при загальній пористості 2 та 4 % демонструють міцність 181 та 114 МПа, і іонну провідність $2,75 \cdot 10^{-3}$ та $1,23 \cdot 10^{-3}$ См/см, відповідно. Таким чином розроблений порошок 8YSZ є перспективним для виготовлення КПК.

4. На основі розробленого порошку 8YSZ відпрацьовано методику стрічкового лиття для виготовлення складових КПК. Встановлено оптимальний склад суспензій та параметри її лиття, що дозволяють виготовляти бездефектні стрічки аноду і електроліту, та відпрацьовано методику поєднання їх між собою і режими спільного спікання. Встановлено, що аноди Ni-8YSZ виготовлені методом стрічкового лиття є більш перспективними для забезпечення функції носія КПК, ніж аноди виготовлені традиційним пресуванням та спіканням порошків, оскільки забезпечують вищу міцність (на 63% у вихідному, та на 57% після відновлення у суміші 5%Н₂-Ar). Розроблені КПК порівняно з її комерційним аналогом. За однакових умов випробування (800°C; повітря; паливна суміш 5%Н₂-Ar), розроблена КПК демонструє максимальну питому потужність на рівні 4,2 мВт/см², у той час як комерційна – лише 2,8 мВт/см². Таким чином, відпрацьована методика стрічкового лиття є перспективною і може бути використана як основа для подальшого опрацювання промислової технології виготовлення КПК.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації у виданнях, які індексуються у міжнародних наукометричних базах даних:

1. **I.O. Polishko**, Y.M. Brodnikovskiy, D.M. Brodnikovskiy, B.D. Vasylyv, V.Y. Podhurska, S.M. Shevchenko, V.I. Chedryk, Mariusz Andrzejczuk, O.D. Vasylyev. Effect of Porosity on Strength and Electrical Conductivity of NiO–3.5 YSZ Composite and Its Ni–3.5 YSZ Cermet // Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2017. – 56. – p. 293-304. <https://doi.org/10.1007/s11106-017-9897-1> (Особистий внесок здобувача: обробка літературних джерел, підготування суміші порошків, виготовлення зразків, аналіз отриманих експериментальних результатів, підготовка статті до друку).

2. **I. Polishko**, S. Ivanchenko, R. Horda, Y. Brodnikovskiy, N. Lysunenko, L. Kovalenko. Tape casted SOFC based on Ukrainian 8YSZ powder // Materials Today: Proceeding. - Vol. 6, Iss. P2 - 2019.- p. 236–241. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.100> (Особистий внесок здобувача: обробка літературних джерел, виготовлення та дослідження властивостей керамічних зразків та КПК, обговорення результатів, підготовка статті до друку).

3. B.D. Vasylyv, V.Ya. Podhurska, O.P. Ostash, **I.O. Polishko**, E.M. Brodnikovskiy, S.E. Ivanchenko & O.D. Vasylyev. Influence of the Working Media of Fuel Cells on the Structure and Physicomechanical Characteristics of Ceramics of the ZrO₂–Y₂O₃–NiO System // Materials Science. Vol. 56 - 2020. - p. 15-21. <https://doi.org/10.1007/s11003->

020-00391-4 (*Особистий внесок здобувача: виготовлення зразків, дослідження їх пористості структури, участь в обговоренні результатів*).

4. N.O. Lysunenko, Y.M. Brodnikovskiy, V.M. Mokiichuk, **I.O. Polishko**, D.M. Brodnikovskiy, V.I. Chedryk, O.D. Vasylyev. The Influence of Hydrogen Concentration in an Ar–H₂ Mixture on the Electrical Properties of Solid Oxide Fuel Cells // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. Volume 60, 2021. - p. 352–359. <https://doi.org/10.1007/s11106-021-00245-x> (*Особистий внесок здобувача: аналіз літературних джерел, участь в обговоренні результатів*).

5. Ye.M. Brodnikovskiy, V.Ya. Podhurska, N.O. Lysunenko, D.M. Brodnikovskiy, **I.O. Polishko**, A.A. Kyrysha, O.D. Vasylyev. The influence of the anode structure on the electrical properties of a solid oxide fuel cell // Materials Science. Vol. 59 (4) - 2024. - p. 443-450. <https://doi.org/10.1007/s11003-024-00796-5> (*Особистий внесок здобувача: аналіз літературних джерел, виготовлення зразків анодів, аналіз отриманих результатів*).

Публікації у інших іноземних наукових виданнях та фахових виданнях України:

6. **I.O. Полішко**, Є.М.Бродніковський, Д.М. Бродніковський, Б.Д.Василів, В.Я.Подгурська, О.Д.Васильєв. Вплив пористості на міцність 3,5YSZ-керамічного остову аноду паливної комірки // Электронная микроскопия и прочность материалов, 2017. –23. – С.116-123 (*Особистий внесок здобувача: обробка літературних джерел, підготовуння суміші порошків, виготовлення зразків, вимірювання їх пористості, обробка отриманих результатів, підготовка статті до друку*).

7. С.Е.Іванченко, **I.O. Полішко**, Д.І. Барановський, Є.М. Бродніковський, О.Д. Васильєв, А.В. Рагуля. Створення плівок анода та електроліту для водневих паливних комірок методом стрічкового лиття // Современные проблемы физического материаловедения. Вып. 26: Труды Института пробл. Материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины. Серия «Физико-химические основы технологии порошковых материалов». Редкол.: Скороход В.В. (отв. Ред.) и др. – Киев, 2017. – 250 с. – с.183-191 (*Особистий внесок здобувача: підготування суміші порошків та суспензій для лиття, спікання зразків та обговорення результатів*).

8. O.D. Vasylyev, Y.M. Brodnikovskiy, M.M. Brychevskiy, **I.O. Polishko**, S.E. Ivanchenko, and V.G. Vereshchak. From Powder to Power: Ukrainian Way // SF Journal of Material and Chemical Engineering. – 2018. – 1(1). – p. 1-12. (*Особистий внесок здобувача: обробка літературних джерел, участь у підготовці статті до друку*).

9. О.Д. Васильєв, Є.М. Бродніковський, А.С. Островерх, **I.O. Полішко**, Є.М. Островерх, Н.О. Лисуненко. Матеріалознавство для паливних комірок // Успіхи матеріалознавства. № 3 - 2021. – С3-14. (*Особистий внесок здобувача: обробка літературних джерел, участь у підготовці статті до друку*).

10. O. V'yunov, L. Kovalenko, O. Yanchevskii, **I. Polishko**, S. Ivanchenko, N.Lysunenko, D. Brodnikovskiy, V. Chedryk, I. Brodnikovska, O. Vasylyev. Structural, impedance and electron-microscopic studies of multilayer systems for low-temperature (600° C) fuel cell // Hydrog. based energy storage status Recent Dev. / Yartys V., Solonin Y., Zavaliy I. — Lviv: Prostir-M., 2021. — P. 222–228 (*Особистий внесок здобувача: підготовка порошків та виготовлення керамічних зразків, обробка отриманих результатів та участь у підготовці статті до друку*).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

11. **I.Polishko**, Y. Brodnikovskiy, D. Brodnikovskiy, M. Brychevskiy, B. Vasylyv, V. Podhurska, O. Vasylyev. The influence of pore-former content on porosity, mechanical strength and electrical conductivity of 3,5YSZ-60wt.%NiO anode // E-MRS 2016 Fall Meeting, Book of abstract/Symposium ZU, Conference 18th-21th September 2016, Warsaw, 2016. (*Особистий внесок здобувача: підготовуння суміші порошків, виготовлення зразків, аналіз отриманих експериментальних результатів*) (постер).

12. **I.Polishko**, S.Ivanchenko, N.Lysunenko, Y.Brodnikovskiy, O.Vasylyev, A.Ragulya. Comparison of tape casted SOFC based on Ukrainian 8YSZ with commercial SOFC // Materials of Reports and Performances. IX International Conference in Chemistry Kyiv-Toulouse (ICKT-9), 4th-9th June 2017, Kyiv, Ukraine, p. 81. (*Особистий внесок здобувача: обробка літературних джерел, виготовлення та дослідження властивостей керамічних зразків та КПК, обговорення результатів*) (усна доповідь англійською).

13. O. Vasylyev, Y. Brodnikovskiy, M. Brychevskiy, **I.Polishko**, S.Ivanchenko, N.Lysunenko. From Powder to power: Ukrainian Way // Materials of Reports and Performances. IX International Conference in Chemistry Kyiv-Toulouse (ICKT-9), 4th-9th June 2017, Kyiv, Ukraine, p. 80. (*Особистий внесок здобувача: Аналіз літературних даних, участь в обговоренні результатів, побудова графіків для презентації*) (усна доповідь англійською).

14. S. Ivanchenko, **I.Polishko**. Creation of suspensions and obtaining of ceramic tapes for fuel cells by tape casting method // Materials of Reports and Performances. IX International Conference in Chemistry Kyiv-Toulouse (ICKT-9), 4th-9th June 2017, Kyiv, Ukraine, p. 210. (*Особистий внесок здобувача: підготовка порошків та суспензій для виготовлення стрічок, спікання зразків та участь в обговоренні результатів*)

15. Ivanchenko S., **I.Polishko**, Baranovskiy D., Brodnikovskiy Y., Vasylyev O., Ragulya A. Creation of defect-free ceramic tapes for solid oxide fuel cell by tape casting method // Book of abstracts. International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO 2017), 23th-26th August 2017, Chernivtsi, Ukraine, p. 58. (*Особистий внесок здобувача: підготовка порошків та суспензій для виготовлення стрічок, спікання зразків та участь в обговоренні результатів*)

16. **I.Polishko**, Y. Brodnikovskiy, D. Brodnikovskiy, B. Vasylyv, V. Podhurska, O. Vasylyev. Elaboration of highly porous 3,5YSZ skeleton for SOFC anode-support application // Book of abstracts. Symposium D. D.1.2. E-MRS 2017 Fall Meeting, Conference 18th-21th September 2017, Warsaw, Poland, p. 4. (*Особистий внесок здобувача: виготовлення зразків, дослідження структури та властивостей, аналіз отриманих даних, усна доповідь на конференції*) (усна доповідь англійською).

17. **І.О.Полішко**, Іванченко С.Е., Бродніковський Д.М., Лисуненко Н.О., Бродніковський Є.М., Головкова М.Є., Коваль О.Ю., Котко А.В., Даниленко М.І., Васильєв О.Д., Рагуля А.В. Керамічна паливна комірка для літальних апаратів // Наукова звітна сесія. Цільова комплексна програма наукових досліджень «Фундаментальні аспекти відновлювано-водневої енергетики і паливно-комірчаних технологій», Київ, – 7 грудня 2017 – 29 с. (*Особистий внесок здобувача: виготовлення керамічних паливних комірок, аналіз отриманих даних*) (усна доповідь).

18. Остап О.П., Василів Б.Д., Подгурська В.Я., Пріхна Т.О., Свердун В.Б., Василів О.Д., Бродніковський Є.М., **І.О.Полішко**. Вивчення механізмів впливу робочого середовища на фізико-механічні характеристики матеріалів керамічних паливних комірок та розроблення методів їх підвищення // Наукова звітна сесія. Цільова комплексна програма наукових досліджень «Фундаментальні аспекти відновлювано-водневої енергетики і паливно-комірчаних технологій», Київ, – 7 грудня

2017 – 35 с. (*Особистий внесок здобувача*: виготовлення зразків методом стрічкового лиття, дослідження пористості зразків, участь в обговоренні результатів).

19. **Polishko I.**, Brodnikovskiy Ye., Horda R. The comparative study of 8YSZ zirconia powders and their ceramics // Abstract book, International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018). – Kyiv, – 27-30 August 2018, p. 196. (*Особистий внесок здобувача*: виготовлення керамічних зразків, дослідження структури і властивостей, побудова графіків) (постер).

20. **Polishko I.**, Horda R., Lysunencko N., Brodnikovskiy Y., Brodnikovskiy D., Timurkutluk B., Vasylyev O. Approbation of Ukrainian 8YSZ zirconia powder for SOFC manufacturing // TURK-COSE 2024: VI. International Turkic World Congress on Science and Engineering. 2024., October 7-10. Baku, Azerbaijan (*Особистий внесок здобувача*: виготовлення зразків, дослідження і властивостей, побудова графіків) (заочна участь).

АНОТАЦІЯ

Полішко І.О. Структура і властивості Ni-ZrO₂ паливного електроду керамічної паливної комірки - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – «Матеріалознавство» (13 Механічна інженерія) - Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2025.

Робота присвячена вирішенню актуальної науково-технічної задачі по вдосконаленню структури і, як результат, властивостей нікель-цирконієвого аноду керамічної паливної комірки, шляхом використання різних за складом матеріалів та методів виготовлення, з метою підвищення ефективності роботи КПК в цілому.

В роботі проведено заміну традиційної керамічної складової аноду 8YSZ на 3,5YSZ з метою забезпечення необхідної механічної міцності при збільшенні пористості. Досліджено закономірності формування структури композиційного аноду NiO–3,5YSZ до та після відновлення у водні в залежності від вихідної кількості пороутворювача та досліджено вплив пористості на міцність і електричну провідність.

Проведено дослідження впливу керамічної складової аноду, виготовленої з порошків діоксиду цирконію з різними стабілізуючими добавками (3,5YSZ та 10Sc1CeSZ), але однаковими морфологічними параметрами, на електричні властивості керамічних паливних комірок. Показано, що у випадку з традиційним електролітом 8YSZ, КПК побудована на основі аноду 3,5YSZ демонструє вищу електричну потужність ніж 10Sc1CeSZ. Причиною можуть бути процеси дифузії, пов'язані з міграцією церію під час спікання напівкомірки, а саме між анодом 10Sc1CeSZ–NiO та електролітом 8YSZ. Також, це вказує на те, що зона реакції не поширюється всередині анода 10Sc1CeSZ–NiO, і окислення палива відбувається безпосередньо на межі анод/електроліт.

Проведено порівняльне дослідження структури і властивостей керамічних зразків виготовлених з розробленого порошку 8YSZ та його комерційного аналогу виробництва Tosoh Ltd. Встановлено, що розроблений порошок є перспективним для виготовлення КПК, оскільки за однакових умов виготовлення кераміка з нього демонструє вищі значення міцності та електропровідності, у порівнянні з його аналогом.

Проведено апробацію розробленого порошку 8YSZ для виготовлення керамічних паливних комірок промисловим методом – стрічковим литтям. Відпрацьовані оптимальні склад та умови лиття суспензій для виготовлення складових КПК, режимами їх поєднання та спікання.

На основі проведених в роботі досліджень розроблено та виготовлено керамічну

паливну комірку та порівняно з її комерційним аналогом. Показано, що виготовлена КПК, за однакових умов випробування: температура: 800 °C, паливо 5%H₂-95%Ar, та кисень з повітря як окисник, демонструє на 50% вищі показники питомої потужності, в порівнянні з комерційним зразком того ж складу – анод 8YSZ-NiO, електроліт 8YSZ, катод 8YSZ-LSM.

Ключові слова: керамічна паливна комірка, анод, нікель-цирконієвий композит, Ni-YSZ, Ni-ScSZ, структурна оптимізація, механічна міцність, електрична провідність.

ANNOTATION

Polishko I.O. Structure and Properties of Ni-ZrO₂ Fuel Electrode of Solid Oxide Fuel Cell. – The qualification scientific work presented as a manuscript.

The thesis for candidate degree of technical science on specialty 05.02.01 – «Materials Science». – Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences, NAS of Ukraine, Kyiv, 2025.

The work is devoted to solving an urgent scientific and technical problem of improving the structure and, as a result, the properties of a nickel–zirconia anode for a ceramic fuel cell by using materials of different compositions and manufacturing methods, with the goal of enhancing the overall efficiency of the SOFC.

In this study, the traditional ceramic component of the anode, 8YSZ, was replaced with 3,5YSZ to ensure the required mechanical strength while increasing porosity. The regularities of structure formation of the composite anode 3,5YSZ–NiO before and after reduction in hydrogen were investigated, depending on the initial amount of pore-forming agent. The influence of porosity on strength and electrical conductivity was also examined.

The influence of the ceramic component of the anode, made of zirconium dioxide powders with different stabilizing additives (3.5YSZ and 10Sc1CeSZ), but with the same morphological parameters, on the electrical properties of solid oxide fuel cells was studied. It was shown that, in the case of a traditional 8YSZ electrolyte, the SOFC based on the 3,5YSZ anode demonstrates a higher specific power than the one with 10Sc1CeSZ. The probable reason may be diffusion processes associated with cerium migration during half-cell sintering, particularly between the 10Sc1CeSZ–NiO anode and the 8YSZ electrolyte. This also indicates that the reaction zone does not extend inside the 10Sc1CeSZ–NiO anode, and fuel oxidation occurs directly at the anode/electrolyte interface.

A comparative study of the structure and properties of ceramic samples made from the developed 8YSZ powder and its commercial analogue produced by Tosoh Ltd. was carried out. It was found that the developed powder is promising for SOFC manufacturing, since under identical fabrication conditions, ceramics based on it show higher strength and electrical conductivity values compared to its analogue.

The developed 8YSZ powder was tested for the fabrication of solid oxide fuel cells using an industrial method – tape casting. The optimal composition and casting conditions of suspensions for manufacturing SOFC components, as well as the regimes of their lamination and sintering, were determined.

Based on the research carried out, a ceramic fuel cell was developed and fabricated and compared with its commercial analogue. It was shown that the fabricated SOFC, under identical testing conditions (temperature: 800 °C, fuel: 5% H₂–95% Ar, and air oxygen as oxidant), demonstrates 50% higher specific power compared to the commercial sample of the same composition—anode 8YSZ–NiO, electrolyte 8YSZ, cathode 8YSZ–LSM.

Keywords: solid oxide fuel cell, anode, nickel-zirconia composite, Ni-YSZ, Ni-ScSZ, structural optimization, mechanical strength, electrical conductivity.